

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**



**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Νέα Νανοπορώδη Στερεά Ανόργανου-Οργανικού  
Σκελετού για Αποθήκευση και Διαχωρισμό Αερίων  
Συμπεριλαμβανομένων  $H_2$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$

**ΠΑΝΤΕΛΗΣ Α. ΞΥΔΙΑΣ**

**Υπεύθυνος Καθηγητής: Παντελής Ν. Τρικαλίτης**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015**



**UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**LABORATORY OF MATERIALS CHEMISTRY**



**Doctoral Thesis**

**New Nanoporous Solids with an Inorganic- Organic  
Skeleton for the Storage and Separation of Gases  
including H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>**

**PANTELIS A. XYDIAS**

**Thesis Supervisor: Pantelis N. Trikalitis**

**HERAKLION 2015**



## *Στην Οικογένεια μου*

Now, we put out a lot of carbon dioxide every year, over 26 billion tons. For each American, it's about 20 tons. For people in poor countries, it's less than one ton. It's an average of about five tons for everyone on the planet. And, somehow, we have to make changes that will bring that down to zero.

**Bill Gates**



**Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)**

**Παντελής Ν. Τρικαλίτης**

*Καθηγητής (Επιβλέπων), Τμ. Χημείας, Παν/μιο Κρήτης*

**Δημήτριος Γουρνής**

*Καθηγητής, Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Παν/μιο Ιωαννίνων*

**Αθανάσιος Κουτσολέλος**

*Καθηγητής, Τμ. Χημείας, Παν/μιο Κρήτης*

**Κωνσταντίνος Μήλιος**

*Επίκουρος Καθηγητής, Τμ. Χημείας, Παν/μιο Κρήτης*

**Θεόδωρος Α. Στεριώτης**

*Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος*

**Γεώργιος Φρουδάκης**

*Καθηγητής, Τμ. Χημείας, Παν/μιο Κρήτης*

**Γεωργία Χαραλαμποπούλου**

*Ερευνήτρια Α', ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος*





## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως, τον Δρ. Παντελή Τρικαλίτη, επιβλέποντα της παρούσας διατριβής, για την καθοδήγησή του στην διεκπεραίωση της έρευνας και την καθοδήγηση του στην συγγραφή της παρούσας διατριβής. Ο Δρ. Τρικαλίτης ήταν πάντα παρών να βοηθήσει και να με υποστηρίξει με τις οδηγίες του και την συμπαράστασή του. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής Δρ. Α. Κουτσολέλο και Δρ.Θ. Στεριώτη για την βοήθεια τους κατά την συγγραφή της παρούσας διατριβής.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τους παράγοντες που χρηματοδότησαν την παρούσα διατριβή. Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Γ. Φρουδάκη και τον Δρ. Ε. Κλώτζα για την συνεργασία μας και την βοήθεια στην προσομοίωση δομών. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας ΒΑΣΙΛΗΣ ΓΑΛΑΝΟΠΟΥΛΟΣ και ειδικά τις κυρίες Αλ. Σιάκουλη-Γαλανοπούλου και Αλεξάνδρα Μανουσάκη MSc για την βοήθεια τους με τις εικόνες SEM και τα φάσματα EDS. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω, τους χειριστές και το προσωπικό των εργαστηρίων που εργάζονται στο Πανεπιστήμιο και στους χώρους των οποίων διεξήχθη μέρος της παρούσας έρευνας.

Ένα ΜΕΓΑΛΟ ευχαριστώ στους συνεργάτες μου στο εργαστήριο, Δρ. Κ. Τσαγκαράκη, Δρ. Χ. Γρυπάρη, Δρ. Γ. Μπασινά, Ι. Σπανόπουλο Msc και Σ. Αγγελή MSc για την άψογη συνεργασία και το άριστο κλίμα μέσα στο εργαστήριο κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

Τέλος ένα τεράστιο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, τους γονείς μου Αντώνη και Καλλιόπη και τα αδέρφια μου Στέλιο και Στέλλα για την βοήθειά τους και την συμπαράστασή τους παρά τις αντιξοότητες, ειδικά προς το τέλος. Τέλος, να προτρέψω τα ανίψια μου Κάλλια, Αντώνη και Μαρία να ακολουθήσουν και αυτά τα όνειρα τους, όπως έκανα εγώ ως αυτό το σημείο.

Η παρούσα διαδακτορική διατριβή και έρευνα πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο υλοποίησης του έργου «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ II Πανεπιστημίου Κρήτης» του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια βίου Μάθηση 2007 – 2013» (Ε.Π.Ε.Δ.Β.Μ.) του Ε.Σ.Π.Α. (2007 – 2013), το οποίο συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους".



## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### Προσωπικά Στοιχεία:

Παντελής Α. Ξυδιάς

Ημ. Γέννησης: 02/07/1982

Email: pxioan@gmail.com

### Εκπαίδευση:

**PhD.**, Χημεία Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο Δεκέμβριος 2010- Ιούνιος 2015  
*Διδακτορική Διατριβή: Νέα Νανοπορώδη Στερεά Ανόργανου-Οργανικού Σκελετού για Αποθήκευση και Διαχωρισμό Αερίων Συμπεριλαμβανομένων  $H_2$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ .*

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός νέων υλικών με ενδιαφέρουσες προσροφητικές ιδιότητες σε αέρια ενδιαφέροντος ( $H_2$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ ) μέσω διαφορετικών μεθόδων (π.χ. Τροποποίηση των υποκαταστατών, Spillover, κ.α.).

**M.Sc.**, Βιοανόργανη Χημεία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Μάρτιος 2008- Σεπτέμβριος 2010 *Μεταπτυχιακή Διατριβή: Δεσμός Η και Κρυσταλλική Μηχανική.*

Σχεδίαση, Σύνθεση και Χαρακτηρισμός νέων Δομών μέσω Δεσμού Η. Ο δεσμός Η σχηματίζεται μεταξύ συμπλόκων  $Fe^{2+/3+}$  με κύανο υποκαταστάτες και την κατιονική μορφή άκαμπτων ετεροκυκλικών Ν ενώσεων.

**Πτυχίο:** Χημεία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Σεπτέμβριος 2000- Νοέμβριος 2007.  
Βαθμός: 6,36

### Εμπειρία:

Βοηθός Εργαστηρίου Εαρινό και Χειμερινό εξάμηνο 2011

Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μαθήματα: Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας I και II

### Ικανότητες:

Γλώσσες: Αγγλικά, Γερμανικά, Γαλλικά.

### Βραβεία και Υποτροφίες:

- Ηράκλειτος II, PhD Excellence Scholarship Program, στα πλαίσια του επιχειρησιακού προγράμματος Operational Program «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Υπουργείου Παιδείας συγχρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση.

# CURICULUM VITAE

## Personal Details:

Pantelis A. Xydias

Date of Birth: 02/07/1982

Email: pxioan@gmail.com

## Education:

**PhD.**, Material Chemistry, University of Crete Herakleion, Greece, December 2010- June 2015 *Thesis: New Nanoporous Solids with an Inorganic- Organic Skeleton for the Storage and Separation of Gases including H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>*

Research on Metal Organic Frameworks in order to develop new Materials with interesting sorption capacities on Gases of interest (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) via different methods (ex. Ligand functionalisation, Spillover, etc).

**M.Sc.**, Bioinorganic Chemistry, University of Ioannina, Ioannina, Greece, March 2008- September 2010 *Thesis: H-Bond and Crystal Engineering.*

Synthesis and Characterization of new Hydrogen Bonded Structures. The hydrogen bond is formed between complexes of Fe<sup>2+/3+</sup> with cyanide ligands and the cationic form of rigid heterocyclic N compounds.

**University Degree**, Chemistry, University of Ioannina, Ioannina, Greece, September 2000- November 2007, GDA: 6.36

## Experience:

Teaching Assistant, Spring Quarter, 2011 and Fall quarter, 2011

Department of Chemistry, University of Crete

Courses: Laboratory of Inorganic Chemistry I, Laboratory of Inorganic Chemistry II

## Spoken Languages:

English, German, French

## Awards and Honors:

- Heraclitus II, PhD Excellence Scholarship Program, implemented within the framework of the Operational Program "Education and Lifelong Learning".

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ-ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ PRESENTATIONS- PUBLICATIONS

### Δημοσιεύσεις -Publications:

[1] Kostakis G. E.; **Xydias P.**; Nordlander E.; Oskarsson A.; Plakatouras J. C.; The first structural determination of a copper (II) complex containing the ligand [1-4-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-2(3H)-yl)methyl)benzyl)-1Hbenzo[d][1,2,3]triazole]. *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 383, 327 - 331.

[2] Spanopoulos, I.; **Xydias, P.**; Malliakas, C. D.; Trikalitis, P. N., A Straight Forward Route for the Development of Metal–Organic Frameworks Functionalized with Aromatic –OH Groups: Synthesis, Characterization, and Gas (N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>) Sorption Properties. *Inorg. Chem.* 2013, 52 (2), 855-862.

[3] **Xydias, P.**; Spanopoulos, I.; Klontzas, E.; Froudakis, G. E.; Trikalitis, P. N., Drastic Enhancement of the CO<sub>2</sub> Adsorption Properties in Sulfone-Functionalized Zr- and Hf-UiO-67 MOFs with Hierarchical Mesopores. *Inorg Chem* 2014, 53 (2), 679-681.

### Παρουσιάσεις- Presentations:

[1] New Hydrogen Bonded Networks: [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> and heterocyclic N-bases, **P.A. Xydias**, E. Manos, V. Ntokorou, I.C. Plakatouras, *10<sup>th</sup> Greece Cyprus Chemistry Conference*, Herakleion, 02-04/07/09.

[2] Synthesis, Characterization and Gas-Sorption Studies of Hydroxyl Functionalized MOF's, **P. Xydias**, I. Spanopoulos, E. Neofotistou, C. Malliakas and P.N. Trikalitis, *5<sup>th</sup> Pan-Hellenic Symposium of Porous Materials* 30/06/11 — 01/07/11 Herakleion, Greece.

[3] Highly porous mixed Ligand Metal-Organic Frameworks incorporating ligands with Brønsted-Acid or Lewis Base sites, **P.A. Xydias**, I.D. Spanopoulos and P.N. Trikalitis, *3<sup>rd</sup> International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds*, 16-19/09/12, John McIntyre Conference Centre, Edinburgh.

[4] Drastic Enhancement of the CO<sub>2</sub> Adsorption Properties in Sulfone-Functionalized Zr- and Hf-UiO-67 MOFs, **P.A. Xydias**, I. Spanopoulos and P.N. Trikalitis, *6<sup>th</sup> Pan-Hellenic Symposium of Porous Materials*, 9-10/09/13, Kavala, Greece.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται την σύνθεση και μελέτη μεταλλοργανικών πλεγμάτων, γνωστών ως MOFs για ανάπτυξη εφαρμογών προσρόφησης αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, κυρίως CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η εξάντληση των ορυκτών κοιτασμάτων καυσίμων, οδηγεί την παγκόσμια έρευνα στην ανάπτυξη πράσινων εφαρμογών. Κύριος σκοπός είναι μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> που είναι ο κύριος παράγοντας που προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το CH<sub>4</sub> έχει προταθεί ως αντικαταστάτης πρώτης γραμμής για τα ορυκτά καύσιμα καθώς έχει μικρότερες εκπομπές CO<sub>2</sub>, εξαιτίας του χαμηλού ποσοστού C που περιέχεται σε αυτό. Μια δεύτερη εναλλακτική για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων είναι η χρήση του H<sub>2</sub> ως καύσιμο, δεδομένου ότι κατά την καύση του κύριο παραπροϊόν είναι το νερό. Και οι δύο εφαρμογές με την παρούσα τεχνολογία είναι εξαιρετικά ενεργοβόρες και κοστοβόρες. Παράλληλα η ανάγκη για κατακράτηση του CO<sub>2</sub>, τόσο από τα απαέρια καύσης όσο και από μίγματα του με το CH<sub>4</sub>, γίνεται αδήριτη καθώς οι ενεργειακές ανάγκες για αναπτυσσόμενες βιομηχανίες όπως η Κίνα και η Ινδία είναι ολοένα και μεγαλύτερες. Σαν λύση έχει προταθεί η χρήση των MOFs, χάρη στις μεγάλες εσωτερικές επιφάνειες αλλά και στην εύκαιρη για τροποποίηση εσωτερική επιφάνεια τους ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται.

Στο πρώτο μέρος αναπτύσσεται η σύνθεση μιας σειράς υλικών με πλειάδες Zn<sup>2+</sup> γεφυρωμένες με διτοπικούς (UoC-1a και UoC-1b) ή μικτούς διτοπικούς και τριτοπικούς υποκαταστάτες (UoC-2a και UoC-2b). Τα UoC-1a και UoC-1b είναι ισοδομικά με το IRMOF-9 και αποτελούνται από την γνωστή Zn<sub>4</sub>O SBU των IRMOFs γεφυρωμένες με -OH τροποποιημένους υποκαταστάτες. Παρουσιάζουν αύξηση στην προσρόφηση των αερίων ενδιαφέροντος και αλληλεπιδρούν πιο ισχυρά με αυτά σε σχέση με το αρχικό IRMOF-9, παρόλο που έχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια. Τα UoC-2a και UoC-2b έχουν παρόμοια δομή με το MOF-205 και στην θέση του διτοπικού χρησιμοποιούνται οι ναυθαλένο-2,6-δικαρβοξυλικό οξύ (H<sub>2</sub>ndc) και 4,8-διυδρόξυναυθαλένο-2,6-δικαρβοξυλικό οξύ (H<sub>2</sub>ndc-oh) αντίστοιχα ενώ στην θέση του τριτοπικού βρίσκεται ο 4,4',4''-s-τριαζίνη-1,3,5-τριωλτρικ-ρ-αμινοβεζοϊκό οξύ (H<sub>3</sub>tatab). Στο UoC-2b είναι από τις ελάχιστες περιπτώσεις, αν όχι η μόνη που ένα υλικό φέρει ταυτόχρονα βασικές και όξινες ιδιότητες πάνω στους υποκαταστάτες.

Στο δεύτερο μέρος αναπτύσσεται μια σειρά από Zr-MOF και Hf-MOFs, ισοδομικών με το UiO-67, υλικών με διαφορετικές τροποποιήσεις πάνω στον διτοπικό  $H_2brc$  υποκαταστάτη. Αποδεικνύεται μέσω NMR και TG ότι αυτά τα υλικά μπορούν να φέρουν ελαττώματα στην δομή τους, με την μορφή λιγότερων υποκαταστατών πάνω στην  $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(-CO_2)_{12}$  Δευτερογενής Δομική Μονάδα (ΔΔΜ), με την πλειάδα να συμπληρώνεται με συναρμοζόμενα οξικά ή υδροξυλικά ανιόντα. Η παρουσία των τροποποιήσεων πάνω στον υποκαταστάτη προκαλεί αύξηση, κατά κύριο λόγο, στην προσρόφηση του  $CO_2$  στα υλικά. Το UoC-3, τροποποιημένο με  $-SO_2$ , ομάδες προκαλεί 122% μεγαλύτερη προσρόφηση  $CO_2$  και 55% αύξηση στην Ισοθερμική θερμοότητα προσρόφησης ( $Q_{st}^o$ ) σε σχέση με το μη τροποποιημένο UiO-67. Αντίστοιχα το UoC-7, τροποποιημένο με  $-NO_2$  ομάδες, προσροφά 116% περισσότερο  $CO_2$  και έχει 32% μεγαλύτερη  $Q_{st}^o$  σε σχέση με το αρχικό υλικό. Περιγράφονται παράλληλα η προσρόφηση  $CH_4$ ,  $N_2$  και  $H_2$  και η εκλεκτικότητα  $CO_2/CH_4$  και  $CO_2/N_2$ , ορισμένων εξ αυτών.

Το τρίτο μέρος πραγματεύεται την σύνθεση MOFs με μεταλλικές πλειάδες  $Al^{3+}$  και υποκαταστάτη τον 2,2'-διπυριδινο-5,5'-δικαρβοξυλικό οξύ ( $H_2brc$ ). Πάνω στα άζωτα της διπυριδίνης συναρμόζονται  $PdCl_2$ , τα οποία στην συνέχεια ανάγονται προς παρασκευή MOFs φορτωμένων με μεταλλικό Pd. Περιγράφεται η μορφολογία υλικών με τρεις βαθμούς φόρτωσης και η ειδική επιφάνεια τους. Τα συγκεκριμένα υλικά αναμένεται να έχουν αυξημένη προσρόφηση  $H_2$  εξαιτίας του φαινομένου Spillover οπότε περιγράφονται παράλληλα και πειράματα προσρόφησης  $H_2$  υψηλής πίεσης.

Στο τέταρτο μέρος περιγράφεται η σύνθεση δύο νέων υλικών με πλειάδες  $Zr^{4+}$  και τετρατοπικούς υποκαταστάτες με τετραεδρική γεωμετρία ένταξης. Το μεν πρώτο, UoC-12, έχει τοπολογία *ith* και μετρήθηκαν οι προσροφητικές του ιδιότητες οι οποίες είναι σχετικά υψηλές για μη τροποποιημένο Zr-MOF. Το UoC-13 έχει δομή *flu* και χρησιμοποιεί τον ίδιο υποκαταστάτη τροποποιημένο με  $-SO_2$  και  $-SO_3H$  ομάδες. Περιγράφεται η δομή του υλικού και η μορφολογία του.

**Λέξεις κλειδιά:** Μεταλλοργανικά Πλέγματα, MOFs, Ενώσεις Συναρμογής, Προσρόφηση Αερίων, Διαχωρισμός Αερίων, Εκλεκτικότητα.



## ABSTRACT

This thesis investigates the synthesis and study of Metal-organic Frameworks (MOFs), for applications in gas adsorption, predominantly CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

The greenhouse effect and the subsequent depletion of natural fossil fuel, leads the research around the world towards “green applications”. Basic goal is the sequencing of CO<sub>2</sub> emissions, which is the major contributor to the greenhouse effect. Methane has been suggested as a first line alternative for fossil fuel, due to its low C content leading to fewer CO<sub>2</sub> emissions. Another alternative is the use of H<sub>2</sub> as fuel since the only byproduct during its burning is water. Both applications are economically and energetically costly. In the meantime, growing economies, like China and India, demand even more energy for their industry. As a solution to this, the use of MOFs as gas carriers has been suggested, mostly due to their high surface areas and their ability to be modified with tailor-made functionalities, depending on the application they are targeted for.

In the first part, the synthesis of a series of materials with Zn<sup>2+</sup> SBUs bridged with bitopic (UoC-1a and UoC-1b) or mixed bitopic and tritopic ligands (UoC-2a and UoC-2b). UoC-1a and UoC-1b are isostructural to IRMOF-9 and is made up of the well known Zn<sub>4</sub>O SBU of IRMOFs bridged with –OH functionalized ligands. They show an increase in the uptake of the gases we are interested for and interact better in comparison to IRMOF-9, although they have a much smaller BET surface. UoC-2a and UoC-2b have a similar structure to MOF-205. H<sub>2</sub>ndc and H<sub>2</sub>ndc-oh are used in place of the ditopic ligand where as H<sub>3</sub>tatab is used instead of H<sub>3</sub>btb. UoC-2b is one of the few instances, if not the only, that the ligands of a MOF carry acidic and basic functionalities simultaneously. Gas adsorption for UoC-2a is described.

The second part investigates the synthesis and study of a series of Zr and Hf-MOFs, isorecticular to UiO-67, which have different functionalities on the bitopic H<sub>2</sub>bpdc ligand. The ability of these materials to have defects in their lattice in the form of coordinated AcO<sup>-</sup> or OH<sup>-</sup> on the Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>(-CO<sub>2</sub>)<sub>12</sub> SBU, is proven via NMR and TG. These defects stem from the use of auxiliary (AcOH) or mineral acids (HCl) as co-reagents, which are necessary for the MOF synthesis. The presence of functionalities on the ligand causes significant

improvement in the gas sorption properties, mostly CO<sub>2</sub>. UoC-3, functionalized with –SO<sub>2</sub> groups leads to 122% increase in CO<sub>2</sub> uptake and 55% increase in  $Q_{st}^o$  compared to non functionalized UiO-67. Respectively UoC-7, functionalized with –NO<sub>2</sub> groups, adsorbs 116% more CO<sub>2</sub> and has 32% higher  $Q_{st}^o$  compared to the starting MOF. The CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> uptake is described along with CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity, in some of them.

The third part involves the synthesis of MOFs with Al<sup>3+</sup> SBUs and the H<sub>2</sub>bpydc ligand. Coordination of PdCl<sub>2</sub> and subsequent reduction using H<sub>2</sub> at elevated temperatures, afforded MOFs loaded with metallic Pd nanoparticles. Materials with three different loadings were synthesized and characterized. The morphology and the specific surface area of the materials is described. These materials show enhanced H<sub>2</sub> uptake at room temperature, which is assigned to the spillover effect.

In the fourth and last part of this thesis, the synthesis of two new materials with Zr<sup>4+</sup> SBUs and quadratopic ligands with tetrahedral geometry, are described. The first one, UoC-12, has an *ith* topology and its gas sorption properties were studied, which are relatively high compared to other non functionalized Zr-MOFs. UoC-13 has a *flu* topology and the same ligand decorated with –SO<sub>2</sub> and –SO<sub>3</sub>H groups is being used. The morphology and structure of this material is described.

**Keywords:** Metal Organic Frameworks, MOFs, Coordination Compounds, Gas Adsorption, Gas Separation, Selectivity.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</u> .....	<u>VII</u>
<u>ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ</u> .....	<u>IX</u>
<u>CURICULUM VITAE</u> .....	<u>X</u>
<u>ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ-ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ PRESENTATIONS- PUPBLICATIONS</u> .....	<u>XI</u>
<u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</u> .....	<u>XIII</u>
<u>ABSTRACT</u> .....	<u>XV</u>
<u>ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ</u> .....	<u>XIX</u>
<u>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u> .....	<u>- 1 -</u>
<b>1.1. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ</b> .....	<b>- 1 -</b>
1.1.1. ΜΑΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ .....	- 2 -
1.1.2. ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ .....	- 2 -
1.1.3. ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ .....	- 3 -
1.1.4. COFs .....	- 3 -
1.1.5. ΖΕΟΛΙΘΟΙ .....	- 5 -
<b>1.2. ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ</b> .....	<b>- 6 -</b>
1.2.1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ .....	- 6 -
1.2.2. MOF .....	- 8 -
1.2.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ .....	- 15 -
1.2.4. ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ: ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ LANGMUIR ΚΑΙ B.E.T. ....	- 17 -
1.2.5. ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....	- 21 -
1.2.6. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ .....	- 23 -
<b>1.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ CO<sub>2</sub> ΣΕ MOFs</b> .....	<b>- 27 -</b>
1.3.1. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ CO <sub>2</sub> ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ .....	- 27 -
1.3.2. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΥΔΡΟΞΥΛΑΜΙΝΩΝ .....	- 27 -
1.3.3. ΣΤΕΡΕΑ ΠΟΡΩΔΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ .....	- 28 -
1.3.4. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ CO <sub>2</sub> ΣΕ MOFs .....	- 30 -
<b>1.4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ CH<sub>4</sub> ΣΕ MOFs</b> .....	<b>- 32 -</b>
1.4.1. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ CH <sub>4</sub> ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ .....	- 32 -
1.4.2. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ CH <sub>4</sub> ΣΕ MOFs .....	- 33 -
<b>1.5. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ H<sub>2</sub> ΣΕ MOFs</b> .....	<b>- 36 -</b>
1.5.1. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ H <sub>2</sub> ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ .....	- 36 -
1.5.2. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ H <sub>2</sub> ΣΕ MOFs .....	- 37 -
<b>1.6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>- 40 -</b>

<u>2.</u>	<u>ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....</u>	<u>- 47 -</u>
<u>3.</u>	<u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</u>	<u>- 51 -</u>
<b>3.1.</b>	<b>ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΕΝΤΡΑ <math>Zn^{2+}</math> .....</b>	<b>- 51 -</b>
3.1.1.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....	- 53 -
3.1.2.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ UOC-1A,B ΚΑΙ UOC-2A,B .....	- 54 -
3.1.3.	ΔΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ UOC-1A,B ΚΑΙ UOC-2A,B.....	- 55 -
3.1.4.	ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ UOC-1A,B ΚΑΙ UOC-2A.....	- 59 -
3.1.5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	- 64 -
<b>3.2.</b>	<b>ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΔΙΤΟΠΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΕΝΤΡΑ <math>Zr^{4+}</math> .....</b>	<b>- 66 -</b>
3.2.1.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....	- 66 -
3.2.2.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	- 69 -
3.2.3.	ΔΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	- 72 -
3.2.4.	ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	- 76 -
3.2.5.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΣΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	- 79 -
3.2.6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	- 87 -
<b>3.3.</b>	<b>ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΜΑΤΙΔΙΑ <math>Pd^0</math>.....</b>	<b>- 90 -</b>
3.3.1.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ UOC-11, UOC-11 <sub>125</sub> , UOC-11 <sub>25</sub> ΚΑΙ UOC-11 <sub>15</sub> .....	- 91 -
3.3.2.	ΔΟΜΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ UOC-11, UOC-11 <sub>125</sub> , UOC-11 <sub>35</sub> ΚΑΙ UOC-11 <sub>28</sub> .....	- 93 -
3.3.3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΣΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	- 94 -
3.3.4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	- 100 -
<b>3.4.</b>	<b>ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΕΤΡΑΔΟΝΤΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΚΑΙ ΠΛΕΙΑΔΕΣ <math>Zr^{4+}</math> .....</b>	<b>- 101 -</b>
3.4.1.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....	- 103 -
3.4.2.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ UOC-12 ΚΑΙ UOC-13.....	- 105 -
3.4.3.	ΔΟΜΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ UOC-12 ΚΑΙ UOC-13.....	- 105 -
3.4.4.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ UOC-12. ....	- 110 -
3.4.5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	- 113 -
<b>3.5.</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>- 115 -</b>
<u>4.</u>	<u>ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ .....</u>	<u>- 119 -</u>
<b>4.1.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ. ....</b>	<b>- 119 -</b>
<b>4.2.</b>	<b>ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ. ....</b>	<b>- 120 -</b>
	<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</u>	<u>- 123 -</u>
<b>1.</b>	<b>ΜΕΡΟΣ 1<sup>ο</sup> .....</b>	<b>- 123 -</b>
<b>2.</b>	<b>ΜΕΡΟΣ 2<sup>ο</sup> .....</b>	<b>- 146 -</b>
<b>3.</b>	<b>ΜΕΡΟΣ 3<sup>ο</sup> .....</b>	<b>- 220 -</b>
<b>4.</b>	<b>ΜΕΡΟΣ 4<sup>ο</sup> .....</b>	<b>- 230 -</b>
<b>4.</b>	<b>ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ .....</b>	<b>- 243 -</b>

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

MCM: Mobil Crystalline Material

SBA: Santa Barbara Amorphous

COF: Covalent Organic Framework

MOF: Metal-Organic Framework

CTF: Covalent Triazine-based Framework

ZSM: Zeolite Socony Mobil

SBU: Secondary Building Unit

MBB: Molecular Building Block

HKUST: Hong Kong University of Science & Technology

MIL: Matériau d'Institute Lavoisier

UoC: University of Crete

UiO: Universitet i Oslo

H<sub>2</sub>bdc: Benzene-1,4-dicarboxylic acid (Terephthalic acid)

IRMOF: IsoReticular Metal- Organic Framework

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

GCBs: Graphitized Carbon Blacks

BET: Brunnauer, Emmet, Teller

Gt: Γκατόννοι

LTA: Linde type A

STP: Standard Temperature and Pressure

D.O.E.: Department of Energy

DMF: Διμέθυλοφορμαμίδιο

DEF: Διαιθυλοφορμαμίδιο

DMA: Διμέθυλακεταμίδιο

H<sub>2</sub>broh: 2-υδροξυδιφαινυλο-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ

UMCM: University of Michigan Crystalline Material

DUT: Technische Universität Dresden

H<sub>3</sub>btb: 4,4',4''-βενζεν-1,3,5-τριυλ-τριβενζοϊκό οξύ

H<sub>3</sub>tatab: 4,4',4''-s-τριαζίνη-1,3,5-τριυλτρικ-ρ-αμινοβενζοϊκό οξύ

H<sub>2</sub>ndc: ναυθαλένο-2,6-δικαρβοξυλικό οξύ

H<sub>2</sub>ndc-oh: 4,8-διυδροξυναυθαλένο-2,6-δικαρβοξυλικό οξύ

H<sub>2</sub>brdc: 4,4'-διφαίνυλο-δικαρβοξυλικό οξύ

H<sub>2</sub>brgdc: 2,2'-διπυριδινό-5,5'-δικαρβοξυλικό οξύ

TLC: Thin Layer Chromatography

H<sub>2</sub>bbn: 2-νιτροδιφαίνυλο-4,4'-διακροβοξυλικό οξύ

H<sub>2</sub>bbn<sub>2</sub>: 2,2'-δινιτροδιφαίνυλο-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ

TGA: ThermoGravimetric Analysis (Θερμοσταθμική Ανάλυση)

ATR-IR: Attenuated Total Reflection- InfraRed

TEM: Transmission Electron Microscopy

H<sub>4</sub>tbptc: 4',4'',4''',4''''-μέθανοτετραυλτετραδυφαίνυλο-4-καρβοξυλικό οξύ

GCMS: Gas Chromatography- Mass Spectrometry

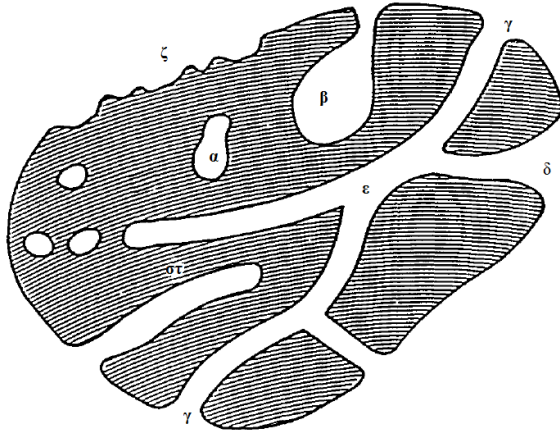
## 1. Εισαγωγή

### 1.1. Πορώδη Υλικά

Μία από τις τεχνολογίες που αναπτύσσονται με γοργούς ρυθμούς είναι η αποθήκευση αερίων ενεργειακής ή περιβαλλοντικής σημασίας όπως το CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>. Τέτοια αέρια μπορούν να αποθηκευτούν μέσω χημικής ή/ και φυσικής προσρόφησης σε πορώδη υλικά.

Με τον όρο *Πορώδη Υλικά* αναφέρονται τα υλικά που φέρουν πόρους (σπές) και τα οποία μπορούν να προσροφήσουν χημικά ή φυσικά οποιοδήποτε ρευστό. Τα υλικά αυτά χάρη στις προσροφητικές ιδιότητες τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μέσα αποθήκευσης αερίων, για διεργασίες διαχωρισμού (π.χ. CO<sub>2</sub> από τα απαέρια καύσης), κατάλυση, χορήγηση φαρμάκων,<sup>1</sup> ως χημικοί ανιχνευτές<sup>2</sup> κ.α.

Οποιοδήποτε υλικό το οποίο περιέχει κοιλότητες, κανάλια ή σχισμές μπορεί να χαρακτηριστεί ως πορώδες. Με την βοήθεια του Σχήματος 1 μπορεί να γίνει πιο διακριτή η έννοια των πόρων σε ένα υλικό σύμφωνα με την προσβασιμότητά τους σε ένα εξωτερικό ρευστό. Με αυτό στο μυαλό, μια πρώτη κατάταξη γίνεται ανάμεσα στους πόρους που είναι ανοιχτοί στο περιβάλλον του υλικού και αυτούς που είναι απομονωμένοι από το περιβάλλον όπως ο πόρος (α). Τέτοιοι πόροι επηρεάζουν μακροσκοπικές ιδιότητες όπως είναι η συνολική πυκνότητα και η θερμική αγωγιμότητα αλλά μένουν αμέτοχοι σε ιδιότητες όπως είναι η προσρόφηση αερίων. Από την άλλη μεριά πόροι οι οποίοι έχουν ένα ανοικτό κανάλι επικοινωνίας με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού, όπως είναι οι (β), (γ), (δ), (ε) και (στ), χαρακτηρίζονται ως ανοιχτοί πόροι. Κάποιοι μπορεί να είναι ανοιχτοί από το ένα άκρο μόνο, όπως οι (β) και (στ), οπότε και καλούνται τυφλοί πόροι. Άλλοι πάλι είναι ανοιχτοί και από τα δύο άκρα όπως αυτοί γύρω από το (ε). Οι πόροι μπορούν επίσης να καταταχθούν ανάλογα με το σχήμα τους: μπορεί να είναι κυλινδρικοί, όπως οι (γ) και (στ) (είτε τυφλοί (στ), είτε ανοιχτοί (γ)), με σχήμα μπουκαλιού (β), με σχήμα χωνιού (δ) ή με σχήμα σχισμής. Παρόμοια αλλά διαφορετική είναι η ύπαρξη ανομοιογένειας στην επιφάνεια του υλικού (ζ). Για να μπορέσουμε να διακρίνουμε την διαφοροποίηση αυτή, θεωρείται ότι η ανομοιογένεια στην επιφάνεια δεν αφορά σε πόρους εκτός αν φέρει σημεία όπου το βάθος ξεπερνάει το εύρος των σχισμών.<sup>3</sup>



**Σχήμα 1.** Σχηματική αναπαράσταση διατομής ενός πορώδους υλικού.

Τα πορώδη υλικά κατατάσσονται ως προς την διάμετρο του πόρου σε:<sup>4</sup>

- Μακροπορώδη ( $\delta > 500\text{\AA}$ )
- Μεσοπορώδη ( $20\text{\AA} < \delta < 500\text{\AA}$ )
- Μικροπορώδη ( $\delta < 20\text{\AA}$ )

#### 1.1.1. Μακροπορώδη Υλικά

Η παρούσα διατριβή δεν αφορά σε μακροπορώδη υλικά, παρόλα αυτά πραγματοποιείται μια μικρή αναφορά σε αυτά. Τα μακροπορώδη υλικά συναντώνται στη φύση αλλά μπορούν να συντεθούν και στο εργαστήριο. Τα περισσότερα φυσικά πετρώματα είναι μακροπορώδη. Τα τεχνητά μακροπορώδη υλικά συντίθενται μέσω διάφορων μεθόδων όπως π.χ. εγχάραξη Αλουμινίου (1D)<sup>5</sup> ή μέσω της εναπόθεσης επί εκμαγείου (3D)<sup>6</sup>. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών των υλικών είναι κάποια ήδη αερογέλης. Τέτοια υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα, φίλτρα, καταλυτικές επιφάνειες,<sup>7</sup> θερμικοί, ηχητικοί<sup>8</sup> και ηλεκτρικοί<sup>9</sup> μονωτές.

#### 1.1.2. Μεσοπορώδη Υλικά

Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι ορισμένα είδη μεσοπορώδους Πυριτίας και Αλούμινας. Αντιπροσωπευτικά υλικά μεσοπορώδους πυριτίας είναι τα MCM-41 και SBA-15. Τόσο το MCM-41 όσο και το SBA-15 αποτελούνται από υψηλής τάξης οργανωμένους

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου



εξαγωνικούς πόρους, με τους τοίχους των πόρων να αποτελούνται από άμορφο SiO<sub>2</sub>. Εμφανίζουν υψηλή επιφάνεια και χρησιμοποιούνται για καταλυτικές κυρίως διεργασίες, ρόφηση μεγαλομορίων (π.χ. φαρμακευτικών ουσιών), διαχωρισμό στην υγρή φάση, κ.α.<sup>10</sup>

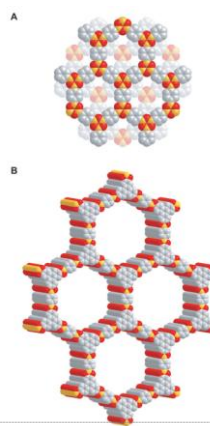
### 1.1.3. Μικροπορώδη Υλικά

Τα μικροπορώδη υλικά έχουν μέγεθος πόρων με διάμετρο μικρότερο των 20Å. Τα περισσότερα από αυτά είναι κρυσταλλικά υλικά με εξαίρεση τους ενεργούς άνθρακες. Υπάρχουν αρκετά παραδείγματα μικροπορωδών υλικών που είτε αποτελούνται από αμιγώς οργανικά μέρη, π.χ. COFs, είτε από αμιγώς ανόργανα μέρη, π.χ. Ζεόλιθοι. Μια ιδιαίτερη κατηγορία είναι τα υλικά που αποτελούνται τόσο από οργανικά όσο και από ανόργανα μέρη. Τέτοια παραδείγματα είναι τα MOFs, τα οποία αναλύονται παρακάτω. Πλεονέκτημα των υλικών αυτών είναι ότι αλλάζοντας τις συνθήκες ή τα αντιδραστήρια μπορούν να προκύψουν υλικά που ξεπερνούν τα όρια του μικροπορώδους και κατατάσσονται ως μεσοπορώδη. Έτσι υπάρχουν ζεόλιθοι, ή COFs και MOFs με διάμετρο πόρων μεγαλύτερη των 20 Å. Ακολουθεί μια ανασκόπηση των υλικών αυτών.

### 1.1.4. COFs

Τα COFs είναι μικροπορώδη κρυσταλλικά στερεά. Αποτελούνται αποκλειστικά από ελαφριά στοιχεία (C, N, O, B, H) και βασίζονται στο γεγονός ότι σχηματίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Η χρήση άκαμπτων δομικών στοιχείων μπορεί να οδηγήσει σε σύνθεση πλεγμάτων με προσβάσιμους πόρους. Τα υλικά αυτά μπορούν να τροποποιηθούν ώστε να δώσουν υλικά κατάλληλα για εφαρμογές όπως η προσρόφηση.

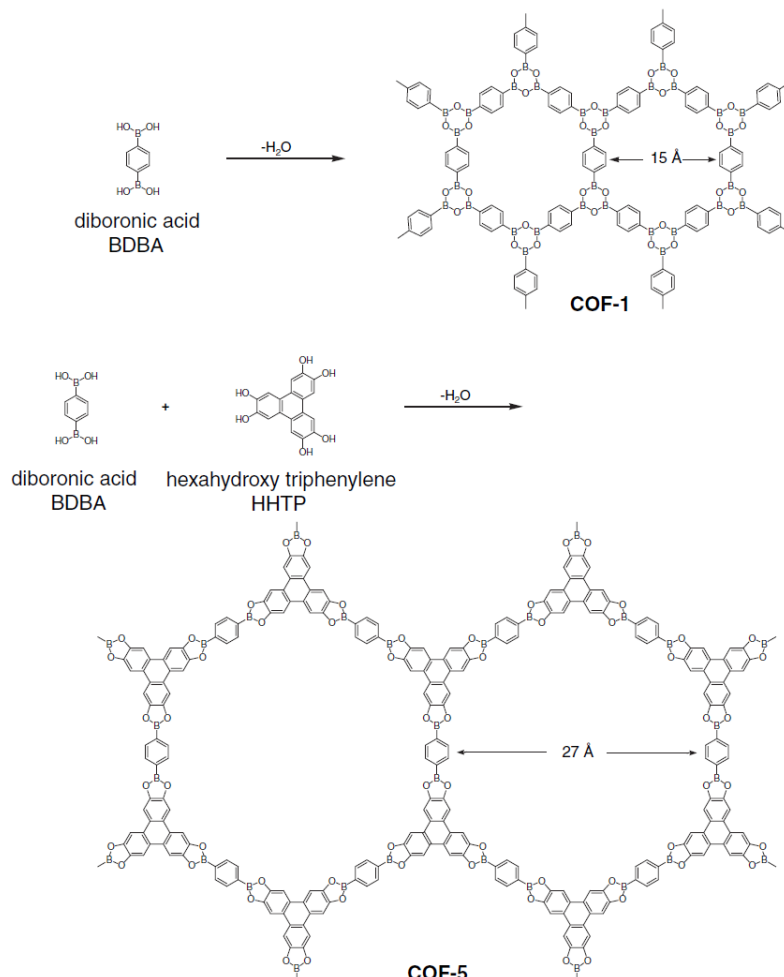
Τέτοια υλικά συνέθεσε η ομάδα του καθηγητή O.M Yaghi και τους έδωσε την ονομασία *Covalent Organic Frameworks*.<sup>11</sup> Τα πρώτα παραδείγματα είναι τα COF-1 και COF-5. Το COF-1 είναι μικροπορώδες στερεό με μια διάμετρο πόρου 15 Å προκύπτει από την αντίδραση συμπύκνωσης του διβορονικού οξέος. Αντίστοιχα το COF-5 προκύπτει από την αντίδραση συμπύκνωσης του διβορονικού οξέος με το εξυδρόξυ τριφαινυλενίου οπότε



**Σχήμα 2.** Δομικές απεικονίσεις των COF-1 (A) και COF-5 (B) κατά μήκος του c άξονα. Γκρι- C, κόκκινο- O, πορτοκαλί- B, τα H έχουν παραβλεφθεί.

Αλλαγή κωδικού πεδίου

προκύπτει υλικό με διάμετρο πόρου 27 Å, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από φύλλα τα οποία τακτοποιούνται το ένα πάνω στο άλλο σχηματίζοντας έτσι μονοδιάστατους πόρους κατά τρόπο που φαίνεται στο Σχήμα 2.



**Σχήμα 3.** Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης από τις οποίες προκύπτουν τα στερεά COF-1 και COF-5

Αργότερα με χρήση διαφορετικών βορονικών οξέων δημιουργήθηκε μια πλειάδα νέων υλικών με διαφορετικό μέγεθος και τοπολογία του πορώδους και με την δυνατότητα διαφοροποίησης της λειτουργικότητας των πλεγμάτων ώστε να χρησιμοποιηθούν για διεργασίες προσρόφησης, κατάλυσης κ.α.<sup>12</sup> Άλλες αντιδράσεις που οδήγησαν σε σύνθεση υλικών τύπου COF είναι αντιδράσεις τριμερισμού νιτριλίων προς τριαζίνες (CTF-1)<sup>13</sup> και της συμπύκνωσης ανιλίνης με βενζαλδεΐδη (COF-300).<sup>14</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

### 1.1.5. Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη αλουμινοπυριτικά ορυκτά τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως ως βιομηχανικά προσροφητικά μέσα και καταλύτες. Αποτελούνται από τετράεδρα  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  και  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , τα οποία ενώνονται μεταξύ τους μέσω των Ο με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν 3D ανοιχτές δομές. Οι δομές αυτές αφήνουν χώρο για το σχηματισμό 3D καναλιών μέσα στα οποία μπορούν να χωρέσουν μικρά οργανικά μόρια. Το αλουμινοπυριτικό πλέγμα είναι αρνητικά φορτισμένο οπότε μέσα στους πόρους υπάρχουν κατιόντα τα οποία εξισορροπούν τα φορτία. Παρόλο που τα υλικά συναντώνται στην φύση, συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν παρασκευαστεί ώστε να καλύψουν πολύ συγκεκριμένες εφαρμογές.

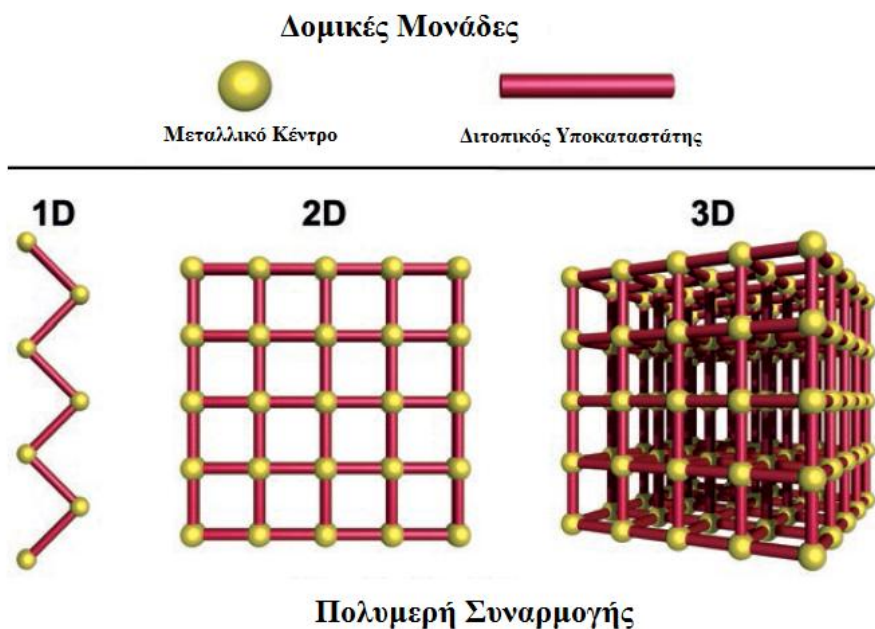
Η χρήση τους ως βιομηχανικά προσροφητικά μέσα ξεκινά το 1954. Πέρα από τους ορυκτούς ζεόλιθους συντέθηκαν και τεχνητοί ζεόλιθοι οι οποίοι έχουν διαφορετικό περιεχόμενο σε ΑΙ και άρα διαφορετική λειτουργικότητα και δομή. Αλλάζοντας το μέγεθος του πόρου αλλάζει και η δυνατότητα του υλικού να προσροφήσει διαφορετικού μεγέθους μόρια. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ζεόλιθων είναι οι Ζεόλιθοι Α και Χ, ο Μορδενίτης και το ZSM-5.

## 1.2. Μεταλλοργανικά Πλέγματα

### 1.2.1. Πολυμερή Συναρμογής

Η επιστήμη γύρω από τα MOF έχει αρχίσει να αναπτύσσεται αρκετά την τελευταία 15ετία. Έχουν περάσει σχεδόν 20 χρόνια από την πρώτη φορά που αναφέρθηκε σε επιστημονικό άρθρο ο όρος MOF (*Metal-Organic Framework*)<sup>15</sup>. Επρόκειτο για μια εργασία πάνω σε ένα πολυμερές συναρμογής με κατιόντα χαλκού γεφυρωμένα με μόρια 4,4' διπυριδίνης και τριαζίνης. Δεν ήταν η πρώτη φορά όμως που κάποιο υλικό που θα μπορούσαμε σήμερα να αποκαλέσουμε MOF εμφανίστηκε στην βιβλιογραφία.

Αλλαγή κωδικού πεδίου



**Σχήμα 4.** Σχηματική απεικόνιση των πολυμερών συναρμογής τα οποία συνδυάζουν μεταλλικά κέντρα (κόμβοι) και διτοπικούς υποκαταστάτες (σύνδεσμοι) προς σχηματισμό πολυδιάστατων υλικών

Το πρώτο ίσως πολυμερές συναρμογής μπορεί να θεωρηθεί το ονομαζόμενο σύμπλοκο του Hofmann.<sup>16</sup> Συντέθηκε από τους Hofmann και Küspert το 1897. Έχει χημικό τύπο  $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . Ο πιθανός προσβάσιμος χώρος του έμεινε άγνωστος μέχρι το 1954 οπότε οι Powell *et al* προσδιόρισαν την δομή μέσω πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X. Αποκαλύφθηκε ότι επρόκειτο για τετραγωνικό πλέγμα με ένα μόριο βενζολίου να «κάθεται» μέσα στον πόρο.<sup>17</sup> Αυτή η ανακάλυψη των Powell *et al* και η παράλληλη έρευνα

Αλλαγή κωδικού πεδίου

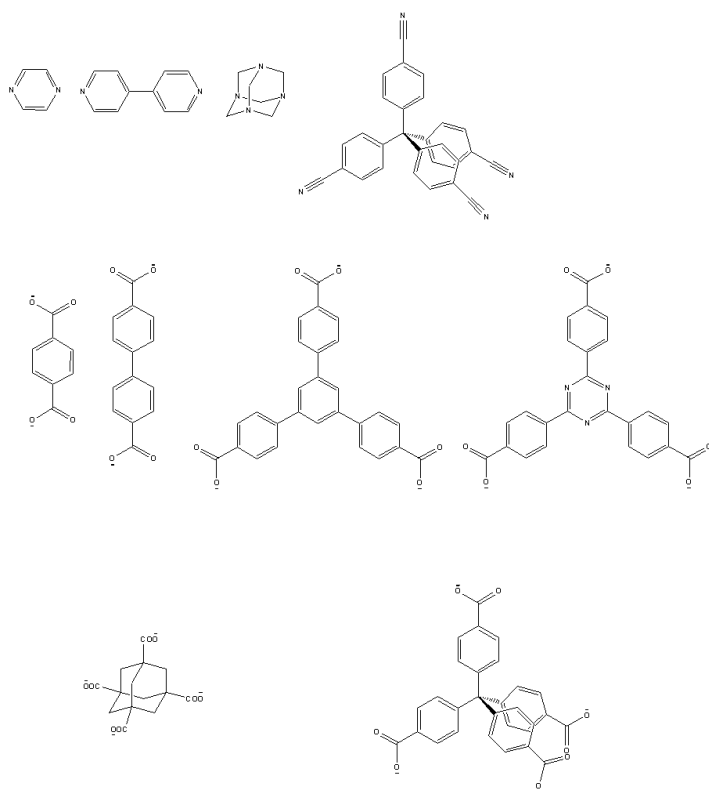
γύρω από τους Ζεόλιθους οδήγησε στην αναγέννηση του πεδίου στις δεκαετίες που ακολούθησαν.

Ήδη από την 10ετία του 60', υλικά τα οποία αποτελούνταν από μεταλλικά ιόντα τα οποία συναρμολογούνται με πολυδοντικούς υποκαταστάτες, γίνονται γνωστά με την ονομασία πολυμερή συναρμογής.<sup>18</sup> Σε αυτά τα υλικά κατιόντα μετάλλων μετάπτωσης ή των αντίστοιχων λανθανιδίων συνδέονται με πολυδοντικούς άκαμπτους συνήθως υποκαταστάτες οι οποίοι περιέχουν είτε ομάδες N δότες (π.χ. πυριδίνυλο, κύανο ομάδες), είτε ανιονικές ή/ και ουδέτερες O-δότες (π.χ. καρβόνυλο, αλκόξυ, καρβοξυλικές ομάδες).<sup>19</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

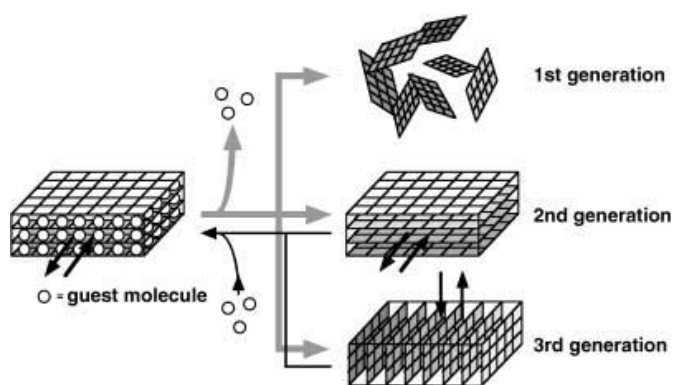
Μέσω του συνδυασμού υποκαταστατών (σύνδεσμος) και μεταλλικών κατιόντων (συνδέτης) μπορούν να προκύψουν πολυμερικά υλικά τα οποία επεκτείνονται σε 1, 2 ή και 3 διαστάσεις.



**Σχήμα 5.** Παραδείγματα ουδέτερων και ανιονικών υποκαταστατών οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την σύνθεση πολυμερών συναρμογής και MOFs τα τελευταία χρόνια.

Οι δομικές μονάδες μπορούν να έχουν αρκετές διαφορετικές τοπολογίες σύνδεσης παρέχοντας έτσι ένα απλό, «παιδικό» τύπου, εργαλείο για την ανάλυση της δομής των υλικών αυτών. Ο αριθμός των δεσμών που μπορεί να δημιουργήσει ο σύνδεσμος και η οξειδωτική κατάσταση και η φύση του μεταλλικού συνδέτη μπορούν να καθορίσουν την κατεύθυνση του υλικού. Διάφοροι υποκαταστάτες οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς σε τέτοια υλικά φαίνονται στο Σχήμα 6.

Το 1998 ο Kitagawa πρότεινε μια κατάταξη για αυτά τα υλικά. Τα κατέταξε σε 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> γενιάς. Τα υλικά 1<sup>ης</sup> γενιάς έχουν μικροπορώδη πλέγματα, τα οποία διατηρούνται παρουσία των διαλυτών από τα οποία προέρχονται και καταστρέφονται κατά



Σχήμα 6. Κατάταξη των πορώδων υλικών ως 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> γενιάς

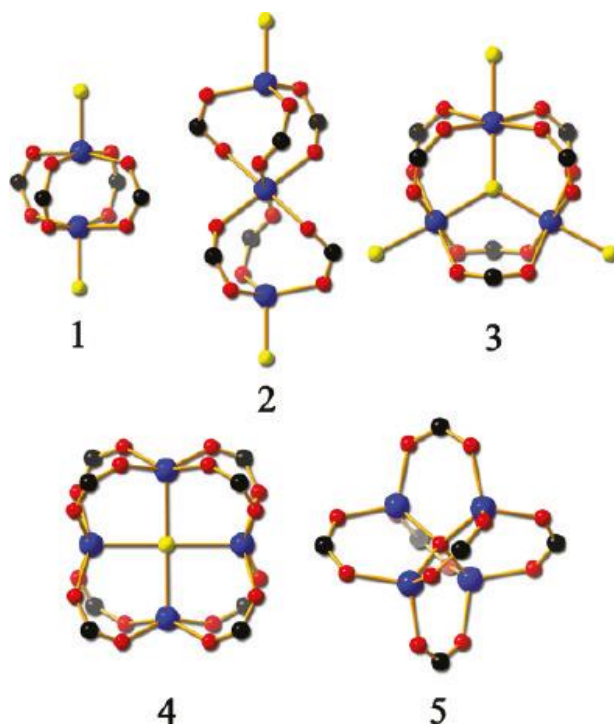
την απομάκρυνσή τους. Τα υλικά 2<sup>ης</sup> γενιάς έχουν σταθερά πλέγματα τα οποία παρουσιάζουν μόνιμο πορώδες χωρίς την παρουσία των διαλυτών μέσα στους πόρους. Τα υλικά 3<sup>ης</sup> γενιάς έχουν ελαστικά πλέγματα τα οποία ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα όπως φως, ηλεκτρικά πεδία ή περικλειόμενα μόρια και έχουν την δυνατότητα να αλλάζουν τα κανάλια και τους πόρους τους αντιστρεπτά (σχήμα 6).<sup>20</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

### 1.2.2. MOF

Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλοί όροι για να περιγράψουν αυτό που σήμερα αποκαλούμε MOF, μεταξύ άλλων οργανικά πλέγματα συναρμογής, πορώδη πολυμερή συναρμογής (PCPs), πορώδη πλέγματα συναρμογής (PCN), υβριδικά ανόργανα- οργανικά υλικά, κ.α. Πρόκειται για διαφορετικούς όρους που περιγράφουν όμως την ίδια ομάδα υλικών. Αποτελούνται από δεσμούς ένταξης μεταξύ πολυτοπικών υποκαταστατών και μεταλλικών συμπλόκων ή πλειάδων. Αυτές οι μεταλλικές πλειάδες αποκαλούνται Δευτερεύουσες Δομικές Μονάδες, ή SBU (*Secondary Building Unit*) (Σχήμα 7). Οι πρωτεύουσες δομικές μονάδες (Primary Building Block) είναι τα κατιόντα του μετάλλου και οι υποκαταστάτες τα οποία οικοδομούν την SBU. Οι μεταλλικές πλειάδες και οι

υποκαταστάτες αποτελούν τα μοριακά δομικά μέρη ή αλλιώς MBB (*Molecular Building Blocks*).

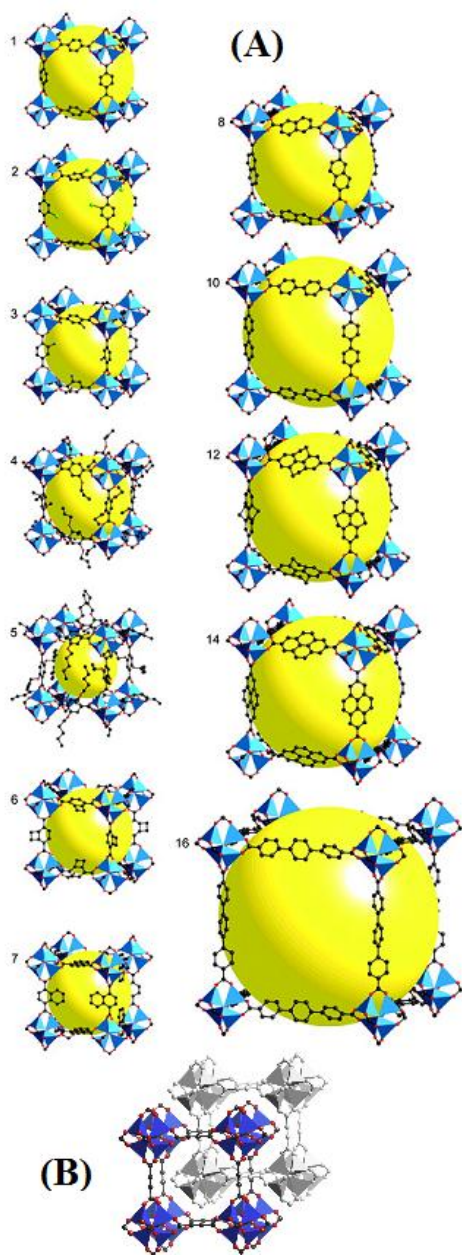


**Σχήμα 7.** Πέντε από τις συχνότερες Δευτερεύουσες Δομικές Μονάδες (SBUs). Μαύρο- C, Κόκκινο-O, Μπλε- Μεταλλικό κατιόν, Κίτρινο-Άλλα. (1) Διπυρινική τύπου ανέμης (paddlewheel), (2) τριπυρινική τύπου κλεψύδρας (hourglass), (3) τριπυρινική τύπου πρίσματος, (4) τετραπυρινική τύπου κυβοειδούς, (5) τετραπυρινική τύπου οκταέδρου.

Ο όρος που χρησιμοποίησε η ομάδα του O.M Yaghi για να περιγράψει τα υλικά αυτά είναι MOF- ακολουθούμενο από έναν αριθμό για τα διαφορετικά υλικά. Άλλες ομάδες χρησιμοποιούν ονόματα τα οποία προκύπτουν από τα αρχικόλεξα των ιδρυμάτων που ανήκουν οι ομάδες, π.χ. HKUST-n (*Hong Kong University of Science & Technology*), MIL-n (*MatériauX d'Institut Lavoisier*), UoC-n (*University of Crete*).

Τα MOF έχουν την ιδιότητα να εμφανίζουν πιθανό μόνιμο πορώδες με απομάκρυνση των περιεχόμενων διαλυτών μέσα στους πόρους.<sup>21</sup> Αντίθετα με τα υλικά τύπου Ζεόλιθου, τα οποία απαιτούν την χρήση οργανικών ή ανόργανων εκμαγείων (αμίνες, τεταρτοταγή αμμώνια, κ.α.) στην περίπτωση των MOF η τοπολογία του υλικού κατευθύνεται από την τοπολογία σύνδεσης του οργανικού υποκαταστάτη και της

Αλλαγή κωδικού πεδίου



μεταλλικής πλειάδας. Επίσης η ύπαρξη οργανικών και ανόργανων τμημάτων πάνω στο σκελετό μπορεί να τους προσδώσει υδρόφοβα και υδρόφιλα χαρακτηριστικά τα οποία μπορεί να έχουν ενδιαφέρον από άποψη προσρόφησης. Αυτή η μοναδική ιδιότητα των MOFs, να συνδυάζουν μεταβαλλόμενο πορώδες, σχετική χημική και θερμική σταθερότητα και λειτουργικότητα πάνω στον οργανικό σύνδεσμο οδήγησε τα υλικά αυτά να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως η αποθήκευση αερίων,<sup>22</sup> ο διαχωρισμός αερίων,<sup>23</sup> ή η κατάλυση<sup>24</sup> μεταξύ άλλων, εφαρμογές οι οποίες μέχρι τώρα είχαν χρησιμοποιηθεί σε υλικά όπως οι ζεόλιθοι και οι ενεργοί άνθρακες.

Σημαντική εξέλιξη πραγματοποιήθηκε στο πεδίο με την ανακάλυψη, από την ομάδα του O.M. Yaghi το 1999, του διάσημου στο πεδίο πλέον, MOF-5 (IRMOF-1) με συντακτικό τύπο  $[Zn_4O(bdc)_3]$  το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 9. Αποτελείται από ανιόντα τереφθαλικού οξέος τα οποία γεφυρώνουν τις μεταλλικές πλειάδες των Zn. Κάθε Zn συνδέεται με 4 O με μορφή τετραέδρου και συνολικά 4 τετράεδρα ψευδαργύρου σχηματίζουν την πλειάδα η

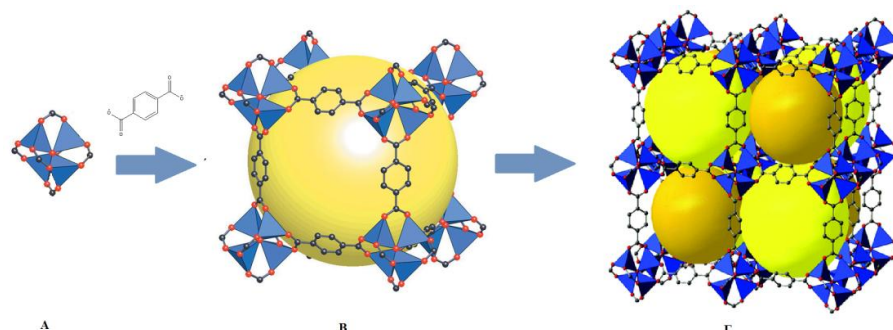
Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

**Σχήμα 8.** (A) Δομές των IR-MOF-n (n= 1-7, 8, 10,12,14,16) από τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων-X μονοκρυστάλλου. Οι δομές για τα αλληλοδιεισδυόμενων IRMOFs 9,11,13,15 δεν φαίνονται. (B) Η δομή για το IRMOF-0 όπως αυτή προέκυψε από τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X σκόνης. Χρώματα: Zn- μπλε πολυέδρα, O- κόκκινες σφαίρες, C- μαύρες σφαίρες, Br- πράσινες σφαίρες στο 2, NH<sub>2</sub>- μπλε σφαίρες στο 3. Οι μεγάλες κίτρινες σφαίρες υποδηλώνουν τις μεγαλύτερες σφαίρες van der Waals οι οποίες χωρούν μέσα στον πόρο χωρίς να αγγίζουν το πλέγμα. Όλα τα άτομα H έχουν απαληφθεί και μόνο μία θέση των μορίων σε αποδιάταξη (disordered) απεικονίζεται για λόγους ευκρίνειας.



οποία έχει σχήμα οκτάεδρου.



**Σχήμα 9.** Το MOF-5. Ο συνδυασμός του τερεφθαλικού ανιόντος με την τετραπυρινική, οκταεδρική πλειάδα Zn (A) σχηματίζει την κυβική κυψελίδα (B, περιέχει και μέρη από γειτονικές κυψελίδες). Η επέκταση κυψελίδας την τριδιάστατη δομή του υλικού(Γ). Τα Η έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας. Μαύρο- C, κόκκινο –O. Τα κατιόντα  $Zn^{2+}$  βρίσκονται στο κέντρο των μπλε τετράδρων που απαρτίζουν την πλειάδα. Οι κίτρινες σφαίρες υποδηλώνουν τις μέγιστες σφαίρες van der Waals οι οποίες εγγράφονται μέσα στον πόρο χωρίς να εφάπτονται στο σκελετό του πλέγματος.

Αργότερα εισήχθηκε η έννοια της ισοδομικής επέκτασης των πλεγμάτων με αύξηση του μήκους των υποκαταστατών. Έτσι το MOF-5 έγινε το πρώτο μιας οικογένειας υλικών μερικά από τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 8. Σε αυτά δόθηκαν οι ονομασίες IRMOF-n (0-16) όπου ουσιαστικά επρόκειτο για ένα υλικό στο οποίο αυξανόταν το πορώδες κατά τρόπο τέτοιο όπως αυξανόταν το μέγεθος του υποκαταστάτη.<sup>25</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Σημαντικό χαρακτηριστικό των MOF είναι ότι γνωρίζοντας την γεωμετρία που καταλαμβάνει η SBU, π.χ. οκταεδρική στην περίπτωση του MOF-5 και λαμβάνοντας υπόψη την γεωμετρία του υποκαταστάτη ο οποίος χρησιμοποιείται, μπορεί κανείς να προβλέψει την τοπολογία του υλικού το οποίο θα προκύψει.

Η μεγάλη πληθώρα διαθέσιμων SBU σε συνδυασμό με τον θεωρητικά άπειρο αριθμό διαθέσιμων υποκαταστατών με διαφορετικές λειτουργικότητες είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο αυτή την στιγμή υπάρχει ένας τεράστιος αριθμός διαφορετικών MOF στην βιβλιογραφία. Για παράδειγμα στο πρωτότυπο MOF-5, το τερεφθαλικό ανιόν μπορεί να τροποποιηθεί με ένα μεγάλο αριθμό λειτουργικών ομάδων, π.χ.  $-Br$ ,  $-NH_2$  (IRMOF-2, -3)<sup>25a</sup> οι οποίες προσδίδουν στο υλικό διαφορετική χημική συμπεριφορά. Με αυτό τον τρόπο δεν επιτυγχάνεται μόνο η κατευθυνόμενη σύνθεση του υλικού ως προς το πορώδες και την γεωμετρία αλλά προσδίδει στο υλικό ιδιότητες φωταύγειας,<sup>26</sup> μαγνητικές,<sup>26c</sup> εκλεκτικής

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

προσρόφησης,<sup>27</sup> καταλυτικές,<sup>28</sup> οπτικές,<sup>29</sup> κ.α. Εναλλακτικά το ίδιο MOF-5 μπορεί να συντεθεί με άλλα μέταλλα αντί του  $Zn^{2+}$ , π.χ.  $Ni^{2+}$ ,<sup>30</sup> είτε να αντικατασταθούν τα κατιόντα του  $Zn^{2+}$  μετασυνθετικά με κατιόντα άλλων μετάλλων μετάπτωσης, π.χ.  $Ti^{3+}$ ,  $V^{2+/3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , κ.α.<sup>31</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

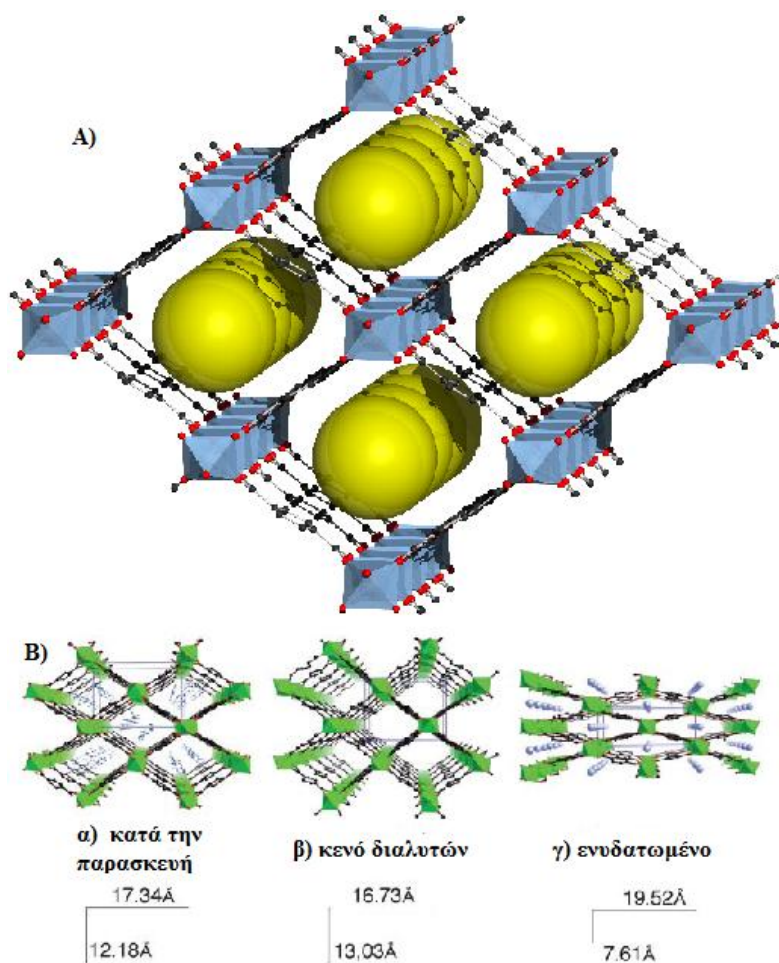
Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Από τα βασικά μειονεκτήματα του MOF-5 αλλά και άλλων που ακολούθησαν, καθώς και όλης της σειράς των IRMOF, ήταν η σχετική αστάθειά τους απέναντι στην υδρόλυση. Ο δεσμός Zn-O μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη υδρολύεται εύκολα και συνήθως τέτοια υλικά είναι αρκετά ασταθή στον αέρα και την περιεχόμενη σε αυτόν υγρασία.<sup>32</sup> Η πιθανή χημική σταθερότητα απέναντι στην υδρόλυση για ένα υλικό είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την χρήση του για την κατακράτηση του  $CO_2$  από τα απαέρια καύσης. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση για υδρόλυση του δεσμού μετάλλου οξυγόνου. Αυτοί οι παράγοντες είναι τόσο κινητικοί όσο και θερμοδυναμικοί.<sup>33</sup> Οι κινητικοί παράγοντες περιλαμβάνουν την υδροφοβικότητα του MOF,<sup>34</sup> και την στερική παρεμπόδιση του υποκαταστάτη<sup>35</sup> ή του μεταλλικού κέντρου<sup>36</sup> ώστε να πλησιάσει το νερό την μεταλλική πλειάδα και να υδρολύσει τον δεσμό μετάλλου οξυγόνου. Στους θερμοδυναμικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ισχύ του δεσμού, περιλαμβάνονται η ισχύς (σκληρότητα) του μεταλλικού κέντρου ως οξύ και του υποκαταστάτη ή του νερού ως βάση κατά Lewis και η  $pK_a$  του υποκαταστάτη.<sup>37</sup> Για την περίπτωση μετάλλων της πρώτης μεταπτώτικης σειράς, τα κατιόντα των  $Mn^{2+}$  ως  $Zn^{2+}$  είναι ενδιάμεσα ως μαλακά οξέα κατά Lewis σύμφωνα με την θεωρία του Pearson περί Σκληρών-Μαλακών Οξέων-Βάσεων (**Hard-Soft Acids-Bases**, HSAB) και οι δεσμοί με τα καρβοξυλικά των υποκαταστατών μπορούν εύκολα να υποστούν υδρόλυση.<sup>38</sup> Επίσης η θερμική σταθερότητα αυτών των υλικών είναι μικρή και συνήθως καταρρέουν σε θερμοκρασίες πάνω από 350-400 °C.

Για την αποφυγή αυτών των προβλημάτων προτάθηκε η χρήση υλικών τα οποία περιέχουν κατιόντα μετάλλου με μεγαλύτερο φορτίο π.χ.  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ , κ.α. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα παραπάνω κατιόντα είναι πιο ισχυρά (σκληρά) οξέα κατά Lewis εξαιτίας της μικρής τους ιοντικής ακτίνας σε συνδυασμό με το υψηλό τους φορτίο σύμφωνα με την θεωρία του Pearson περί Σκληρών Μαλακών Οξέων Βάσεων (**Hard Soft Acids Bases**, HSAB).<sup>38</sup> Αυτό έχει ως συνέπεια να είναι πιο ισχυροί οι δεσμοί ένταξης με υποκαταστάτες καρβοξυλικά τα οποία είναι σκληρές βάσεις και άρα πιο σταθερά τα υλικά.



**Σχήμα 10.** Α) Μέρος της δομής του MIL-53 ελεύθερο διαλυτών. Β) Οι τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις του MIL-53 α) Κατά την παρασκευή β) κενό διαλυτών μετά από θέρμανση και γ) ενυδατωμένο. Κάτω από κάθε δομή φαίνονται οι διαστάσεις του πόρου σε Å. Χρώματα: γαλάζια, πράσινα οκτάεδρα-  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , κόκκινο-O, μαύρο-C, κίτρινες σφαίρες- η μέγιστη σφαίρα van der Waals η οποία μπορεί να εγγραφεί μέσα στον πόρο χωρίς να αγγίζει το πλέγμα.

Η προσπάθεια αυτή οδήγησε σε νέα υλικά. Η αντίδραση του  $\text{H}_2\text{BDC}$  με άλατα του  $\text{Al}^{3+}$  έδωσε ένα νέο υλικό η δομή του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 10 και ονομάστηκε MIL-53.<sup>39</sup> Αποτελείται από αλυσίδες οκταέδρων  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  τα οποία ενώνονται μεταξύ τους από τα OH και οι αλυσίδες αυτές γεφυρώνονται μεταξύ τους από τα τερεφθαλικά ανιόντα. Κατά αυτό τον τρόπο σχηματίζονται μονοδιάστατα ρομβικά κανάλια. Επίσης, το υλικό είναι σταθερό σε θερμοκρασίες πάνω από  $500\text{ }^\circ\text{C}$  αλλά και απέναντι στην υγρασία. Το αρκετά

Αλλαγή κωδικού πεδίου

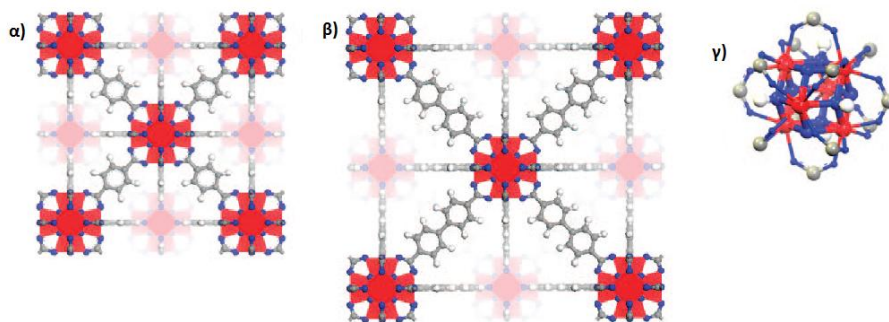
ενδιαφέρον αυτού του υλικού είναι ότι μεταβάλλει την δομή του ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται και ανάλογα την θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10B). Κατά την παρασκευή του, ελεύθερα μόρια τερεφθαλικού οξέος καταλαμβάνουν τους πόρους (Σχήμα 10B(α)). Με θέρμανση τα μόρια απομακρύνονται και ο πόρος αλλάζει διαστάσεις (Σχήμα 10B(β)). Τέλος κατά την ενυδάτωση του υλικού τα μόρια του νερού προκαλούν σμίκρυνση του πόρου (Σχήμα 10B(γ)). Το υλικό δεν αλλάζει συνδεσιμότητα ούτε καταρρέει αλλά μεταβάλλει το πορώδες του ανάλογα με τις συνθήκες κατά ένα φαινόμενο το οποίο χαρακτηρίστηκε ως «φαινόμενο αναπνοής» του υλικού.

Μια άλλη ομάδα υλικών που έχει προκαλέσει ενδιαφέρον κυρίως λόγω της μεγάλης χημικής και θερμικής σταθερότητάς τους είναι τα υλικά τύπου UiO-x δύο από τα οποία απεικονίζονται στο σχήμα 11.<sup>40</sup> Και αυτά με την σειρά τους μπορούν να συντεθούν με υποκαταστάτες με αυξανόμενο μήκος. Αποτελούνται από εξαπυρινικές πλειάδες  $Zr^{4+}$  γεφυρωμένες με διδοντικούς υποκαταστάτες όπως το τερεφθαλικό οξύ. Συντίθενται σε διαλυτοθερμικές συνθήκες, με διαλύτες με μεγάλο σημείο βρασμού, συνηθέστερα σε DMF. Το κρυσταλλικό υλικό έχει μοριακό τύπο  $Zr_6L_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4$  όπου L το ανιόν του υποκαταστάτη και αποτελείται από 6 κατιόντα Zr γεφυρωμένα από 4  $\mu_3-O$  και 4  $\mu_3-OH$  ομάδες. Η SBU ολοκληρώνεται με 12 καρβοξυλικές ομάδες από 12 διαφορετικούς υποκαταστάτες. Έχουν μεγάλη θερμική σταθερότητα, μέχρι περίπου τους 500 °C. Κατά την θέρμανση του η SBU χάνει δύο μόρια νερού και αλλάζει την δομή της χωρίς να καταρρέει. Διαθέτουν, τα περισσότερα, μεγάλη χημική σταθερότητα απέναντι στην υδρόλυση και σε αραιά διαλύματα οξέων, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι ο δεσμός Zr-O είναι ιδιαίτερα ισχυρός, χάρη στο υψηλό φορτίο του κατιόντος  $Zr^{4+}$ . Αυτό γενικά τα κάνει εύκολα στην χρήση τους σε περιβάλλον δωματίου, παρουσία αέρα. Παρόλα αυτά, έχουν αναφερθεί ασταθή υλικά της οικογένειας των UiO-x απέναντι στην υδρόλυση, μεταξύ των οποίων και το UiO-67 που περιέχει τον υποκαταστάτη  $H_2bpd$ . Οι συγγραφείς το αποδίδουν στην αστάθεια που επιφέρει η περιστροφή των δακτυλίων του υποκαταστάτη.<sup>35a, 41</sup> Επίσης έχει αναφερθεί ότι μετά από έκθεση στην υγρασία, η δομή είναι επιρρεπής σε κατάρρευση των πόρων λόγω τριχοειδών δυνάμεων μετά την ενεργοποίηση του δείγματος.<sup>41</sup> Αυτή η αστάθεια μπορεί να αποφευχθεί με αντικατάσταση του διαλύτη με έναν ο οποίος έχει μικρότερη επιφανειακή τάση. Έχει αναφερθεί, η ανάγκη χρήσης ορισμένων ανόργανων (π.χ. HCl) ή οργανικών οξέων (π.χ. βενζοϊκό οξύ ή οξικό οξύ) ως συνδιαλύτες κατά την

Αλλαγή κωδικού πεδίου

σύνθεσή τους.<sup>42</sup> Φαίνεται ότι η χρήση τους είναι απαραίτητη για την απόκτηση υψηλής κρυσταλλικότητας υλικών καθότι ειδάλλως καθιζάνει άμορφη φάση.

Αλλαγή κωδικού πεδίου



**Σχήμα 11.** α) και β) Τα MOF UiO-66 και UiO-67 αντίστοιχα. γ) Η SBU των υλικών UiO. κόκκινο: Zr, μπλε: O, γκρι: C, άσπρο: H.

### 1.2.3. Προσρόφηση Αερίων

Τα πορώδη υλικά, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, χωρίζονται, σύμφωνα με την IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη. Τα MOFs συνήθως είναι μικροπορώδη, αν και τελευταία έχουν αναφερθεί υλικά τα οποία είναι είτε μεσοπορώδη,<sup>27, 43</sup> είτε μικρο- και μεσοπορώδη,<sup>44</sup> καθώς επίσης υλικά που διαθέτουν και τα τρία είδη πόρων.<sup>45</sup> Η ύπαρξη των πόρων στα MOF τα καθιστά κατάλληλα για προσρόφηση αερίων όπως είναι τα CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, κ.α.

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Η προσρόφηση μπορεί να είναι είτε φυσική, είτε χημική. Σύμφωνα με την IUPAC οι ορισμοί είναι οι εξής:<sup>4</sup>

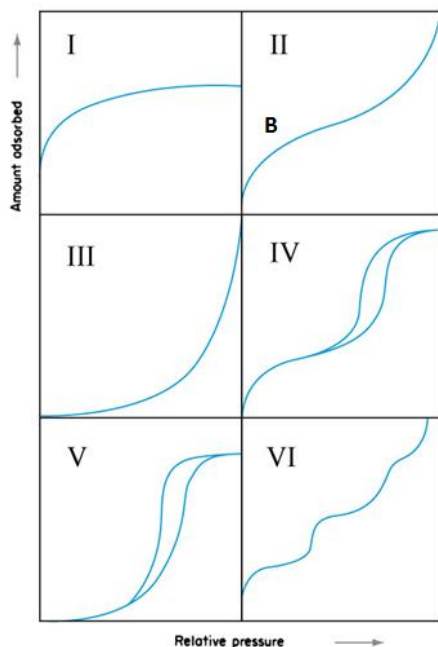
Αλλαγή κωδικού πεδίου

- Ως *προσρόφηση* ορίζεται ο εμπλουτισμός ενός ή περισσότερων συστατικών σε ένα διαφασικό στρώμα.
- Η προσρόφηση ορίζεται ως *φυσική (Φυσιορόφηση)* όταν οι δυνάμεις έλξης μεταξύ του προσροφούμενου αερίου και του προσροφητικού πορώδους μέσου είναι διαμοριακές (π.χ. τύπου Van der Waal's). Στην φυσιορόφηση η δύναμη της έλξης είναι σχετικά ασθενής και κατ' επέκταση η διεργασία μπορεί να αντιστραφεί μέσω θέρμανσης ή μείωσης της πίεσης.
- Ως χημική προσρόφηση (Χημειορόφηση) ορίζεται η προσρόφηση κατά την οποία οι δυνάμεις έλξης οι οποίες παίρνουν μέρος είναι της ίδιας τάξης με

τον χημικό δεσμό. Κατά την χημειορόφηση η ελκτική δύναμη είναι πολύ ισχυρή και κατά συνέπεια δεν μπορεί να αντιστραφεί εύκολα.

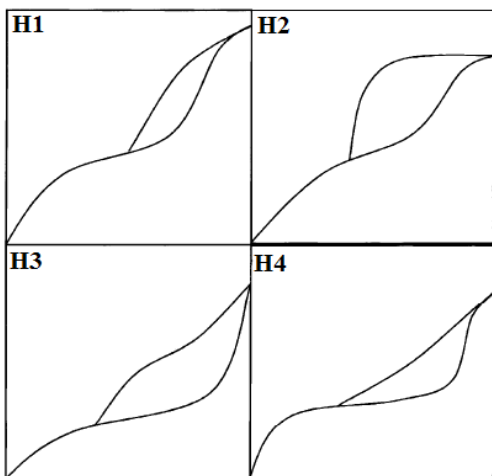
**Πίνακας 1.** Σύνοψη των βασικών διαφορών Φυσιορόφησης και Χημειορόφησης.

Φυσιορόφηση	Χημειορόφηση
Μικρή ενθαλπία προσρόφησης συνήθως της τάξης $5-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Μεγάλη ενθαλπία προσρόφησης συνήθως της τάξης $40-400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Οι δυνάμεις είναι τύπου Van der Waals	Οι δυνάμεις είναι τύπου χημικού δεσμού
Συνήθως πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία και μειώνεται καθώς αυτή αυξάνεται	Συνήθως πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία
Είναι συνήθως αντιστρεπτή	Είναι συνήθως μη αντιστρεπτή
Σχετίζεται με την ευκολία υγροποίησης του αερίου.	Η έκταση της προσρόφησης συνήθως δεν εξαρτάται από την ευκολία υγροποίησης του αερίου.
Σχηματίζει πολυστοιβάδες.	Σχηματίζει μονοστοιβάδες.
Δεν απαιτεί σημαντική ενέργεια για την ενεργοποίηση του προσροφητικού μέσου.	Απαιτεί σημαντική ενέργεια για την ενεργοποίηση του προσροφητικού μέσου



**Σχήμα 12.** Η κατάταξη των ισόθερμων προσρόφησης σύμφωνα με την IUPAC.

Στα MOFs μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η φυσιορόφηση καθώς αέρια, όπως το  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , κ.α., αλληλεπιδρούν με ασθενείς σχετικά δυνάμεις τύπου Van der Waals. Τέτοιες είναι π.χ. αλληλεπιδράσεις δίπολου- δίπολου, διπόλου- επαγόμενου διπόλου, επαγόμενου διπόλου- επαγόμενου διπόλου, κ.α.<sup>46</sup> Οι βασικές διαφορές φυσιορόφησης και χημειορόφησης συνοψίζονται στο Πίνακα 1.



**Σχήμα 13.** Κατάταξη των διαφορετικών ειδών υστέρησης σύμφωνα με την IUPAC.

κατανομή μεγέθους των πόρων. Η IUPAC έχει κατατάξει τις ισοθέμους προσρόφησης ανάλογα με την μορφή τους σε έξι κατηγορίες οι οποίες δίνουν σημαντικές πληροφορίες για το πορώδες. Η μορφή αυτών φαίνεται στο σχήμα 12.

Κατά παρόμοιο τρόπο μπορούν να καταταχθούν και οι διαφορετικές μορφές υστέρησης που μπορούν να υπάρξουν στις ισοθέμους προσρόφησης. Οι αντίστοιχοι βρόγχοι μπορούν να παρουσιάσουν ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών σχημάτων. Στο σχήμα 13 φαίνονται τέσσερις βασικοί διαφορετικοί τύποι θηλιών υστέρησης σε ισόθεμους προσρόφησης.<sup>3-4, 47</sup>

#### 1.2.4. Ειδική επιφάνεια: Ισόθερμος Langmuir και B.E.T.

Η ειδική επιφάνεια σε υλικά όπως είναι τα MOF εξάγεται από τα δεδομένα φυσιορόφησης ενός αερίου στο υλικό αυτό σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Συνήθως προτιμούνται αέριο N<sub>2</sub> στους 77K ή αέριο Ar στους 87K. Στην συνέχεια αυτά τα δεδομένα αναλύονται συνήθως π.χ με βάση θεωρίες BET και Langmuir ανάλογα με το είδος του πορώδους.

Ίσως η πιο απλή ισόθερμος η οποία θα μπορούσε να περιγράψει την προσρόφηση αερίων (ή υγρών) σε μια επιφάνεια είναι η ισόθερμος Langmuir. Η αντίστοιχη θεωρία αναπτύχθηκε το 1919 από τον Irvin Langmuir, χημικό στα εργαστήρια της General Electric, και είχε σαν αποτέλεσμα να του αποδοθεί το Nobel Χημείας το 1932 για την δουλειά του

Οι προσροφητικές ιδιότητες ενός υλικού που σχετίζονται με φυσιορόφηση μπορούν να καταγραφούν με πολλές μεθόδους. Η πιο συνηθισμένη από αυτές είναι η καταγραφή των ισόθερμων προσρόφησης. Έτσι η προσρόφηση ενός αερίου καταγράφεται σε σταθερή θερμοκρασία, σε συνάρτηση με την πίεση. Από αυτές εξάγονται, πέραν από την ποσότητα του αερίου που

προσροφάται, πληροφορίες όπως είναι η ειδική επιφάνεια, ο όγκος πόρων και η

Αλλαγή κωδικού πεδίου

πάνω στην Επιφανειακή Χημεία. Ο Langmuir έκανε κάποιες παραδοχές για την προσρόφηση μορίων πάνω σε μια επιφάνεια.<sup>48</sup>

- Η επιφάνεια που περιέχει τα σημεία προσρόφησης είναι επίπεδη χωρίς κενά (η επιφάνεια είναι ομοιογενής).
- Το προσροφούμενο ρευστό σχηματίζει μονή στοιβάδα πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου
- Το προσροφούμενο ρευστό προσροφάται σε μια αδρανή κατάσταση.
- Όλες οι θέσεις είναι ισοδύναμες.
- Κάθε θέση μπορεί να προσροφήσει ένα μόριο ρευστού.
- Δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μορίων ρευστού.



**Σχήμα 14.** Το μοντέλο προσρόφησης μορίων ρευστού στην επιφάνεια προσροφητικού μέσου κατά Langmuir.

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την κάτω σχέση:<sup>49</sup>

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq} Q_0}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Εξίσωση 1}$$

Μετατρέποντάς την στην γραμμική της μορφή η εξίσωση Langmuir γίνεται:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 K_L C_{eq}} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

όπου:

$C_{eq}$  = η συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφημένου ρευστού ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$q_{eq}$  = η ποσότητα ρευστού το οποίο προσροφάται ανά μονάδα βάρους του προσροφητή κατά την ισορροπία (g/g ή mg/g)



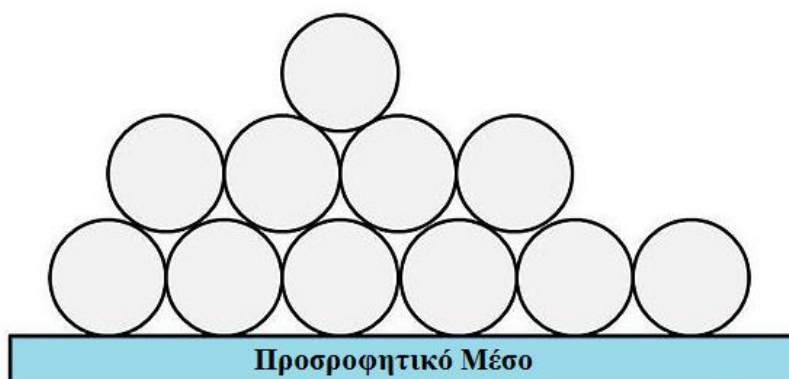
$Q_0$  = Η μέγιστη μονοστρωματική κάλυψη (mg/g)

$K_L$  = Σταθερά Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ )

Η θεωρία Langmuir εφαρμόζεται σε μικροπορώδη υλικά τα οποία έχουν ομοιόμορφες επιφάνειες στις οποίες σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα του προσροφούμενου αερίου. Τα περισσότερα MOFs παρόλο που είναι μικροπορώδη εντούτοις ανάλογα το αέριο μπορεί να σχηματίζεται πάνω από μία στοιβάδες. Επίσης πολλά υλικά μπορεί να φέρουν εκτός από μικροπόρους και μεσοπόρους ή ακόμα και μακροπόρους. Για αυτούς τους λόγους αλλά και για άλλους που θα αναφερθούν παρακάτω βρίσκει καλύτερη εφαρμογή η θεωρία BET που περιγράφεται παρακάτω.

Η θεωρία BET αναπτύχθηκε από τους *S. Brunauer, P.H. Emmet και E. Teller* το 1938.<sup>50</sup> Σε αυτή την θεωρία ξεφεύγουμε από την μονοστρωματική προσρόφηση που περιγράφηκε από την θεωρία Langmuir και τα μόρια του ρευστού σχηματίζουν επιπλέον στοιβάδες πάνω από την πρώτη. Για την εφαρμογή της θεωρίας BET κάνουμε τις παρακάτω θεωρήσεις:<sup>4</sup>

- Η επιφάνεια πάνω στην οποία θα προσροφηθεί το ρευστό είναι ομοιογενής.
- Δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων στην ίδια στοιβάδα
- Η ενθαλπία προσρόφησης είναι σταθερή και είναι ισοδύναμη με την ενθαλπία συμπύκνωσης από το δεύτερο επίπεδο και μετά.



**Σχήμα 15** Το μοντέλο προσρόφησης μορίων ρευστού στην επιφάνεια προσροφητικού μέσου κατά BET.

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Κάτω από αυτές τις προϋποθέσεις μπορούμε να εξάγουμε την εξίσωση BET:<sup>4</sup>

$$\frac{p}{N_{ads}(p-p_o)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_o} \quad \text{Εξίσωση 3}$$

όπου:

p= πίεση.

$N_{ads}$ = η ποσότητα του ρευστού η οποία προσροφάται.

$p_o$ = η τάση ατμών του προσροφημένου ρευστού σε δεδομένη θερμοκρασία.

$n_m$ = η χωρητικότητα της μονοστοιβάδας.

C= σταθερά.

Η τιμή της C σχετίζεται με το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων του υλικού με τα μόρια του ρευστού που προσροφάται. Εκφράζοντας την ισόθερμη σε ένα διάγραμμα με την μορφή  $p/N_{ads} \cdot (p_o - p)$  προς  $p/p_o$  δίνει τις τιμές για τα  $n_m$  και C από την κλίση και την αποτέμνουσα. Πρακτικά το διάγραμμα BET είναι γραμμικό μόνο σε μια περιοχή πιέσεων  $p/p_o = 0,05-0,30$ . Στα μικροπορώδη υλικά όπως είναι τα MOFs η κατάλληλη περιοχή πιέσεων είναι  $0,02-0,1$ .<sup>51</sup> Βασιζόμενοι στην χωρητικότητα της μονοστοιβάδας  $n_m$  η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται από τον τύπο:

$$a_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot \sigma \quad \text{Εξίσωση 4}$$

όπου  $N_A$  είναι η σταθερά Avogadro και  $\sigma$  είναι η επιφάνεια που καταλαμβάνει 1 μόριο προσροφούμενου ρευστού.

Η τιμή που προκύπτει για την επιφάνεια BET δεν πρέπει να θεωρείται ως απόλυτη τιμή. Στην πραγματικότητα αυτή η τιμή εξαρτάται σημαντικά από τις αλληλεπιδράσεις προσροφητικού μέσου και προσροφούμενου ρευστού και από την φύση του προσροφητικού μέσου. Ειδικά για μικροπορώδη στερεά, όπως είναι τα MOFs, τα οποία διαθέτουν ετερογενείς πόρους στην φύση τους, η δεύτερη και η τρίτη από τις παραπάνω παραδοχές δεν ισχύουν, η μεν πρώτη λόγω της φύσης τους τα MOFs δεν έχουν ομοιογενή επιφάνεια και η δεύτερη γιατί σε αέρια όπως το  $N_2$  υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους

Αλλαγή κωδικού πεδίου

αν και μικρές. Παρόλα αυτά, η επιφάνεια BET είναι ένα ενδεικτικό εργαλείο στα χέρια των επιστημόνων για να εκτιμήσουν το πορώδες των MOFs και οπότε πρέπει να θεωρείται ως φαινόμενη τιμή της επιφάνειας και όχι απόλυτη. Σε αναλύσεις της γεωμετρικής επιφάνειας σε αρκετά μικροπορώδη MOFs, φάνηκε ότι η υπολογισμένη γεωμετρική επιφάνεια είναι πάρα πολύ κοντά στην πειραματική BET επιφάνεια.<sup>51</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

### 1.2.5. Ενθαλπία προσρόφησης

Μία ακόμα σημαντική παράμετρος είναι η ενθαλπία προσρόφησης καθώς υποδεικνύει το πόσο ισχυρά αλληλεπιδρά το αέριο με την επιφάνεια του πόρου. Είναι επίσης μια ένδειξη για την εκλεκτικότητα του υλικού έναντι άλλων αερίων και την ενέργεια που απαιτείται ώστε να αποδεσμευτεί το αέριο κατά την αναγέννηση του υλικού. Ένα υλικό το οποίο δεσμεύει το συγκεκριμένο αέριο πολύ ισχυρά θα απαιτεί μεγάλη ενέργεια ώστε να το αποδεσμεύσει κατά την διαδικασία αναγέννησής του και κατά συνέπεια θα αύξανε σημαντικά το κόστος. Σε περίπτωση που έχει πολύ χαμηλή ενθαλπία προσρόφησης τότε να μην θα μπορεί να αναγεννηθεί πιο γρήγορα, η καθαρότητα του εκλουόμενου αερίου όμως θα είναι πολύ χαμηλή και ο όγκος του προσροφητικού μέσου που πρέπει να χρησιμοποιηθεί θα πρέπει είναι μεγαλύτερος εξαιτίας της χαμηλότερης πυκνότητας προσρόφησης του αερίου.

Πολλές φορές η ενθαλπία προσρόφησης εκφράζεται ως ισοστερική θερμότητα προσρόφησης ( $Q_{st}$ ) σε συνάρτηση με την ποσότητα του αερίου η οποία προσροφάται. Η  $Q_{st}$  είναι μια παράμετρος η οποία περιγράφει την μέση ενθαλπία προσρόφησης για ένα προσροφούμενο μόριο αερίου σε συγκεκριμένη κάλυψη της επιφάνειας. Συνήθως υπολογίζεται κάνοντας χρήση δύο ή περισσότερων ισόθερμων προσρόφησης του δοθέντος αερίου. Οι ισόθερμοι πρέπει να είναι σε παρόμοιο εύρος θερμοκρασιών και συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται ισόθερμοι οι οποίες έχουν ληφθεί σε θερμοκρασίες με διαφορά ως 10K.

Συνήθως οι ισόθερμοι προσαρμόζονται σε μια υψηλής τάξης πολυωνυμική εξίσωση ώστε να προκύψει μία έκφραση της πίεσης (P) σε σχέση με την ποσότητα του φέροντος αερίου το οποίο προσροφάται (N). Στην συνέχεια οι τιμές για την  $Q_{st}$  υπολογίζονται από την εξίσωση Clausius- Clapeyron<sup>52</sup> η οποία γίνεται:

Αλλαγή κωδικού πεδίου

$$(\ln P)_N = - \left( \frac{Q_{st}}{R} \right) \cdot \left( \frac{1}{T} \right) + C$$

Εξίσωση 5

όπου:

T= Θερμοκρασία

R= Η παγκόσμια σταθερά των αερίων

C= Σταθερά.

Η  $Q_{st}$  σε κάθε σημείο υπολογίζεται από την κλίση των διαγραμμάτων  $(\ln P)_N$  ως προς  $(1/T)$ .

Μία ακόμα παράμετρος η οποία είναι ενδιαφέρουσα για την προσρόφηση ενός αερίου είναι η ισοστερική θερμότητα προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη επιφάνειας και η οποία συμβολίζεται ως  $Q_{st}^0$ . Αυτή η παράμετρος είναι μια ένδειξη για την ισχύ με την οποία αλληλεπιδρά το μόριο του αερίου με την επιφάνεια του πόρου του υλικού. Η  $Q_{st}^0$  υπολογίζεται πρώτα με προσαρμογή των δεδομένων της εξαρτώμενης από την θερμοκρασία ισόθερμου σε μια έκφραση τύπου virial ή στην εξίσωση Clausius- Clapeyron. Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιούνται τα δεδομένα προσρόφησης ενός αερίου σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες τουλάχιστον συνήθως με διαφορά 10 -15 K μεταξύ τους. Στην παρούσα διατριβή υιοθετήθηκε η πρώτη μέθοδος, της προσαρμογής των δεδομένων σε μια έκφραση virial, η οποία μπορεί να γραφεί ως:

$$\ln P = \ln N + \frac{1}{T} \sum_{i=0}^m a_i N^i + \sum_{i=0}^n b_i N^i \quad \text{Εξίσωση 6}$$

όπου:

$a_i, b_i$ = συντελεστές της εξίσωσης virial

m,n= ο αριθμός των συντελεστών που απαιτούνται ώστε να προσαρμοστεί στην εξίσωση virial.

Στην συνέχεια η ισοστερική θερμότητα προσρόφησης υπολογίζεται από την έκφραση:

$$Q_{st} = -R \sum_{i=0}^m a_i N^i \quad \text{Εξίσωση 7}$$

και κατ' επέκταση σε μηδενική κάλυψη η  $Q_{st}^o$  δίνεται από την:

$$Q_{st}^o = -Ra_0$$

Εξίσωση 8

### 1.2.6. Εκλεκτικότητα

Μία από τις πλέον σημαντικές παραμέτρους που έχουν σημασία για την προσρόφηση αερίων στα MOFs είναι η εκλεκτικότητα του υλικού ενός αερίου έναντι ενός άλλου σε μίγμα (π.χ ρόφηση CO<sub>2</sub> έναντι N<sub>2</sub> ή/και CH<sub>4</sub>). Υπάρχουν δύο βασικοί μηχανισμοί οι οποίοι επηρεάζουν την εκλεκτικότητα ενός υλικού. Ο πρώτος από αυτούς είναι ο κινητικός διαχωρισμός όπου η εκλεκτικότητα του ενός αερίου έναντι του άλλου εξαρτάται από την κινητική διάμετρο των μορίων των αερίων μέσα σε υλικά με κατάλληλα σχεδιασμένο μέγεθος πόρων. Ο άλλος μηχανισμός είναι η εκλεκτικότητα μέσω προσρόφησης, όπου η βασική δύναμη η οποία κινεί το υλικό να επιλέξει να προσροφήσει το ένα υλικό έναντι του άλλου είναι η τάση που έχει η εσωτερική επιφάνεια λόγω των λειτουργικών ομάδων (π.χ. αμίνες) ή κάποιου χαρακτηριστικού (π.χ. ελεύθερα μεταλλικά κέντρα) τα οποία κοσμούν την επιφάνεια των πόρων του.

Υπάρχουν δύο τρόποι υπολογισμού της εκλεκτικότητας ενός υλικού για ένα αέριο έναντι ενός άλλου. Υπολογισμός μέσω ισοθέρμων ενός συστατικού, μέσω της θεωρίας ιδανικού προσροφημένου διαλύματος (**IAST**, *Ideal Adsorbed Solution Theory*), ή μέσω πειραμάτων προσρόφησης αερίων μιγμάτων.

Η πιο βασική μέθοδος προσδιορισμού της εκλεκτικότητας είναι ο υπολογισμός ενός συντελεστή εκλεκτικότητας ενός αερίου από ένα αέριο μίγμα χρησιμοποιώντας τις πειραματικές ισόθερμους προσρόφησης ενός συστατικού αερίου. Εδώ ο παράγοντας της εκλεκτικότητας εκφράζεται ως η γραμμομοριακή σχέση των προσροφούμενων ποσοτήτων στις αντίστοιχες μερικές πιέσεις των αερίων και εκφράζεται από την Εξίσωση 9.

$$S = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2}$$

Εξίσωση 9

όπου:

S= ο συντελεστής εκλεκτικότητας

$q_i$ = η ποσότητα που προσροφάται του συστατικού  $i$ .

$p_i$ = η μερική πίεση του συστατικού  $i$ .

Ο παράγοντας εκλεκτικότητας δεν λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν από τον «ανταγωνισμό» των μορίων των δύο αερίων για τα σημεία προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια του υλικού, δεδομένου ότι προκύπτει από ισόθερμους προσρόφησης ενός συστατικού και οπότε δεν εκπροσωπεί την ακριβή εκλεκτικότητα του υλικού. Παραμένει όμως ένα σημαντικό εργαλείο ώστε να εκτιμηθεί η εκλεκτικότητα των υλικών αυτών.

Στην πραγματικότητα είναι αρκετά δύσκολο να μετρηθεί η εκλεκτικότητα προσρόφησης από αέρια μίγματα. Παρόλα αυτά η εκλεκτικότητα μπορεί συμβατικά να εκτιμηθεί με ακρίβεια από τις ισόθερμους ενός συστατικού μίγματος μέσω της θεωρίας IAST. Σε αυτή την θεωρία οι ισόθερμοι καταγράφονται στις ίδιες θερμοκρασίες και η θεωρία IAST εφαρμόζεται ώστε να προσδιοριστεί η αναμενόμενη εκλεκτικότητα για το υλικό.

Χρησιμοποιώντας την προσαρμογή των ισόθερμων σε ένα κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο, προσδιορίζεται το μοριακό κλάσμα του κάθε αερίου στην αέρια φάση μέσω της εξίσωσης 10:<sup>53</sup>

$$\int_0^{P \cdot y_i/x_i} \frac{\text{Isotherm fit for component } i(P)}{P} dp = \int_0^{P \cdot y_j/x_j} \frac{\text{Isotherm fit for component } j(P)}{P} dp \quad \text{Εξίσωση 10}$$

όπου:

$x_{i,j}$ ,  $y_{i,j}$ = τα μοριακά κλάσματα της προσροφημένης και της συνολικής φάσης αντίστοιχα

$P$ = η συνολική πίεση

Για να προσδιοριστεί η ποσότητα που προσροφάται στο μίγμα αντίθετα με το μοριακό κλάσμα χρησιμοποιείται η εξίσωση 11:

$$\frac{1}{n_{ολ}} = \frac{x_i}{n_i^0} + \frac{x_j}{n_j^0} \quad \text{Εξίσωση 11}$$

όπου, σε δεδομένη πίεση:

$n_{\text{ολ}}$  = ο συνολικός αριθμός των mol που προσροφούνται στο μίγμα

$n_{i,j}^0$  = η ποσότητα του καθαρού συστατικού  $i$  (ή  $j$ ) που προσροφάται ανά γραμμάριο προσροφητικού μέσου.

Οι δυο βασικές παραδοχές που γίνονται στην IAST είναι ότι τα δύο συστατικά πρέπει να αναμιγνύονται πλήρως και να συμπεριφέρονται ως ιδανικό αέριο και ότι η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου είναι ομογενής. Η ακρίβεια της θεωρίας μειώνεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του συστατικού που είναι λιγότερο στο μίγμα.

Η μέθοδος που ακολουθούμε στο εργαστήριο μας έχει ήδη δημοσιευτεί και περιγράφεται πλήρως με την παρακάτω σειρά εξισώσεων.<sup>1b</sup> Πιο συγκεκριμένα, οι ισόθερμοι προσρόφησης του εκάστοτε συστατικού, περιγράφονται με προσαρμογή (fitting) των δεδομένων με την παρακάτω εξίσωση τύπου virial:

$$p = \frac{n}{K} \exp(c_1 n + c_2 n^2 + c_3 n^3 + c_4 n^4) \quad \text{Εξίσωση 12}$$

όπου  $p$  = πίεση σε Torr

$n$  = η προσροφούμενη ποσότητα σε  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

$K$  = η σταθερά Henry σε  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$

και  $c_i$  = οι σταθερές της εξίσωσης virial.

Η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης σε δεδομένη θερμοκρασία προκύπτει από την αναλυτική ολοκλήρωση της Εξίσωσης 12:

$$G(T, p) = RT \int_0^p \frac{n}{p} dp = RT \left( n + \frac{1}{2} c_1 n^2 + \frac{2}{3} c_2 n^3 + \frac{3}{4} c_3 n^4 + \frac{4}{5} c_4 n^5 \right) \quad \text{Εξίσωση 13}$$

Η ελεύθερη ενέργεια εκρόφησης είναι μια συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης  $G(T, p)$  και περιγράφει το ελάχιστο έργο (ελεύθερη ενέργεια Gibbs) που απαιτείται για την πλήρη απαέρωση της προσροφητικής επιφάνειας.

Για δυαδικό μείγμα συστατικών  $i$  και  $j$ , η εξίσωση 13 δίνει τις επί μέρους καθαρές φορτώσεις  $n_i^0$  και  $n_j^0$  στην ίδια ελεύθερη ενέργεια εκρόφησης:

$$G_i^0(n_i^0) = G_j^0(n_j^0)$$

Εξίσωση 14

Η μερική πίεση του εκάστοτε συστατικού  $i$  και  $j$  σε ιδανικό προσροφούμενο μίγμα δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$p y_i = p_i^0(n_i^0) x_i$$

Εξίσωση 15

$$p y_j = p_j^0(n_j^0) x_j$$

Εξίσωση 16

όπου  $y_i(=1-y_j)$  και  $x_i(=1-x_j)$  είναι το μοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση και την προσροφημένη φάση αντίστοιχα και  $p_i^0, p_j^0$  η πίεση του καθαρού συστατικού των  $i$  και  $j$  αντίστοιχα. Από τις Εξισώσεις 7 και 15, 16, η εκλεκτικότητα για τα προσροφούμενα αέρια  $i$  και  $j$  ( $S_{ij}$ ) και την ολική πίεση ( $p$ ) του αέριου μίγματος υπολογίζονται από τις εξισώσεις 17 και 18 αντίστοιχα.

$$S_{ij} = \frac{x_i/y_i}{x_j/y_j} = \frac{p_j^0}{p_i^0}$$

Εξίσωση 17

$$p = \sum_i^j (p_i^0 x_i)$$

Εξίσωση 18

Τέλος, ακριβής προσδιορισμός της εκλεκτικότητας μπορεί να γίνει με πειράματα προσρόφησης φυσικού μίγματος αερίων. Σε μια τυπική διάταξη το μίγμα διέρχεται από μια ταμπλέτα ή μεμβράνη που περιέχει ποσότητα του υλικού και η σύσταση του αερίου που διαφεύγει ανιχνεύεται συνήθως με αέρια χρωματογραφία ή φασματοσκοπία μάζας. Στην βιβλιογραφία έχουν εφαρμοστεί τέτοια πειράματα προσρόφησης για ένα μεγάλο αριθμό δυαδικών μιγμάτων μεταξύ των οποίων  $\text{CO}_2/\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .<sup>27</sup> Επίσης έχουν αναφερθεί και πειράματα σε τριαδικά συστήματα όπως  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ .

Αλλαγή κωδικού πεδίου

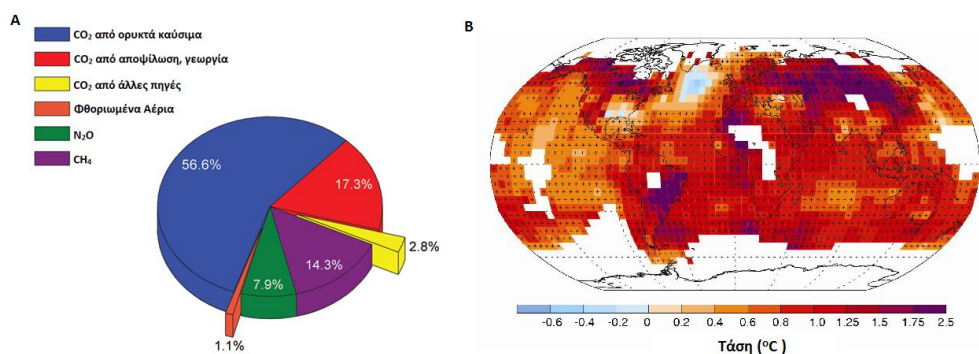


### 1.3. Προσρόφηση CO<sub>2</sub> σε MOFs

#### 1.3.1. Αποθήκευση CO<sub>2</sub> και η σημασία της

Η όλο και αυξανόμενη συγκέντρωση ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> τα τελευταία χρόνια απασχολεί τους επιστήμονες λόγω της εμπλοκής του στο φαινόμενο του Θερμοκηπίου. Υπολογίζεται ότι οι τιμές τις οποίες έχει το CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα ξεπερνάει τα 390 ppm το 2011, τιμή η οποία είναι η μεγαλύτερη που έχει δει ο πλανήτης μας τα τελευταία 400000 χρόνια.<sup>54</sup> Η κύρια πηγή ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> είναι η καύση βιομάζας και ορυκτών καυσίμων και αποτελεί περίπου τα ¾ των αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Σχήμα 15A). Οι εκπομπές CO<sub>2</sub> έχουν αυξηθεί κατά περίπου 80 % τα τελευταία χρόνια (21 Gt το 1970, 38 Gt το 2004) και οι εκπομπές αναμένεται να αυξηθούν τις επόμενες δεκαετίες λόγω των αυξανόμενων ενεργειακών αναγκών των ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων οικονομιών. Η αύξηση του περιεχόμενου CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα σε συνδυασμό με άλλα αέρια συμβάλλουν στο φαινόμενο του Θερμοκηπίου το οποίο μόνο την τελευταία 30-ετία έχει οδηγήσει σε αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης κατά περίπου 1 °C (Σχήμα 15 B) ενώ αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω κατά 1,8- 6,4 °C μέχρι το τέλος του αιώνα που διανύουμε. Ανάμεσα στις τεχνικές που προτάθηκαν ώστε να κατευναστεί το φαινόμενο, ήταν η κατακράτηση του εκπεμπόμενου CO<sub>2</sub> από τους ρύπους εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας που καταναλώνουν ορυκτά καύσιμα.

Αλλαγή κωδικού πεδίου



**Σχήμα 16.** A) Παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου εκ των οποίων περίπου το 77% αποτελείται από CO<sub>2</sub>. B) Μέση αύξηση της θερμοκρασίας της υφελίου κατά την περίοδο 1983-2012. Η τιμή προκύπτει από την διαφορά στην μέση τιμή της θερμοκρασίας τις δύο αυτές περιόδους.<sup>55</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

#### 1.3.2. Διαλύματα Υδροξυλαμινών

Οι τεχνικές για την αποθήκευση που χρησιμοποιούνται κυρίως αυτή τη στιγμή είναι η γεωλογική ταφή και η αποθήκευση σε δεξαμενές κάτω από τον πυθμένα της θάλασσας παρόλα αυτά δεν αποτελούν αποτελεσματικές τεχνικές αποθήκευσης του CO<sub>2</sub>. Για την

κατακράτηση του αερίου χρησιμοποιούνται κυρίως μεμβράνες, απορρόφηση σε διαλύματα υδροξυλαμινών και κρυογονικός διαχωρισμός.<sup>56</sup> Από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται ήδη για την κατακράτηση του CO<sub>2</sub>, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι η κατακράτησή τους με υδατικά διαλύματα υδροξυλαμινών.<sup>57</sup> Σε αυτά, οι αμινομάδες συμμετέχουν σε μια πυρηνόφιλη προσβολή του ατόμου του C στο CO<sub>2</sub> προς σχηματισμό ενός C-N δεσμού και, ανάλογα την αμίνη, καταλήγει στο σχηματισμό ενός καρβαμικού ή δικαρβονικού είδους. Η τάση που έχουν αυτές οι ενώσεις να αντιδράσουν με τα μόρια του CO<sub>2</sub> μπορεί να ρυθμιστεί αλλάζοντας την υποκατάστασή τους. Παρόλα αυτά ο δεσμός με το CO<sub>2</sub> απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας για να σπάσει και κατ' επέκταση να απελευθερωθεί το CO<sub>2</sub>. Όπως στην περίπτωση των υδροξυλαμινών ο μηχανισμός της απορρόφησης του CO<sub>2</sub> είναι στα επίπεδα της Χημειορόφησης, με την ενθαλπία απορρόφησης να είναι από -50 ως -100 kJ/mol στους 298K και σε χαμηλές φορτώσεις CO<sub>2</sub>.<sup>58</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Παρόλα αυτά τα υδατικά διαλύματα των υδροξυλαμινών έχουν πολλά μειονεκτήματα που τα αποτρέπουν να χρησιμοποιηθούν ευρέως για την κατακράτηση μεγάλων ποσοτήτων CO<sub>2</sub>. Αρχικά τα διαλύματα είναι σχετικά ασταθή ως προς την θερμότητα με αποτέλεσμα να περιορίζονται οι θερμοκρασίες ώστε να αναγεννηθούν τα υλικά κατακράτησης. Η καταστροφή των αμινών έχει σαν αποτέλεσμα με τον καιρό να μειώνεται η απόδοση του προσροφητικού μέσου, μειώνοντας τον χρόνο ζωής των διαλυμάτων. Επίσης, τα διαλύματα των αμινών είναι διαβρωτικά ως προς τα δοχεία στα οποία τα περιέχουν, παρόλο που η διάβρωση συνήθως αποτρέπεται με την προσθήκη ειδικών αντιδιαβρωτικών παραγόντων ή με την μείωση της συγκέντρωσης των διαλυμάτων σε υδροξυλαμίνη κάτω από 40 wt%. Όμως η μείωση της περιεκτικότητας σε υδροξυλαμίνη έχει σαν αποτέλεσμα να περιέχεται σε αυτά μεγαλύτερος όγκος νερού ο οποίος πρέπει να θερμανθεί ώστε να αναγεννηθεί το υλικό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους.

### 1.3.3. Στερεά Πορώδη Προσροφητικά Υλικά

Το υδατικά διαλύματα υδροξυλαμινών απαιτούν αρκετή ενέργεια ώστε να αναγεννηθούν το οποίο οφείλεται στην υψηλή θερμοχωρητικότητα του νερού ( $C_p=4.18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Το υψηλό ενεργειακό κόστος για την αναγέννηση των διαλυμάτων αυτών οδήγησε στη σκέψη να χρησιμοποιηθούν στερεά πορώδη προσροφητικά μέσα για την αποθήκευση CO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι, αναφορά στους οποίους έγινε πιο πάνω, έχουν

μελετηθεί διεξοδικά για την πιθανή χρήση τους ως προσροφητές CO<sub>2</sub>. Οι ζεόλιθοι έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα λόγω του πορώδους ανόργανου σκελετού τους. Ένα από τα ενδιαφέροντα αυτά υλικά είναι ο ζεόλιθος 13X, ο οποίος έχει μεγάλη σχετικά ειδική επιφάνεια ( $S_{A_{BET}} = 726 \text{ m}^2/\text{g}$ ) και όγκο πόρων ( $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) και φαίνεται να έχει αρκετά καλή προσρόφηση CO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία δωματίου (16,4 wt% στα 0,8 bar και 298K).<sup>59</sup> Η μεγάλη ποικιλία από διαφορετικές δομές παρέχει ένα σημαντικό πεδίο έρευνας όσο αφορά την προσρόφηση. Για παράδειγμα στο ζεόλιθο LTA, η σχέση Si/Al επηρεάζει την προσρόφηση CO<sub>2</sub> σημαντικά.<sup>60</sup> Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το φορτίο στο σκελετό του ζεόλιθου οφείλεται στα τετράεδρα Al<sub>4</sub>O και αλλάζοντας ανάλογα το Al<sup>3+</sup> στην σχέση Si/Al αλλάζει ανάλογα και η ποσότητα του προσροφούμενου CO<sub>2</sub>.

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Έχει μελετηθεί μεγάλος αριθμός ζεόλιθων για πιθανή χρήση τους ως προσροφητικά μέσα. Το μεγαλύτερο πρόβλημα το οποίο παρουσιάζουν είναι ότι πολύ γρήγορα, μετά από μερικούς κύκλους, γεμίζουν οι πόροι με νερό από τους ατμούς που υπάρχουν στα απαέρια καύσης, οπότε η χωρητικότητά, ως προς το CO<sub>2</sub>, μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.<sup>61</sup> Επίσης η υψηλή ενθαλπία προσρόφησης για το CO<sub>2</sub> οδηγεί σε σχετικά μεγάλες θερμοκρασίες εκρόφησης (περίπου 135 °C).<sup>62</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Μια άλλη ομάδα υλικών τα οποία έχουν μελετηθεί διεξοδικά για την αποθήκευση αερίου CO<sub>2</sub> είναι ο ενεργός άνθρακας. Ο ενεργός άνθρακας έχει χαμηλότερη ενθαλπία προσρόφησης σε χαμηλότερες πιέσεις σε σχέση με τους ζεόλιθους και συνεπώς μικρότερη χωρητικότητα για προσρόφηση. Παρόλα αυτά, η μεγαλύτερη ειδική επιφάνειά τους, οδηγεί σε μεγαλύτερη χωρητικότητα για προσρόφηση σε υψηλότερες πιέσεις. Αυτό είναι αρκετό για να χρησιμοποιηθούν ενεργοί άνθρακες για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου πριν την καύση του με επιλεκτική κατακράτηση του CO<sub>2</sub>. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα του ενεργού άνθρακα έναντι των ζεόλιθων, είναι ότι ο υδρόφοβος χαρακτήρας τους τα κάνει πιο σταθερά έναντι στην επίδραση του νερού που προκύπτει με την μορφή υδρατμών κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Επίσης λόγω της χαμηλότερης ενθαλπίας προσρόφησης για το CO<sub>2</sub>, ο ενεργός άνθρακας απαιτεί χαμηλότερη θερμοκρασία για να αναγεννηθεί σε σύγκριση με τους ζεόλιθους.<sup>63</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Συνδυάζοντας τις αμίνες με τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν τα στερεά πορώδη προσροφητικά μέσα μπορεί κανείς να αποκτήσει πρόσβαση σε πολλά υποσχόμενα νέα

υλικά κατάλληλα για εφαρμογές προσρόφησης CO<sub>2</sub>. Έχουν έτσι συντεθεί νέα υλικά με τροποποιημένη επιφάνεια στους πόρους με αμίνες, υδροξυλαμίνες ή αλκυλαμίνες και μελετούνται διεξοδικά.<sup>64</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

#### 1.3.4. Αποθήκευση CO<sub>2</sub> σε MOFs

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, ένα από τα μοναδικά πλεονεκτήματα των MOFs είναι η δυνατότητά τους να συντεθούν με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες στο πλέγμα τους, ειδικά επιλεγμένες για μια συγκεκριμένη χρήση. Οπότε ήταν λογικό επακόλουθο να σχεδιαστούν και να συντεθούν υλικά κατάλληλα για προσρόφηση CO<sub>2</sub>.

Οι μεγάλες χαρακτηριστικές εσωτερικές επιφάνειες των υλικών αυτών παρέχουν μια σημαντική ευκαιρία για να επιτευχθούν υψηλές χωρητικότητες CO<sub>2</sub>. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το MOF-177 το οποίο, σε πίεση 35 bar, η προσροφητική ικανότητά του ως προς το CO<sub>2</sub> φτάνει τα 320 cm<sup>3</sup>(STP)/ cm<sup>3</sup>. Η τιμή αυτή είναι 9 φορές υψηλότερη από την ποσότητα που χωράει σε χώρο χωρίς το υλικό αυτό και πολύ μεγαλύτερη από την ποσότητα η οποία μπορεί να προσροφηθεί σε συμβατικά υλικά όπως ο Ζεόλιθος 13X και το MAXSORB.<sup>65</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

**Πίνακας 2.** Τιμές Προσρόφησης CO<sub>2</sub> επιλεγμένων MOFs σε χαμηλές πιέσεις (<1.1bar) και θερμοκρασίες 293-313 K

Συνηθισμένη Ονομασία	Επιφ. BET (m <sup>2</sup> /g)	Επιφ. Langmuir (m <sup>2</sup> /g)	Χωρ/τα wt%	Qst	Πίεση (bar)	Θερ/σία (T)	Av/ρά
Mg-MOF-74	1174	1733	27,2		1	298	<sup>66</sup>
HKUST-1	1400		19,8		1	293	<sup>67</sup>
UiO-66-Me <sub>2</sub>	868		16,7		1	293	<sup>68</sup>
PCN-6	3811	4436	15,9		1	298	<sup>69</sup>
bio-MOF-11	1040		15,2		1	298	<sup>70</sup>
UiO-66-NH <sub>2</sub>	1084		15,1		1	293	<sup>68</sup>
UiO-66	1250		13,8		1	293	<sup>68</sup>
UiO-66-NO <sub>2</sub>	869		13,8		1	293	<sup>68</sup>
MOF-505	1547		12,6		1,1	298	<sup>65</sup>
NOTT-140a	2620		11,7		1	293	<sup>71</sup>
MIL-53(Al)	1300	1627	10,6		1	298	<sup>72</sup>
MOF-5, IRMOF-1	2304	2517	8,5		1	296	<sup>73</sup>
MIL-53(Cr)			8,2		1	298	<sup>74</sup>
MIL-47	600	872	8,1		1	298	<sup>66</sup>
MOF-177	5400	4690	6,5-3,6		1	298	<sup>75</sup>
bio-MOF-1	1680		5,2		1	313	<sup>76</sup>

Σε υψηλές πιέσεις, τα MOFs με μεγαλύτερη επιφάνεια έχουν πολύ καλύτερη προσρόφηση CO<sub>2</sub>, αν και ορισμένα με όχι και τόσο μεγάλες εσωτερικές επιφάνειες επίσης τα πάνε καλά, χάρη κυρίως στην τροποποίηση που έχουν πάνω στο πλέγμα τους, όπως π.χ. ελεύθερες μεταλλικές θέσεις (open metal sites). Σε χαμηλές πιέσεις (<1 bar) οι προσροφητικές ιδιότητες κατευθύνονται κυρίως από το περιβάλλον πάνω στην επιφάνεια του πόρου. Τα υλικά που παρουσιάζουν καλύτερη προσρόφηση είναι κυρίως αυτά τα οποία έχουν σημαντική τροποποίηση στην εσωτερική τους επιφάνεια. Για την κατακράτηση CO<sub>2</sub> μετά την καύση, σημαντικές παράμετροι είναι η χαμηλή πίεση των απαερίων καύσης και η χαμηλή μερική πίεση του CO<sub>2</sub> μέσα σε αυτό ( $P_{CO_2} \approx 0.15$  bar), οπότε η απόδοση ενός υλικού σε αυτές τις δύο τιμές ενδιαφέρει αρκετά. Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται η προσροφήσεις CO<sub>2</sub> για επιλεγμένα υλικά σε πίεση ως 1,1 bar και θερμοκρασίες 293-313 K.<sup>53</sup>

## 1.4. Προσρόφηση CH<sub>4</sub> σε MOFs

### 1.4.1. Αποθήκευση CH<sub>4</sub> και η σημασία της

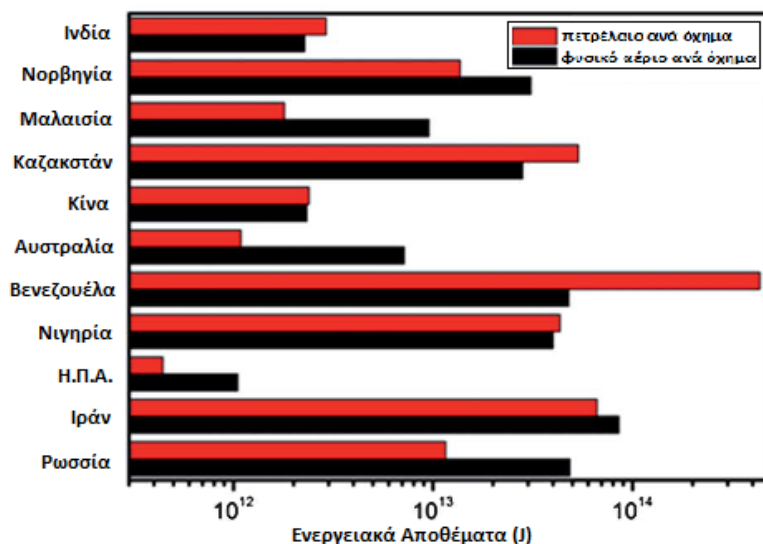
Το φυσικό αέριο, το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, θεωρείται ένα σημαντικό μεταβατικό καύσιμο από τα υπάρχοντα καύσιμα όπως το πετρέλαιο και ο άνθρακας προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Έχει υψηλή ενθαλπία ανάφλεξης ( $\Delta H_{αναρ}^{298K} = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) και υψηλότερο περιεχόμενο σε υδρογόνο, το οποίο σημαίνει ότι οι εκπομπές του σε CO<sub>2</sub> κατά την καύση είναι μικρότερες.<sup>77</sup> Αυτοί οι παράγοντες, σε συνδυασμό με τα πλούσια παγκόσμια κοιτάσματα, σημαίνει ότι υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα τα οποία προκύπτουν από την χρήση του ως καύσιμο, καθώς και από την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την εκμετάλλευσή του.

Παρόλο που το φυσικό αέριο μετατρέπεται εύκολα στην υγρή μορφή του, η καθαρή αέρια φάση έχει πολλά πλεονεκτήματα ως υποκατάστατο του αργού πετρελαίου. Ένα από τα μειονεκτήματα της χρήσης του φυσικού αερίου είναι ότι έχει χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα ( $0,04 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$  έναντι  $32,4 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$  για την βενζίνη) και χρειάζεται να αποθηκευτεί είτε σε πολύ υψηλές πιέσεις, είτε στην υγρή μορφή του, ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές, όπως π.χ. στην αυτοκίνηση.<sup>78</sup>

Το υγροποιημένο φυσικό αέριο αποτελεί μεγάλη καινοτομία σε σχέση με το αέριο υπό πίεση που είναι η κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται σήμερα για την αποθήκευσή του, περιορίζεται όμως σε εγκαταστάσεις που επιτρέπουν χωρητικά και οικονομικά την εφαρμογή μεγάλης έκτασης κρυογονικών εγκαταστάσεων.<sup>79</sup> Εναλλακτικά το συμπιεσμένο φυσικό αέριο αποτελεί απλούστερη αποθηκευτική μέθοδο και για αυτό το λόγο είναι αρκετά διαδεδομένη η χρήση του ως καύσιμο, κυρίως σε κάποιες Ασιατικές χώρες. Η πίεση η οποία χρησιμοποιείται για να γεμίσουν οι φιάλες με φυσικό αέριο είναι μέχρι 300 bar, οπότε και απαιτείται μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Επίσης αυτοκίνητα τα οποία καταναλώνουν συμπιεσμένο φυσικό αέριο καλύπτουν λιγότερα χιλιόμετρα σε σχέση με αυτά που καταναλώνουν υγρά καύσιμα.<sup>80</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου



Σχήμα 17. Σχέση πετρελαίου και φυσικού αερίου ανά όχημα σε 11 χώρες παραγωγούς.

Παρόλα αυτά, το χαμηλό κόστος, η ευκολία χρήσης του, καθώς επίσης και η «καθαρή» καύση του το κάνουν ένα αρκετά ενδιαφέρον καύσιμο για την εφαρμογή του σε μεταφορικά μέσα.

#### 1.4.2. Αποθήκευση CH<sub>4</sub> σε MOFs

Το Τμήμα Ενέργειας των Η.Π.Α. (D.O.E., *Department Of Energy*) είχε θέσει το 2000 ως ελάχιστο όριο για την χρήση ενός υλικού για προσρόφηση Μεθανίου στα 180 v/v στους 298 K και 35 bar, ενώ έχει υπολογιστεί ότι η βέλτιστη ενθαλπία προσρόφησης είναι στα 18,8 kJ·mol<sup>-1</sup>.<sup>81</sup> Το 2013 αναθεώρησε αυτό το όριο προς τα πάνω.<sup>82</sup> Θα πρέπει να έχουν 0,5g (CH<sub>4</sub>)/g (προσοροφητικού μέσου) για την σταθμική προσρόφηση και πυκνότητα ρ= 0,188 g/cm<sup>3</sup> (11,74 mmol/cc) για την ελάχιστη ογκομετρική προσρόφηση. Αυτές οι ποσότητες αντιστοιχούν στο συμπιεσμένο φυσικό αέριο στα 250 bar και 298K. Ο νέος ογκομετρικός στόχος αντιστοιχεί στα 263cc (STP)/cc ενώ μπορούν να θεωρηθούν εφικτές πιέσεις ως 100bar.

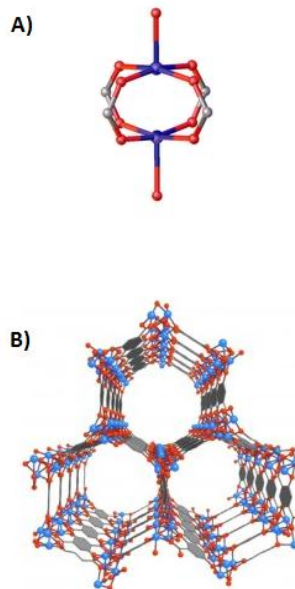
Μεγάλη βάση δίνεται στα υλικά με βάση τον άνθρακα, παρόλα αυτά, τα υλικά από ενεργό άνθρακα δεν καταφέρνουν να πιάσουν το όριο που έχει τεθεί από την DOE. Ο βασικός λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι ο ενεργός άνθρακας έχει πολύ χαμηλή Q<sub>st</sub>.<sup>83</sup> Αυτή την στιγμή τα MOF μελετούνται ως προσροφητικά μέσα για CH<sub>4</sub> και ήδη έχουν

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

δημοσιευτεί υλικά τα οποία πιάνουν και ξεπερνούν το όριο του DOE κυρίως λόγω των υψηλών ενθαλπών προσρόφησης τους.

Ένα από τα πρώτα υλικά τα οποία ξεπέρασαν το όριο των 180 v/v δημοσίευσαν οι Zhou et al με την ονομασία PCN-14 το οποίο αποτελείται από SBU σχήματος ανέμης (Σχήμα 7 και 18) γεφυρωμένες με τον δικαρθοξυλικό υποκαταστάτη.<sup>84</sup> Έχει προσρόφηση η οποία αγγίζει τα 230 v/v στους 298K. Στα χρόνια που ακολούθησαν νέα υλικά συντέθηκαν με καλύτερη προσρόφηση CH<sub>4</sub>. Οι Peng et al δημοσίευσαν μια μελέτη όπου επανεξετάζουν τις προσροφητικές ιδιότητες κάποιων MOFs σε υψηλότερες πιέσεις.<sup>85</sup> Μεταξύ των υλικών που μελετήθηκαν ήταν τα HKUST-1,<sup>86</sup> Ni-MOF-74,<sup>87</sup> UTSA-20<sup>88</sup> και PCN-14. Όλα τα υλικά με εξαίρεση το Ni-MOF-74 περιέχουν την ίδια SBU σχήματος ανέμης που περιέχεται στο PCN-14. Το Ni-MOF-74 είναι το Ni(II) ανάλογο του CPO-27 και περιέχει open metal sites πάνω στην SBU. Από τα υλικά αυτά τα Ni-MOF-74 και HKUST-1 καταφέρνουν να φτάσουν τα νέα όρια της DOE και τα UTSA-20 και PCN-14 πλησιάζουν για την ογκομετρική προσρόφηση στα 65bar αλλά δεν μπορούν να καταφέρουν να φτάσουν το σταθμικό όριο. Παρόλα αυτά ως υλικό αναφοράς μπορεί να θεωρηθεί το HKUST-1 το οποίο έχει εξαιρετικά καλές προσροφητικές ιδιότητες ως προς το μεθάνιο, είναι εμπορικά διαθέσιμο και παρασκευάζεται σχετικά εύκολα.



**Σχήμα 18.** A) Η SBU που περιλαμβάνεται στα HKUST-1, UTSA-20 και PCN-14 με το χαρακτηριστικό σχήμα ανέμης. Μπλε: Cu Κόκκινο: O, Γκρι: C. B) Μέρος της δομής του Ni-MOF-74 όπου σχηματίζονται εξαγωνικά χαρακτηριστικά εξαγωνικά κανάλια. Τις κορυφές των εξαγώνων σχηματίζουν οι SBU οι οποίες περιλαμβάνουν open metal sites. Μπλε: Ni, Κόκκινο: O



Στον Πίνακα 3 συνοψίζονται οι προσροφητικές ιδιότητες ορισμένων MOFs ως προς το μεθάνιο.

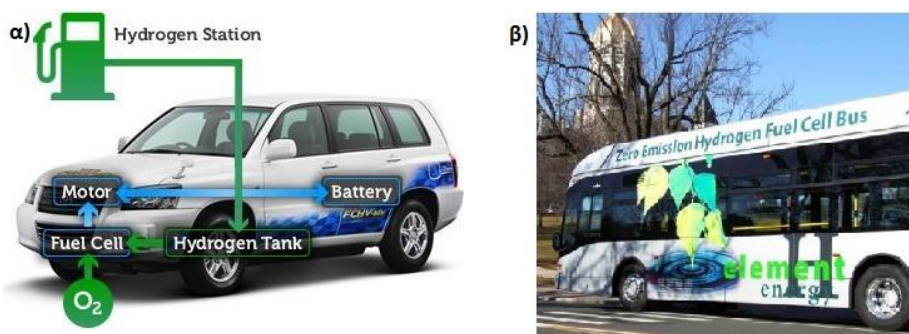
**Πίνακας 3.** Τιμές Προσρόφησης CH<sub>4</sub> επιλεγμένων MOFs σε υψηλές πιέσεις (>20 bar) και θερμοκρασίες 289-303 K.

Κοινό Όνομα	Επιφάνεια BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Επιφάνεια Langmuir (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Χωρ/τα v/v (STP) (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Q <sub>st</sub> kJ·mol <sup>-1</sup>	P (bar)	T (K)	Av/ρά
HKUST-1	1850		267	17	65	298	<sup>85</sup>
Όριο DOE 263 v/v @ 298K							
Ni-MOF-74	1350		251	21.4	65	298	<sup>85</sup>
PCN-14	2000		230	18.7	65	298	<sup>85</sup>
UTSA-20	1620		230	18.2	65	298	<sup>85</sup>
PCN-14	1753	2176	230	30	35	298	<sup>89</sup>
NOTT-107	1770		196		35	298	<sup>90</sup>
Ni-MOF-74	1240		190	20,2	35	298	<sup>87a</sup>
Όριο DOE 180 v/v @ 35 bar και 298K							
PCN-11	1931	2442	171	14,6	35	298	<sup>91</sup>
MIL-53	1144		165		35	289	<sup>92</sup>
NOTT-140	2620		162	16.6	20	293	<sup>71</sup>
HKUST-1	1502	2216	160	18.2	35	298	<sup>93</sup>
Mn-MOF-74	1102		158	19.1	35	289	<sup>87a</sup>
MOF-177	4750	5640	116	4.4	35	298	<sup>94</sup>
MOF-5	2296	3840	109	12.2	36	289	<sup>95</sup>
DUT-5	1613	2335	105		35	303	<sup>96</sup>
Ενεργοί Άνθρακες	1250- 3000		200		35	298	<sup>97</sup>
Ζεόλιθοι	260-590		87		35	298	<sup>83</sup>

## 1.5. Προσρόφηση H<sub>2</sub> σε MOFs

### 1.5.1. Αποθήκευση H<sub>2</sub> και η σημασία της

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω η προσπάθεια να εξευρεθούν νέες πηγές ενέργειας φιλικές προς το περιβάλλον έχει οδηγήσει τους οργανισμούς και τις εταιρίες να εξετάσουν την χρήση του H<sub>2</sub> ως καυσίμου σε οχήματα. Δεδομένου ότι το 71 % του πλανήτη μας καλύπτεται από νερό το οποίο είναι πλούσιο σε H<sub>2</sub> και ότι το αέριο έχει πολύ μεγάλη σταθμική ενεργειακή πυκνότητα (142 MJ·kg<sup>-1</sup>), 3 φορές μεγαλύτερο περίπου από τους υγρούς υδρογονάνθρακες (47 MJ·kg<sup>-1</sup>), καθίσταται ως μια πολλά υποσχόμενη πυγή ενέργειας. Το H<sub>2</sub> ως καύσιμο είναι φιλικό προς το περιβάλλον καθώς το μόνο προϊόν της καύσης του είναι το νερό.



**Σχήμα 19.** α) Σχηματική αναπαράσταση ενός υποθετικού αυτοκινήτου που καταναλώνει υδρογόνο. β) Ένα λεωφορείο το οποίο καταναλώνει υδρογόνο ως καύσιμο. Τέτοια λεωφορεία χρησιμοποιούνται πιλοτικά στην Γερμανία, το Ηνωμένο Βασίλειο και την Ιαπωνία.

Ένα μέσο αυτοκίνητο απαιτεί περίπου 30-35 L υγρού καυσίμου για να διανύσει μια απόσταση 500 km. Το συνολικό βάρος καυσίμου και νεπόζιτου είναι 80 kg. Ένα αυτοκίνητο το οποίο έχει κυψέλες καυσίμου θα απαιτούσε 5kg H<sub>2</sub> για να καλύψει την ίδια απόσταση. Το πρόβλημα που προκύπτει σε αυτή την περίπτωση είναι ότι σε φυσικές συνθήκες 5 kg αερίου καταλαμβάνουν χώρο περίπου 56000 L που ισοδυναμεί με ένα μπαλόνι με διάμετρο 5 m.<sup>22a, 98</sup>

Μια πρακτική λύση θα ήταν να χρησιμοποιηθεί πεπιεσμένο αέριο το οποίο αποθηκεύεται σε δεξαμενές υψηλής πίεσης. Ήδη σε κάποιες χώρες λειτουργούν αρκετά αποτελεσματικά πιλοτικά προγράμματα για χρήση τέτοιου H<sub>2</sub> σε μέσα μαζικής μεταφοράς. Το μειονέκτημα είναι ότι ακόμα και αν αυξηθεί η πίεση στα 600 bar, η πυκνότητα του πεπιεσμένου αερίου παραμένει πολύ χαμηλή και ασύμφορη για χρήση στην αυτοκίνηση. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί υγρό H<sub>2</sub>, θα

αυξανόταν η σχέση μάζας προς όγκο, η απαίτηση σε ενέργεια όμως για να υγροποιηθεί το αέριο είναι τεράστια καθιστώντας την μέθοδο αυτή οικονομικά και ενεργειακά ασύμφορη.

Στον αντίποδα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στερεά μέσα αποθήκευσης του H<sub>2</sub>. Έχει ήδη προταθεί η χρήση υδριδίων των μετάλλων μερικά από τα οποία παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη πυκνότητα από ότι στο υγρό H<sub>2</sub>. Εναλλακτικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν προσροφητικά μέσα όπως είναι τα MOFs, οι ενεργοί άνθρακες και οι ζεόλιθοι για όλους τους λόγους που έχουν περιγραφεί παραπάνω. Το Τμήμα Ενέργειας των ΗΠΑ (DOE) έχει θέσει κάποια κριτήρια για την αποθήκευση του υδρογόνου το 2003 και τα αναθεώρησε το 2006.<sup>99</sup> Σύμφωνα με αυτά στόχος είναι να αναπτυχθεί υλικό το οποίο φτάνει τα 5.5 wt% (40 g·L<sup>-1</sup>) ως το 2017 σε πιέσεις ως 100 bar για την χρήση ενός υλικού σε εφαρμογές αποθήκευσης H<sub>2</sub> στην αυτοκίνηση.

### 1.5.2. Αποθήκευση H<sub>2</sub> σε MOFs

Υπάρχουν μια σειρά ιδιοτήτων τις οποίες πρέπει να φέρουν τα υποψήφια MOFs για να χρησιμοποιηθούν ως μέσα αποθήκευσης H<sub>2</sub>. Βασικός παράγοντας και εδώ είναι η Q<sub>st</sub>. Έχουν αναφερθεί αρκετά υψηλές τιμές για την Q<sub>st</sub>, ενώ μια τιμή περίπου 10 kJ·mol<sup>-1</sup> φαίνεται αρκετά υποσχόμενη σαν βάση για περαιτέρω έρευνα. Ιδανικά απαιτούνται υψηλότερες ενθαλπίες για να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν τα MOFs για την αποθήκευση H<sub>2</sub>. Η ενθαλπία προσρόφησης για το H<sub>2</sub> αυξάνεται με διάφορους τρόπους όπως είναι η εισαγωγή open metal sites, με την ύπαρξη φαινομένου spillover και μέσω χρήσης υλικών με πολύ στενούς πόρους.

Η εισαγωγή ελεύθερων μεταλλικών κέντρων συναρμογής (open metal sites) έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να αυξήσει την προσρόφηση και για άλλα αέρια, όχι μόνο του H<sub>2</sub>. Το H<sub>2</sub> μπορεί να κάνει δεσμούς με μέταλλα σε μοριακά συστήματα όπου οι ενέργειες διάσπασης του δεσμού μετάλλου-H<sub>2</sub> μπορούν να φτάσουν ως και 80-90 kJ·mol<sup>-1</sup>.<sup>22b, 100</sup> Αυτές οι τιμές είναι πολύ υψηλές για την αποθήκευση H<sub>2</sub> γιατί η ενέργεια που θα απαιτείτο για την αναγέννηση του υλικού θα ήταν πολύ μεγάλη και ταυτόχρονα θα οδηγούσε σε μεγάλη εκπομπή ενέργειας κατά την φόρτωση του υλικού με H<sub>2</sub>. Ιδανική ενέργεια δεσμού είναι περίπου στα 20 kJ·mol<sup>-1</sup> η οποία μπορεί να προκύψει από αλληλεπιδράσεις φορτίου-induced dipole. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις υπάρχουν μεταξύ του κατιόντος Li<sup>+</sup> και του H<sub>2</sub> η οποία έχει μετρηθεί και είναι περίπου στα 27 kJ·mol<sup>-1</sup>.<sup>101</sup> Παρόλα αυτά κατά την εφαρμογή του Li<sup>+</sup> σε επιφάνειες υλικών το φορτίο του εξουδετερώνεται με αποτέλεσμα να μειώνονται οι αλληλεπιδράσεις με το αέριο και κατά συνέπεια να μειώνεται η ενθαλπία

προσρόφησης του  $H_2$ .<sup>102</sup> Όντως σε τέτοια συστήματα η μεγαλύτερη ενθαλπία που έχει μετρηθεί είναι περίπου  $7,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Εναλλακτικά open metal sites, όπως αυτά περιγράφηκαν στην περίπτωση του  $CH_4$  και του  $CO_2$ , μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση της αλληλεπίδρασης του  $H_2$  και κατά συνέπεια της προσρόφησης στο υλικό.<sup>22a</sup> Ένα τέτοιο υλικό είναι το MOF-74, η δομή του οποίου έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (Βλ. 1.4.2). Τα υλικά τύπου MOF-74 μπορούν να συντεθούν με τα κατιόντα  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  και  $Mn^{2+}$ .<sup>103</sup> Έχουν αναφερθεί αρκετά υψηλές ενθαλπίες προσρόφησης  $H_2$  για υλικά τύπου MOF-74 μεταξύ  $8,8$  και  $11,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  με τα υλικά με  $Co^{2+}$  και  $Ni^{2+}$  να πλησιάζουν το ανώτερο όριο.<sup>104</sup>

Ένας άλλος τρόπος αύξησης της αλληλεπίδρασης του υλικού με το αέριο είναι με έλεγχο του μεγέθους του πόρου. Πολύ μεγάλοι πόροι επιδρούν αρνητικά στην αποθήκευση υδρογόνου, καθώς μόρια αερίου που βρίσκονται προς το κέντρο του πόρου αλληλεπιδρούν ελάχιστα με τα τοιχώματά του. Επίσης στερεά με τόσο μικρή πυκνότητα λόγω των πόρων που περιέχουν έχουν την τάση να έχουν χαμηλή ογκομετρική προσροφητική ικανότητα ως προς το αέριο. Μεγάλο μικροπορώδες αποτελούμενο από μικρά κενά θεωρείται κατάλληλο για εφαρμογές αποθήκευσης  $H_2$  καθώς ένα τέτοιο υλικό θα αλληλεπιδρούσε ισχυρά με το αέριο ενώ παράλληλα θα διατηρούσε υψηλή εσωτερική επιφάνεια. Ένας τρόπος για να ελεγχθεί το πορώδες είναι μέσω της αλληλοδιείσδυσης των πλεγμάτων του υλικού.<sup>105</sup> Σε αυτό ένα ίδιο πλέγμα διεισδύει μέσα στο πλέγμα του υλικού.

**Πίνακας 4.** Τιμές Προσρόφησης  $H_2$  επιλεγμένων MOFs σε χαμηλές πιέσεις (<1.1bar) και υψηλές πιέσεις.

Κοινό Όνομα	Επιφάνεια BET ( $m^2\cdot g^{-1}$ )	Επιφάνεια Langmuir ( $m^2\cdot g^{-1}$ )	Μέγεθος Πόρου / $cm^3$	Χωρ/τα wt%	$Q_{st}$ $kJ\cdot mol^{-1}$	P (bar)	T (K)	Av/ρά
Cu-BTT	1710	1770		2.42	10	1.2	77	<sup>106</sup>
HKUST-1	1239		0.62	2.18	6.1	1	77	<sup>107</sup>
MOF-74	783	1132	0.39	1.75	8.3	1	77	<sup>108</sup>
MOF-5	2885		1.18	1.15		1	77	<sup>109</sup>
PCN-5		225		0.63		1	77	<sup>110</sup>
Υψηλές πιέσεις (ως 100 bar)								
MIL-101		5500	1.9	6.1	10	80	77	<sup>111</sup>
Mn-BTT	2100			5.1		90	77	<sup>112</sup>
MOF-5	3534	4171		4.95		45.4	77	<sup>113</sup>
HKUST-1	1154	1958		3.6		50	77	<sup>114</sup>
MIL-53(Al)	1100	1590	0.59	3.8		16	77	<sup>115</sup>
MOF-74	870			2.8	8.8	30	77	<sup>116</sup>

Τέλος ένα φαινόμενο που μπορεί να συμβάλλει στην αύξηση της προσρόφησης του  $H_2$  είναι το φαινόμενο *Spillover* όπου το μόριο του  $H_2$  δίσταται προς ατομικό υδρογόνο πάνω σε μια μεταλλική επιφάνεια και στην συνέχεια λαμβάνει χώρα μετανάστευση των ατόμων σε μια άλλη φάση η οποία δεν έχει την τάση να αλληλεπιδρά με το υδρογόνο τόσο ισχυρά όσο η μεταλλική φάση.<sup>117</sup> Ένα τέτοιο υλικό είναι για παράδειγμα ο ενεργός άνθρακας που φέρει νανοσωματίδια Pt.<sup>118</sup> Στον Πινάκα 4 συνοψίζονται οι προσροφητικές ιδιότητες επιλεγμένων MOFs ως προς το Υδρογόνο.<sup>22</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

## 1.6. Βιβλιογραφία

1. (a) Sivaraman, K. M.; Kellenberger, C.; Pane, S.; Ergeneman, O.; Luhmann, T.; Luechinger, N. A.; Hall, H.; Stark, W. J.; Nelson, B. J., Porous polysulfone coatings for enhanced drug delivery. *Biomed Microdevices* **2012**, *14* (3), 603-612; (b) Spanopoulos, I.; Xydias, P.; Malliakas, C. D.; Trikalitis, P. N., A Straight Forward Route for the Development of Metal–Organic Frameworks Functionalized with Aromatic –OH Groups: Synthesis, Characterization, and Gas (N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>) Sorption Properties. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (2), 855-862.
2. Lin, V. S.; Motesharei, K.; Dancil, K. P.; Sailor, M. J.; Ghadiri, M. R., A porous silicon-based optical interferometric biosensor. *Science* **1997**, *278* (5339), 840-3.
3. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K., Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure Appl Chem* **1994**, *66* (8), 1739-1758.
4. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem* **1985**, *57* (4), 603-619.
5. Furneaux, R. C.; Rigby, W. R.; Davidson, A. P., The Formation of Controlled-Porosity Membranes from Anodically Oxidized Aluminum. *Nature* **1989**, *337* (6203), 147-149.
6. (a) Walsh, D.; Hopwood, J. D.; Mann, S., Crystal Tectonics - Construction of Reticulated Calcium-Phosphate Frameworks in Bicontinuous Reverse Microemulsions. *Science* **1994**, *264* (5165), 1576-1578; (b) Imhof, A.; Pine, D. J., Ordered macroporous materials by emulsion templating. *Nature* **1997**, *389* (6654), 948-951; (c) Davis, S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. H.; Mann, S., Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases. *Nature* **1997**, *385* (6615), 420-423.
7. Harold, M. P.; Lee, C.; Burggraaf, A. J.; Keizer, K.; Zaspalis, V. T.; Delange, R. S. A., Catalysis with Inorganic Membranes. *Mrs Bull* **1994**, *19* (4), 34-39.
8. Litovsky, E.; Shapiro, M.; Shavit, A., Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials .2. Refractories and ceramics with porosity exceeding 30%. *J Am Ceram Soc* **1996**, *79* (5), 1366-1376.
9. Jiang, P.; Hwang, K. S.; Mittleman, D. M.; Bertone, J. F.; Colvin, V. L., Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids. *J Am Chem Soc* **1999**, *121* (50), 11630-11637.
10. (a) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710-712; (b) Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chem Mater* **2000**, *12* (8), 2448-2459.
11. Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science* **2005**, *310* (5751), 1166-1170.
12. Nagai, A.; Guo, Z.; Feng, X.; Jin, S.; Chen, X.; Ding, X.; Jiang, D., Pore surface engineering in covalent organic frameworks. *Nature communications* **2011**, *2*, 536.
13. Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A., Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angew Chem Int Edit* **2008**, *47* (18), 3450-3453.
14. Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klock, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (13), 4570-+.
15. Yaghi, O. M.; Li, H. L., Hydrothermal Synthesis of a Metal–Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J Am Chem Soc* **1995**, *117* (41), 10401-10402.
16. Hofmann, K. A.; Küspert, F., Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen. *Anorganische Chemie* **1897**, *15*, 204.

17. Rayner, J. H.; Powell, H. M., 67. Structure of molecular compounds. Part X. Crystal structure of the compound of benzene with an ammonia-nickel cyanide complex. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1952**, (0), 319-328.
18. (a) B., B.; J., S.; L., O., Poly-[Di-p-diphenylphosphinato-Acetylacetonatochromium(III)]. A Coordination polymer with an inorganic backbone. *J Am Chem Soc* **1962**, *84*, 1749-1750; (b) R., W.; H., N., Perfluorothiocarbonyl compounds. *J Am Chem Soc* **1963**, *83*, 2589-2590; (c) E.A., T., Thermal Stability of Coordination Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, *9* (11), 3745-3752.
19. (a) Kitaura, R.; Onoyama, G.; Sakamoto, H.; Matsuda, R.; Noro, S.; Kitagawa, S., Immobilization of a metallo Schiff base into a microporous coordination polymer. *Angew Chem Int Edit* **2004**, *43* (20), 2684-2687; (b) Biradha, K.; Sarkar, M.; Rajput, L., Crystal engineering of coordination polymers using 4,4'-bipyridine as a bond between transition metal atoms. *Chem Commun* **2006**, (40), 4169-4179; (c) Robson, R., Design and its limitations in the construction of bi- and poly-nuclear coordination complexes and coordination polymers (aka MOFs): a personal view. *Dalton T* **2008**, (38), 5113-5131.
20. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S., Functional porous coordination polymers. *Angew Chem Int Edit* **2004**, *43* (18), 2334-2375.
21. (a) James, S. L., Metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* **2003**, *32* (5), 276-288; (b) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Micropor Mesopor Mat* **2004**, *73* (1-2), 3-14; (c) 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; (d) Ferey, G., Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem Soc Rev* **2008**, *37* (1), 191-214.
22. (a) Dinca, M.; Long, J. R., Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks with exposed metal sites. *Angew Chem Int Edit* **2008**, *47* (36), 6766-6779; (b) Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R., Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* **2009**, *38* (5), 1294-1314.
23. (a) Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* **2009**, *38* (5), 1477-1504; (b) Li, J. R.; Ma, Y. G.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J. M.; Jeong, H. K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H. C., Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev* **2011**, *255* (15-16), 1791-1823.
24. (a) Gadzikwa, T.; Lu, G.; Stern, C. L.; Wilson, S. R.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T., Covalent surface modification of a metal-organic framework: selective surface engineering via Cu-I-catalyzed Huisgen cycloaddition. *Chem Commun* **2008**, (43), 5493-5495; (b) Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C., Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angew Chem Int Edit* **2009**, *48* (41), 7502-7513.
25. (a) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469-472; (b) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M., Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8553-8557.
26. (a) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T., Luminescent metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* **2009**, *38* (5), 1330-1352; (b) Bauer, C. A.; Timofeeva, T. V.; Settersten, T. B.; Patterson, B. D.; Liu, V. H.; Simmons, B. A.; Allendorf, M. D., Influence of connectivity and porosity on ligand-based luminescence in zinc metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc* **2007**, *129* (22), 7136-7144; (c) Halder, G. J.; Kepert, C. J.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Cashion, J. D., Guest-dependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material. *Science* **2002**, *298* (5599), 1762-1765.
27. Wang, B.; Cote, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature* **2008**, *453* (7192), 207-210.
28. Jeong, K. S.; Go, Y. B.; Shin, S. M.; Lee, S. J.; Kim, J.; Yaghi, O. M.; Jeong, N., Asymmetric catalytic reactions by NbO-type chiral metal-organic frameworks. *Chem Sci* **2011**, *2* (5), 877-882.
29. Horcajada, P.; Serre, C.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Perruchas, S.; Sanchez, C.; Ferey, G., Colloidal Route for Preparing Optical Thin Films of Nanoporous Metal-Organic Frameworks. *Adv Mater* **2009**, *21* (19), 1931-1935.

30. Brozek, C. K.; Dinca, M., Lattice-imposed geometry in metal-organic frameworks: lacunary Zn<sub>4</sub>O clusters in MOF-5 serve as tripodal chelating ligands for Ni<sup>2+</sup>. *Chem Sci* **2012**, *3* (6), 2110-2113.
31. Brozek, C. K.; Dinca, M., Ti<sup>3+</sup>, V<sup>2+/3+</sup>, Cr<sup>2+/3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, and Fe<sup>2+</sup>-Substituted MOF-5 and Redox Reactivity in Cr- and Fe-MOF-5. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (34), 12886-12891.
32. (a) Kuesgens, P.; Rose, M.; Senkovska, I.; Froede, H.; Henschel, A.; Siegle, S.; Kaskel, S., *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120* (3), 10174; (b) Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678; (c) Park, K. S.; Ni, Z.; Côte, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 10186.
33. Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S., Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Chem Rev* **2014**, *114* (20), 10575-10612.
34. (a) Taylor, J. M.; Vaidhyanathan, R.; Iremonger, S. S.; Shimizu, G. K. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14338; (b) Wu, T.; Shen, L.; Luebbers, M.; Hu, C.; Chen, Q.; Ni, Z.; Masel, R. I., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6120; (c) Nguyen, J. G.; Cohen, S. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4560; (d) Serre, C., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6048; (e) Makal, T. A.; Wang, X.; Zhou, H. C., *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4760.
35. (a) DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Jasuja, H.; Glover, T. G.; Huang, Y.; Walton, K. S., *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5642; (b) Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G.; Guillerm, V.; Serre, C.; Frick, B.; Jobic, H., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12131.
36. DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Schindler, B. J.; Killops, K. L.; Browe, M. A.; Mahle, J. J., *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11922.
37. (a) Choi, H. J.; Dinca, M.; Dailly, A.; Long, J. R., *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 117; (b) Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R., *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1311.
38. (a) Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *J Am Chem Soc* **1963**, *85* (22), 3533-3539; (b) Pearson, R. G., Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education* **1968**, *45* (9), 581; (c) Pearson, R. G., Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *Journal of Chemical Education* **1968**, *45* (10), 643.
39. Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G., A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chem-Eur J* **2004**, *10* (6), 1373-1382.
40. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (42), 13850-13851.
41. Mondloch, J. E.; Katz, M. J.; Planas, N.; Semrouni, D.; Gagliardi, L.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., *Chem. Commun.* **2014**, 274.
42. Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chem-Eur J* **2011**, *17* (24), 6643-6651.
43. Park, Y. K.; Choi, S. B.; Nam, H. J.; Jung, D. Y.; Ahn, H. C.; Choi, K.; Furukawa, H.; Kim, J., Catalytic nickel nanoparticles embedded in a mesoporous metal-organic framework. *Chem Commun* **2010**, *46* (18), 3086-3088.
44. (a) Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., A crystalline mesoporous coordination copolymer with high microporosity. *Angew Chem Int Edit* **2008**, *47* (4), 677-680; (b) Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., A Porous Coordination Copolymer with over 5000 m<sup>2</sup>/g BET Surface Area. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (12), 4184-+.
45. Choi, K. M.; Jeon, H. J.; Kang, J. K.; Yaghi, O. M., Heterogeneity within Order in Crystals of a Porous Metal-Organic Framework. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (31), 11920-11923.
46. London, F., Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Z. Physik* **1930**, *63* (3-4), 245-279.
47. (a) Grosman, A.; Ortega, C., Capillary condensation in porous materials. Hysteresis and interaction mechanism without pore blocking/percolation process. *Langmuir* **2008**, *24* (8), 3977-3986; (b) Thommes, M., Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chem-Ing-*



- Tech* **2010**, *82* (7), 1059-1073; (c) Dumeignil, F.; Sato, K.; Imamura, M.; Matsubayashi, N.; Payen, E.; Shimada, H., Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio. *Appl Catal a-Gen* **2003**, *241* (1-2), 319-329.
48. Masel, R. I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. 1996.
49. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J Am Chem Soc* **1918**, *40* (9), 1361-1403.
50. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* **1938**, *60* (2), 309-319.
51. Duren, T.; Millange, F.; Ferey, G.; Walton, K. S.; Snurr, R. Q., Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks. *J Phys Chem C* **2007**, *111* (42), 15350-15356.
52. Pan, H. H.; Ritter, J. A.; Balbuena, P. B., Examination of the approximations used in determining the isosteric heat of adsorption from the Clausius-Clapeyron equation. *Langmuir* **1998**, *14* (21), 6323-6327.
53. 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* **2011**, *112* (2), 724-781.
54. Fischer, H.; Wahlen, M.; Smith, J.; Mastroianni, D.; Deck, B., Ice core records of atmospheric CO<sub>2</sub> around the last three glacial terminations. *Science* **1999**, *283* (5408), 1712-1714.
55. Pachauri, R. K.; Reisinger, A. *Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; IPCC: Geneva, Switzerland, 2007; p 104.
56. Duraccio, V.; Gnoni, M. G.; Elia, V., Carbon capture and reuse in an industrial district: A technical and economic feasibility study. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2015**, *10* (0), 23-29.
57. Rochelle, G. T., Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture. *Science* **2009**, *325* (5948), 1652-1654.
58. le Bouhelec, E. B.; Mougin, P.; Barreau, A.; Solimando, R., Rigorous modeling of the acid gas heat of absorption in alkanolamine solutions. *Energ Fuel* **2007**, *21* (4), 2044-2055.
59. Lee, J. S.; Kim, J. H.; Kim, J. T.; Suh, J. K.; Lee, J. M.; Lee, C. H., Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> on zeolite 13X and zeolite X/Activated carbon composite. *J Chem Eng Data* **2002**, *47* (5), 1237-1242.
60. Palomino, M.; Corma, A.; Rey, F.; Valencia, S., New Insights on CO<sub>2</sub>-Methane Separation Using LTA Zeolites with Different Si/Al Ratios and a First Comparison with MOFs. *Langmuir* **2010**, *26* (3), 1910-1917.
61. Li, G.; Xiao, P.; Webley, P.; Zhang, J.; Singh, R.; Marshall, M., Capture of CO<sub>2</sub> from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X. *Adsorption* **2008**, *14* (2-3), 415-422.
62. (a) Li, G.; Singh, R.; Li, D.; Zhao, C. X.; Liu, L. Y.; Webley, P. A., Synthesis of biomorphic zeolite honeycomb monoliths with 16 000 cells per square inch. *J Mater Chem* **2009**, *19* (44), 8372-8377; (b) Konduru, N.; Lindner, P.; Assaf-Anad, N. M., Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with zeolite 13X. *Aiche J* **2007**, *53* (12), 3137-3143.
63. (a) Plaza, M. G.; Garcia, S.; Rubiera, F.; Pis, J. J.; Pevida, C., Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies. *Chem Eng J* **2010**, *163* (1-2), 41-47; (b) Martin, C. F.; Plaza, M. G.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C.; Centeno, T. A., On the limits of CO<sub>2</sub> capture capacity of carbons. *Sep Purif Technol* **2010**, *74* (2), 225-229.
64. (a) Jadhav, P. D.; Chatti, R. V.; Biniwale, R. B.; Labhsetwar, N. K.; Devotta, S.; Rayalu, S. S., Monoethanol amine modified zeolite 13X for CO<sub>2</sub> adsorption at different temperatures. *Energ Fuel* **2007**, *21* (6), 3555-3559; (b) Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J. J., CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel* **2007**, *86* (14), 2204-2212; (c) Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arias, B.; Casal, M. D.; Martin, C. F.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J. J., Different Approaches for the Development of Low-Cost CO<sub>2</sub> Adsorbents. *J Environ Eng-Asce* **2009**, *135* (6), 426-432; (d) Bezerra, D. P.; Oliveira, R. S.; Vieira, R. S.; Cavalcante, C. L.; Azevedo, D. C. S., Adsorption of CO<sub>2</sub> on nitrogen-enriched activated carbon and zeolite 13X. *Adsorption* **2011**, *17* (1), 235-246.
65. Millward, A. R.; Yaghi, O. M., Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J Am Chem Soc* **2005**, *127* (51), 17998-17999.

66. Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; Park, T. H.; Koh, K.; Liu, J.; LeVan, M. D.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Lanuza, M.; Galloway, D. B.; Low, J. J.; Willis, R. R., Screening of Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using a Combined Experimental and Modeling Approach. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (51), 18198-+.
67. Apea, P.; Caputo, D.; Gargiulo, N.; Iucolano, F.; Pepe, F., Modeling Carbon Dioxide Adsorption on Microporous Substrates: Comparison between Cu-BTC Metal-Organic Framework and 13X Zeolitic Molecular Sieve. *J Chem Eng Data* **2010**, *55* (9), 3655-3661.
68. Huang, Y. T.; Qin, W. P.; Li, Z.; Li, Y. W., Enhanced stability and CO<sub>2</sub> affinity of a UiO-66 type metal-organic framework decorated with dimethyl groups. *Dalton T* **2012**, *41* (31), 9283-9285.
69. Kim, J.; Yang, S. T.; Choi, S. B.; Sim, J.; Kim, J.; Ahn, W. S., Control of catenation in CuTATB-n metal-organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO<sub>2</sub> adsorption. *J Mater Chem* **2011**, *21* (9), 3070-3076.
70. An, J. Y.; Geib, S. J.; Rosi, N. L., Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc-Adeninate Metal-Organic Framework. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (24), 8376-+.
71. Tan, C. R.; Yang, S. H.; Champness, N. R.; Lin, X. A.; Blake, A. J.; Lewis, W.; Schroder, M., High capacity gas storage by a 4,8-connected metal-organic polyhedral framework. *Chem Commun* **2011**, *47* (15), 4487-4489.
72. Arstad, B.; Fjellvag, H.; Kongshaug, K. O.; Swang, O.; Blom, R., Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. *Adsorption* **2008**, *14* (6), 755-762.
73. Zhao, Z. X.; Li, Z.; Lin, Y. S., Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on Metal-Organic Framework (MOF-5). *Ind Eng Chem Res* **2009**, *48* (22), 10015-10020.
74. Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Filinchuk, Y.; Ferey, G., How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in the flexible chromium terephthalate MIL-53. *Angew Chem Int Edit* **2006**, *45* (46), 7751-7754.
75. (a) Mason, J. A.; Sumida, K.; Herm, Z. R.; Krishna, R.; Long, J. R., Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption. *Energy Environ Sci* **2011**, *4* (8), 3030-3040; (b) Saha, D.; Bao, Z. B.; Jia, F.; Deng, S. G., Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub> on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. *Environ Sci Technol* **2010**, *44* (5), 1820-1826.
76. An, J.; Rosi, N. L., Tuning MOF CO<sub>2</sub> Adsorption Properties via Cation Exchange. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (16), 5578-+.
77. Pucker, J.; Zwart, R.; Jungmeier, G., Greenhouse gas and energy analysis of substitute natural gas from biomass for space heat. *Biomass Bioenergy* **2012**, *38*, 95-101.
78. Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R., Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chem Sci* **2014**, *5* (1), 32-51.
79. Buckman, G.; Diesendorf, M., Design limitations in Australian renewable electricity policies. *Energy Policy* **2010**, *38* (7), 3365-3376.
80. Wozniak, J. J.; Ecker, J. A.; Hildebrand, R. J., Advanced Natural-Gas Vehicle Development. *J Hopkins Apl Tech D* **1995**, *16* (1), 95-100.
81. (a) Zhou, W., Methane storage in porous metal-organic frameworks: current records and future perspectives. *The Chemical Record* **2010**, *10* (3), 200-204; (b) Bhatia, S. K.; Myers, A. L., Optimum conditions for adsorptive storage. *Langmuir* **2006**, *22* (4), 1688-1700.
82. DOE MOVE program. <https://arpa-e-foa.energy.gov/>.
83. Menon, V. C.; Komarneni, S., Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: A review. *J Porous Mat* **1998**, *5* (1), 43-58.
84. Ma, S.; Sun, D.; Simmons, J. M.; Collier, C. D.; Yuan, D.; Zhou, H. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 1012.
85. Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T., Methane Storage in Metal-Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (32), 11887-11894.
86. (a) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., *Science* **1999**, *283*, 1148; (b) Moellmer, J.; Moeller, A.; Dreisbach, F.; Glaeser, R.; Staudt, R., *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *138*, 140; (c) Jeong, N. C.; Samanta, B.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hupp, J. T., *J.*

- Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 51; (d) Lee, J. Y.; Li, J.; Jagiello, J., *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2527; (e) Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Zhao, X.; Fletcher, A. J.; Fox, S.; Rossi, A. G.; Megson, I. L.; Bordiga, S.; Regli, L.; Thomas, K. M.; Morris, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203; (f) Senkowska, I.; Kaskel, S., *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 108.
87. (a) Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T., High-Capacity Methane Storage in Metal-Organic Frameworks M-2(dhtp): The Important Role of Open Metal Sites. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (13), 4995-5000; (b) Dietzel, P. D. C.; Panella, B.; Hirscher, M.; Blom, R.; Fjellvåg, H., *Chem. Commun.* **2006**, 959; (c) Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870.
88. Guo, Z.; Wu, H.; Srinivas, G.; Zhou, Y.; Xiang, S.; Chen, Z.; Yang, Y.; Zhou, W.; O'Keeffe, M.; Chen, B., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3178.
89. Ma, D. Y.; Li, Y. W.; Li, Z., Tuning the moisture stability of metal-organic frameworks by incorporating hydrophobic functional groups at different positions of ligands. *Chem Commun* **2011**, *47* (26), 7377-7379.
90. Wilmer, C. E.; Leaf, M.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q., Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks. *Nat Chem* **2012**, *4* (2), 83-89.
91. Wu, H.; Simmons, J. M.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Wang, X. S.; Ma, S.; Peterson, V. K.; Southon, P. D.; Kepert, C. J.; Zhou, H. C.; Yildirim, T.; Zhou, W., Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Methane Uptake: Where and How is Methane Stored? *Chem-Eur J* **2010**, *16* (17), 5205-5214.
92. Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Ferey, G., Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotypic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. *J Am Chem Soc* **2005**, *127* (39), 13519-13521.
93. Ma, S. Q.; Zhou, H. C., Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications. *Chem Commun* **2010**, *46* (1), 44-53.
94. Chae, H. K.; Siberio-Perez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature* **2004**, *427* (6974), 523-527.
95. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature Letters* **1999**, *402*, 276-279.
96. Senkowska, I.; Hoffmann, F.; Froba, M.; Getzschmann, J.; Bohlmann, W.; Kaskel, S., New highly porous aluminium based metal-organic frameworks: Al(OH)(ndc) (ndc=2,6-naphthalene dicarboxylate) and Al(OH)(bpdc) (bpdc=4,4'-biphenyl dicarboxylate). *Micropor Mesopor Mat* **2009**, *122* (1-3), 93-98.
97. Wegrzyn, J.; Gurevich, M., Adsorbent storage of natural gas. *Appl Energy* **1996**, *55* (2), 71-83.
98. Schlapbach, L.; Züttel, A., Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* **2001**, *414* (6861), 353-358.
99. Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program: Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan: Planned Program Activities for 2005 – 2015. <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>.
100. Kubas, G. J., *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*. 1 ed.; Springer US: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2001.
101. Wu, C. H., Binding-Energies of LiH<sub>2</sub> and LiH<sub>2</sub><sup>+</sup> and the Ionization-Potential of LiH<sub>2</sub>. *J Chem Phys* **1979**, *71* (2), 783-787.
102. Kaye, S. S.; Long, J. R., Hydrogen adsorption in dehydrated variants of the cyano-bridged framework compounds A<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (A = H, Li, Na, K, Rb). *Chem Commun* **2007**, (43), 4486-4488.
103. (a) Díaz-García, M.; Mayoral, Á.; Díaz, I.; Sánchez-Sánchez, M., Nanoscaled M-MOF-74 Materials Prepared at Room Temperature. *Cryst Growth Des* **2014**, *14* (5), 2479-2487; (b) Kong, L.; Román-Pérez, G.; Soler, J. M.; Langreth, D. C., Energetics and Dynamics of H<sub>2</sub> Adsorbed in a Nanoporous Material at Low Temperature. *Phys Rev Lett* **2009**, *103* (9), 096103.
104. Pham, T.; Forrest, K. A.; McLaughlin, K.; Eckert, J.; Space, B., Capturing the H<sub>2</sub>-Metal Interaction in Mg-MOF-74 Using Classical Polarization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (39), 22683-22690.

105. Belof, J. L.; Stern, A. C.; Eddaoudi, M.; Space, B., On the mechanism of hydrogen storage in a metal-organic framework material. *J Am Chem Soc* **2007**, *129* (49), 15202-15210.
106. Dinca, M.; Han, W. S.; Liu, Y.; Dailly, A.; Brown, C. M.; Long, J. R., Observation of Cu<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub> interactions in a fully desolvated sodalite-type metal-organic framework. *Angew Chem Int Edit* **2007**, *46* (9), 1419-1422.
107. Krawiec, P.; Kramer, M.; Sabo, M.; Kunschke, R.; Frode, H.; Kaskel, S., Improved hydrogen storage in the metal-organic framework Cu-3(BTC)(2). *Adv Eng Mater* **2006**, *8* (4), 293-296.
108. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (4), 1304-1315.
109. Sabo, M.; Henschel, A.; Froede, H.; Klemm, E.; Kaskel, S., Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties. *J Mater Chem* **2007**, *17* (36), 3827-3832.
110. Ma, S. Q.; Wang, X. S.; Manis, E. S.; Collier, C. D.; Zhou, H. C., Metal-organic framework based on a trinickel secondary building unit exhibiting gas-sorption hysteresis. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46* (9), 3432-3434.
111. Latroche, M.; Surble, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewellyn, P. L.; Lee, J. H.; Chang, J. S.; Jhung, S. H.; Ferey, G., Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Angew Chem Int Edit* **2006**, *45* (48), 8227-8231.
112. Dinca, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R., Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn<sup>2+</sup> coordination sites. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (51), 16876-16883.
113. Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Exceptional H<sub>2</sub> saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (11), 3494-3495.
114. Panella, B.; Hirscher, M.; Putter, H.; Muller, U., Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared. *Adv Funct Mater* **2006**, *16* (4), 520-524.
115. Ferey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guegan, A., Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>) (M = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>), MIL-53. *Chem Commun* **2003**, (24), 2976-2977.
116. Liu, Y.; Kabbour, H.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Ahn, C. C., Increasing the density of adsorbed hydrogen with coordinatively unsaturated metal centers in metal-organic frameworks. *Langmuir* **2008**, *24* (9), 4772-4777.
117. Somorjai, G. A., The surface science of heterogeneous catalysis. *Surf Sci* **1994**, 299-300 (0), 849-866.
118. (a) Somorjai, G. A., The Surface Science of Heterogeneous Catalysis. *Surf Sci* **1994**, 299 (1-3), 849-866; (b) Pasteur, A. T.; DixonWarren, S. J.; Ge, Q.; King, D. A., Dynamics of hydrogen dissociation on Pt{100}: Steering, screening and thermal roughening effects. *J Chem Phys* **1997**, *106* (21), 8896-8904; (c) Gee, A. T.; Hayden, B. E.; Mormiche, C.; Nunney, T. S., The role of steps in the dynamics of hydrogen dissociation on Pt(533). *J Chem Phys* **2000**, *112* (17), 7660-7668.

## 2. Σκοπός της παρούσας διατριβής

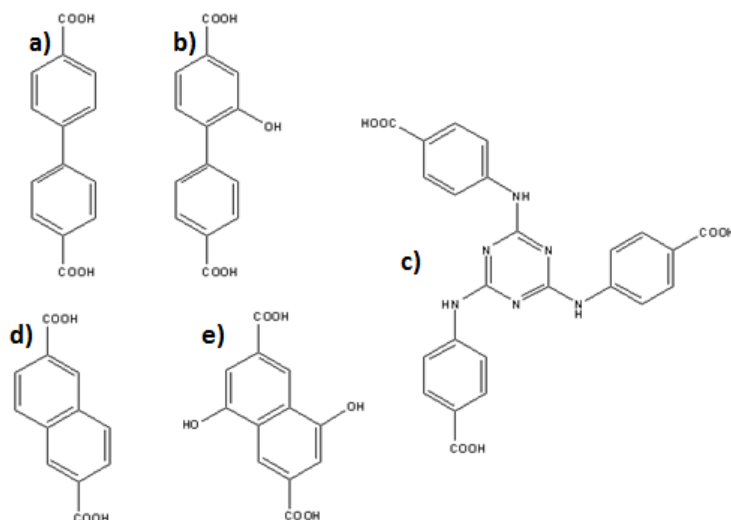
Τα Μεταλλοργανικά Πλέγματα, ή αλλιώς MOFs, αποτελούν μια σχετικά νέα γενιά υλικών. Τα MOFs συνδυάζουν την λειτουργικότητα του πλέγματος με το προσβάσιμο πορώδες ανάλογα με την χρήση για την οποία τα θέλουμε. Η χρήση των διαφορετικών διαθέσιμων λειτουργικών γεφυρωτικών οργανικών υποκαταστατών μπορεί να μεταβάλλει την χρησιμότητα του υλικού αυτού κάθε αυτού. Είναι προφανές ότι εκμεταλλευόμενοι, για παράδειγμα, την μόνιμη τετραπολική ροπή του CO<sub>2</sub>, θα διαλέξουμε έναν υποκαταστάτη ο οποίος φέρει πολικές ομάδες πάνω στην επιφάνεια του, για να αυξήσουμε την αλληλεπίδραση του μορίου του αερίου με την εσωτερική επιφάνεια του υλικού. Γενικά ο τρόπος αύξησης της προσρόφησης CO<sub>2</sub> σε MOF είναι η τροποποίηση της επιφάνειας του πόρου του υλικού με κατάλληλες ομάδες ώστε να αυξηθούν οι αλληλεπιδράσεις του μορίου του αερίου με αυτό. Πιθανές αλληλεπιδράσεις είναι αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου προσθέτοντας πολικές ομάδες όπως η -SO<sub>2</sub> ομάδα, αλληλεπιδράσεις τύπου οξέος-βάσεως προσθέτοντας ομάδες όπως είναι οι -SO<sub>3</sub>H και -NH<sub>2</sub> ομάδες, κ.α.

Το μεθάνιο είναι ένα σχετικά αδρανές αέριο με χαμηλή πολωσιμότητα ( $26 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>3</sup>). Η πολωσιμότητα του αερίου μπορεί να συμβάλει στην αύξηση της προσρόφησης του σε υλικά που φέρουν πολικές ομάδες στους υποκαταστάτες ή/ και κατιόντα ακόρεστα από άποψη συναρμογής (unsaturated or open metal sites) όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος.

Η προσρόφηση H<sub>2</sub> μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με κατάλληλο σχεδιασμό της γεωμετρίας των πόρων του υλικού ώστε να αυξηθούν οι αλληλεπιδράσεις του αερίου με τα τοιχώματα του. Επίσης δεδομένου ότι το H<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με τα μέταλλα και παρουσία τους δίσταται σχηματίζοντας υδρίδια (πχ το Pd<sup>0</sup> παρουσία H<sub>2</sub> σχηματίζει β υδρίδιο του Pd) έχει προταθεί η διακόσμηση του πόρου με μέταλλα ώστε να εκμεταλλευτεί κανείς το φαινόμενο Spillover. Εναλλακτικά μπορούν να εισαχθούν ενεργά μεταλλικά κέντρα ώστε να εκμεταλλευτούν την αλληλεπίδραση μεταξύ των d τροχιακών του μετάλλου μετάπτωσης με το αέριο και να αυξηθεί η ενθαλπία προσρόφησης.

Στην παρούσα διατριβή γίνεται μια προσπάθεια ανάπτυξης νέων υλικών τα οποία έχουν αυξημένες προσροφητικές ιδιότητες για τα αέρια CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα ανάλογά τους. Η τροποποίηση δύναται να γίνει είτε πριν την σύνθεση

του πλέγματος, δηλαδή να χρησιμοποιηθεί εξ αρχής τροποποιημένος υποκαταστάτης για την σύνθεση του υλικού, είτε μετασυνθετικά, προσθέτοντας λειτουργικές ομάδες οι οποίες δύνανται να αυξήσουν την προσρόφηση του αερίου. Στην παρούσα διατριβή οι λειτουργικές ομάδες προστέθηκαν στον υποκαταστάτη πριν την σύνθεση του MOF.



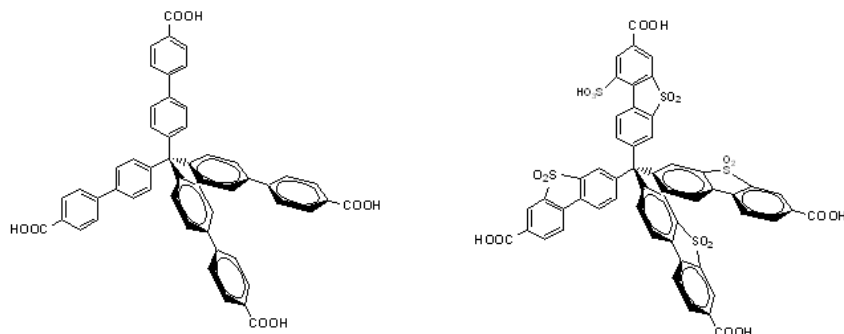
**Σχήμα 20.** Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των υλικών του πρώτου μέρους, a)  $H_2bpdcc$ , b)  $H_2bbboh$ , c)  $H_3tatab$ , d)  $H_2ndc$  και e)  $H_2ndcoh$ .

Στο πρώτο μέρος χρησιμοποιείται ο υδρόξυ τροποποιημένος υποκαταστάτης 2-υδρόξυδιφαινυλο-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ ( $H_2bbboh$ ) (Σχήμα 20.b)) για σύνθεση υλικών ισοδομικών με τα IRMOF-9 και -10 καθώς και μίγμα του υδρόξυ τροποποιημένου και του μη-τροποποιημένου υποκαταστάτη  $H_2bpdcc$  (βλ. Σχήμα 20. b) και a) αντίστοιχα). Ο υποκαταστάτης αυτός φέρει μια υδροξυλομάδα σε μέτα θέση σε σχέση με το καρβοξύλιο του ενός δακτυλίου όπως υποδεικνύεται από την μελέτη  $^1H$  NMR στον υποκαταστάτη. Μια τέτοια ομάδα μπορεί να προσδώσει λειτουργίες οξέος κατά Brønsted σε υλικό που τον φέρει. Επίσης πραγματοποιείται μια προσπάθεια σύνθεσης υλικών τα οποία έχουν δύο υποκαταστάτες έναν τριδοντικό και ένα διδοντικό και φαίνεται να έχουν παρόμοια δομή με το MOF-205. Το MOF-205 έχει μια από τις μεγαλύτερες επιφάνειες που έχουν μετρηθεί ως σήμερα και άρα παρουσιάζει πρόσφορο έδαφος για την τροποποίησή του. Χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης 4,4',4''-s-τριαζίνη-1,3,5-τριυλτρικ-ρ-αμινοβεζοϊκό οξύ ( $H_3tatab$ ) στην θέση του τριδοντικού υποκαταστάτη και οι ναυθαλένο-2,6-δικαρβοξυλικό

οξύ ( $H_2ndc$ ) και 4,8-διυδροξυαυθαλένο-2,6-δικαρβοξυλικό οξύ ( $H_2ndc-oh$ ) (Σχήμα 20. c), d) και e) αντίστοιχα) στην θέση των διδοντικών υποκαταστατών. Η παρουσία των άμινο ομάδων στον  $H_3tatab$  μπορεί να προσδώσει ιδιότητες βάσεως κατά Lewis σε υλικό που τον φέρει. Παράλληλα η παρουσία των υδροξύλο ομάδων αποδίδουν ιδιότητες οξέως κατά Brønsted στον υποκαταστάτη  $H_2ndcoh$ . Η ταυτόχρονη παρουσία των δύο λειτουργιών σε υλικό που φέρει και τους δύο υποκαταστάτες αναμένεται να αυξήσει τις προσροφητικές ιδιότητες του υλικού αυτού.

Στο δεύτερο μέρος, εκμεταλλευόμενοι μια σειρά τροποποιήσεων στον υποκαταστάτη  $H_2brdc$ , παρουσιάζεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός υλικών ισοδομικών με το UiO-67. Το αρχικό υλικό της οικογένειας αυτής (UiO-66) έχει αναφερθεί ότι έχει πολύ ενδιαφέρουσες προσροφητικές ιδιότητες ως προς το  $CO_2$  ειδικά σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες κοντά σε αυτές του περιβάλλοντος. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να βελτιωθούν με κατάλληλη τροποποίηση του υποκαταστάτη. Παρουσιάζουν επίσης υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα η οποία τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε βιομηχανικές εφαρμογές. Το ισοδομικό UiO-67 έχει μεγαλύτερο όγκο πόρων και για αυτό το λόγο είναι αρκετά υποσχόμενο υλικό για προσρόφηση  $CO_2$ . Οι έρευνες για τις προσροφητικές ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού είναι περιορισμένες και μόλις πρόσφατα άρχισαν να υπάρχουν αναφορές για υλικά με τροποποιημένους  $H_2brdc$  υποκαταστάτες στο UiO-67. Οι τροποποιήσεις στους υποκαταστάτες που μελετώνται περιλαμβάνουν  $-OH$ ,  $-SO_2$  και  $-NO_2$  ομάδες. Επίσης παρασκευάστηκαν τα ισοδομικά υλικά με  $Hf^{4+}$ . Περιγράφονται, οι προσροφητικές τους ιδιότητες, η θερμική τους σταθερότητα (TG) καθώς επίσης μελετάται ο αριθμός ένταξης της μεταλλικής πλειάδας με τους οργανικούς υποκαταστάτες μέσω συνδυασμού φασματοσκοπίας  $^1H$  NMR και TG.

Στο τρίτο μέρος πραγματοποιείται μια προσπάθεια αύξησης της προσρόφησης  $H_2$  σε ένα ήδη γνωστό υλικό τύπου MIL-53, εκμεταλλευόμενοι το φαινόμενο spillover. Το υλικό που χρησιμοποιείται φέρει τον υποκαταστάτη 2,2'-διπυριδίνη-5,5'-δικαρβοξυλικό οξύ ( $H_2brgdc$ ) και μεταλλικές πλειάδες που αποτελούνται από οκτάεδρα  $Al^{3+}$ . Πάνω στα πυριδινικά άζωτα του υποκαταστάτη συναρμόζονται σύμπλοκα  $PdCl_2$  και στην συνέχεια το  $Pd^{2+}$  ανάγεται σε μεταλλικό παλλάδιο το οποίο εναποτίθεται στο υλικό με την μορφή νανοσωματιδίων μεταλλικού Pd. Μελετάται η επιφάνεια των υλικών που συντίθενται μέσω προσρόφησης  $N_2$  στους 77K.



**Σχήμα 21.** Οι υποκαταστάτες  $H_4tbptc$  και  $H_4tbptcs$ .

Τέλος στο τέταρτο μέρος πραγματοποιείται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του τετρακαρβοξυλικού υποκαταστάτη  $4',4'',4''',4''''$ - μέθανοτετραυλτετραδουφαίνυλο- 4-καρβοξυλικό οξύ ( $H_4tbptc$ ) (Σχήμα 21.), ο οποίος έχει τετραεδρική τοπολογία. Επίσης συντέθηκε ο τροποποιημένος με  $-SO_2$  και  $-SO_3H$  ομάδες υποκαταστάτης ( $H_4tbptcs$ , Σχήμα 21.). Συντέθηκαν υλικά με  $Zr^{4+}$  και  $Hf^{4+}$  και μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του υλικού με τον μη τροποποιημένο υποκαταστάτη και  $Zr^{4+}$ . Στο υλικό που φέρει τον υποκαταστάτη  $H_4tbptc$ , δεν κατέστη δυνατό να μετρηθούν οι προσροφητικές του ιδιότητες καθώς δεν παρέμενε σταθερό κατά την απομάκρυνση των διαλυτών.



### 3. Πειραματικό Μέρος

#### 3.1. Σύνθεση υλικών με μεταλλικά κέντρα $Zn^{2+}$

Η σύνθεση νέων υλικών με λειτουργικές ομάδες κατάλληλα σχεδιασμένες ώστε να φέρουν συγκεκριμένη εφαρμογή, καθοδηγεί μεγάλο μέρος της παγκόσμιας έρευνας γύρω από τα πορώδη υλικά. Εξαιρετικού ενδιαφέροντος είναι η ανάπτυξη πορωδών MOFs τροποποιημένα με ελεύθερες, αρωματικές υδροξυλομάδες (-OH). Αυτή η ομάδα υλικών, σε συνδυασμό με βελτιωμένες προσροφητικές ιδιότητες,<sup>119</sup> αναμένεται να έχουν επίσης σημαντικές λειτουργικότητες, όπως οξύτητα Brønsted. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να βρει χρησιμότητα σε εφαρμογές όπως η απομάκρυνση βλαβερών αερίων (π.χ.  $NH_3$ ), όξινα καταλυόμενες αντιδράσεις, κατιονανταλλαγή<sup>120</sup> και αγωγή πρωτονίων.<sup>121</sup> Επίσης τέτοιου είδους υλικά μπορούν να λειτουργήσουν ως βάση για να προκύψουν πιο περίπλοκα τροποποιημένα MOFs ακολουθώντας τυπικές αντιδράσεις τύπου Ο-αλκυλίωσης. Καθίσταται λοιπόν αρκετά ενδιαφέρουσα η σύνθεση γνωστών και σημαντικών υλικών (π.χ. IRMOFs, MOF-205 κ.α.) τα οποία να φέρουν ελεύθερες αρωματικές -OH ομάδες. Παρόλα αυτά η υδροξυλίωση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με τροποποίηση μετασυνθετικά εξαιτίας της χαμηλής σταθερότητας του πλέγματος. Αντί αυτού η οποιαδήποτε τροποποίηση μπορεί να γίνει με απευθείας σύνθεση των -OH τροποποιημένων υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες, όμως, αυτοί έχουν την τάση να συναρμόζονται μέσω του υδροξυλίου στο μεταλλικό ιόν. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με τον περιορισμένο αριθμό κατάλληλων υποκαταστατών δυσχεραίνει την αξιοποίηση αυτής της κατεύθυνσης. Η συναρμογή των όξινων -OH ομάδων μπορεί να αποφευχθεί μερικές φορές μέσω μιας πορείας προστασίας αποπροστασίας, που όμως προσθέτει επιπλέον στάδια, αλλά και η γενική της χρησιμότητα δεν έχει αποδειχθεί.<sup>122</sup> Πρόσφατα, αυτή η λογική χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των -OH τροποποιημένων UMCM-1<sup>123</sup> και IRMOF-10.<sup>123b</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

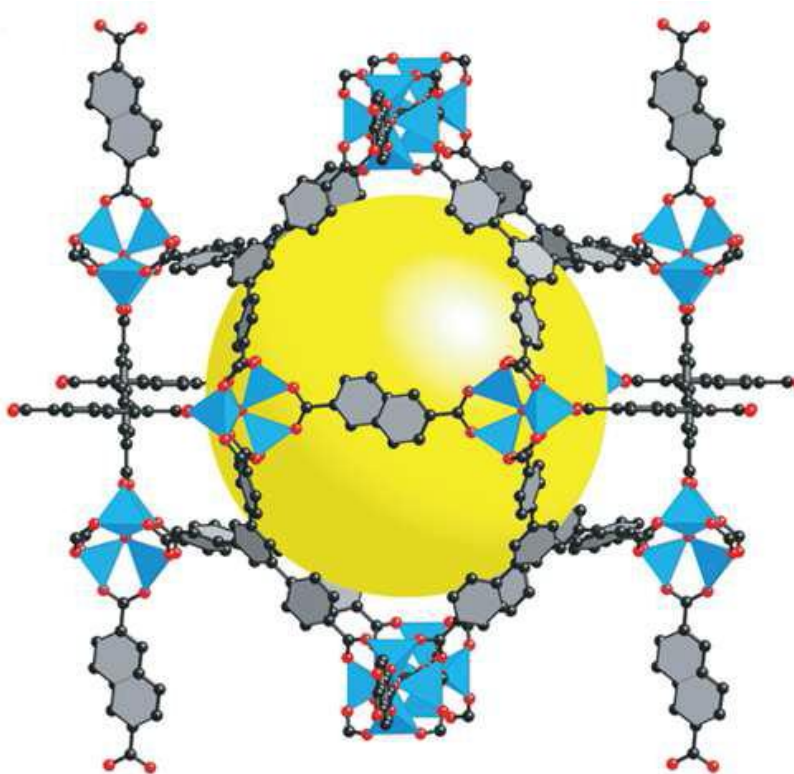
Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου



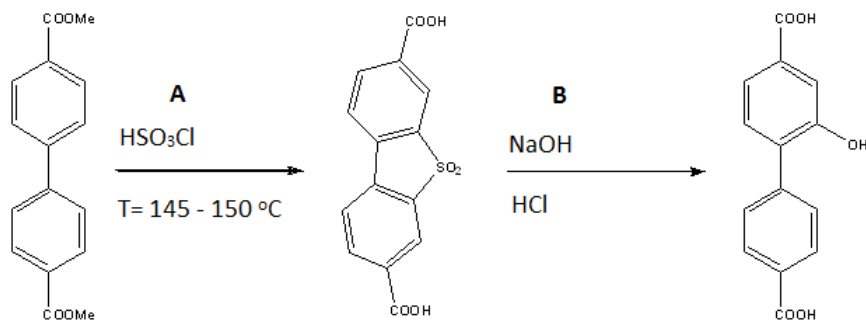
**Σχήμα 22.** Μέρος της κρυσταλλικής δομής του MOF-205 (DUT-6). Ο τύπος του πλέγματος είναι  $Zn_4O(L^{1}_{4/3}L^2)$ . Ο  $L^1$  είναι ο  $btb^{3-}$  και ο  $L^2$  ο  $ndc^{2-}$ .

Πηγαίνοντας ένα βήμα παραπέρα, η παρουσία των όξινων, κατά Brønsted, -OH ομάδων οδηγεί στην σκέψη αν μπορούν να ενσωματωθούν και βασικές ιδιότητες στον υποκαταστάτη με κατάλληλη επιλογή των τροποποιήσεων που φέρουν (π.χ. αμινο ομάδες). Με Αυτό προϋποθέτει σχεδιασμό των υποκαταστατών και της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθούν. Η εισαγωγή ταυτόχρονα των δύο λειτουργιών σε ένα υλικό μπορεί να έχει χρησιμότητα στον διαχωρισμό και την αποθήκευση αερίων αλλά και την κατάλυση. Ως τώρα δεν έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία υλικό το οποίο να φέρει ταυτόχρονα τις δύο λειτουργικότητες στους υποκαταστάτες του. Το υλικό που επιλέχθηκε για τροποποίηση είναι το MOF-205.<sup>124</sup> Αποτελείται από την γνωστή  $Zn_4O(CO_2)_6$  πλειάδα των IRMOFs, 6 συνδέσεων, και από δύο υποκαταστάτες, τον τριτοπικό 4,4',4''-βενζεν-1,3,5-τριυλ-τριβενζοϊκό οξύ ( $H_3btb$ ) και το διτοπικό ναυθαλενο-2,6-διακρβοξυλικό οξύ ( $H_2ndc$ ). Έτσι γνωρίζοντας ότι μπορεί να τροποποιηθεί το  $H_2ndc$  με τις όξινες κατά Brønsted -OH ομάδες, χρησιμοποιήσαμε στην θέση του τριτοπικού υποκαταστάτη τον 4,4',4''-s-τριαζίνη-1,3,5-

Αλλαγή κωδικού πεδίου

τριυλτρικς-p-αμινοβεζοϊκό οξύ (H<sub>3</sub>tatab) και στην θέση του διτοπικού τον 4,8-διυδροξυναυθαλένο-2,6-δικαρβοξυλικό οξύ (H<sub>2</sub>ndc-oh). Ο H<sub>3</sub>tatab φέρει τρεις –NH ομάδες οι οποίες μπορούν να λειτουργήσουν ως βάσεις κατά Lewis.

### 3.1.1. Σύνθεση των υποκαταστατών



**Σχήμα 23.** Σχηματική απεικόνιση της συνθετικής πορείας του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>bbbh. Στο πρώτο στάδιο (A) σχηματίζεται η σουλφόνη του δικαρβοξυλικού υποκαταστάτη ενώ στο δευτερο στάδιο (B) αφήνεται να αντιδράσει με NaOH σε σφραγισμένο σωλήνα υπό κενό, και στην συνέχεια οξυνίζεται προς τον υποκαταστάτη H<sub>2</sub>bbbh.

Η σύνθεση του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>bbbh πραγματοποιήθηκε με μια μέθοδο η οποία αναπτύχθηκε από προηγούμενα μέλη του εργαστηρίου. Πρόκειται για μια συνθετική πορεία με ενδιάμεσο τον σουλφόνο τροποποιημένο υποκαταστάτη. Στο Σχήμα 20 απεικονίζεται σχηματικά η συνθετική πορεία.<sup>1b, 125</sup>

Πιο συγκεκριμένα, 1g του μεθυλεστέρα της δικαρβοξυλικής ένωσης μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη των 25ml, με μαγνητικό αναδευτήρα και στην συνέχεια προστίθενται 2ml χλωροσουλφονικού οξέος. Το σύστημα τίθεται υπό ανάδευση και επαναροή και η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 145- 150 °C όπου και μένει να αναδεύεται όλη την νύχτα. Την επόμενη μέρα το σύστημα εξουδετερώνεται με νερό οπότε και πέφτει μπες στερεό. Το στερεό απομονώνεται με διήθηση και εκπλένεται πολλές φορές με νερό (περίπου 500 ml συνολικά).

Στην συνέχεια 1g της σουλφόνης του υποκαταστάτη, H<sub>2</sub>bbs, αναμιγνύεται με 2g περίπου λειοτριβημένο NaOH. Το μίγμα αφήνεται να ξεραθεί στους 130 °C για μερικές ώρες και στην συνέχεια μεταφέρεται σε σωλήνες από Χαλαζία και σφραγίζεται υπό κενό με την

Αλλαγή κωδικού πεδίου

βοήθεια φλόγας αιθυλενίου. Οι σωλήνες αφήνονται να αντιδράσουν στους 350 °C και στην συνέχεια ανοίγονται και το περιεχόμενο διαλύεται σε νερό και καταβυθίζεται με HCl.

Στο δεύτερο μέρος συντέθηκαν δύο υλικά ισοδομικά με το MOF-205. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο H<sub>3</sub>tatab ως τριτοπικός και οι H<sub>2</sub>ndc και H<sub>2</sub>ndc-oh ως διτοπικοί. Ο H<sub>2</sub>ndc είναι εμπορικά διαθέσιμος ενώ ο H<sub>2</sub>ndc-oh συντέθηκε με παρόμοια μέθοδο με αυτή του H<sub>2</sub>brdc-oh και η οποία έχει ήδη δημοσιευθεί από το εργαστήριο.<sup>1b, 125</sup> Η σύνθεση του H<sub>3</sub>tatab πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με μια ήδη δημοσιευμένη μέθοδο.<sup>126</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Πιο συγκεκριμένα, σε διάλυμα 4-αμινοβενζοϊκού οξέος (1,8g, 13,2 mmol) σε 20ml νερό και 3ml NaOH 5N προστέθηκε διτανθρακικό νάτριο (0,9g, 11mmol). Σε αυτό προστέθηκε στάγδην και υπό ανάδευση διάλυμα cyanuric chloride (0,6g, 3,3mmol) σε 5ml 1,4-διοξάνη. Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 10 min και στην συνέχεια αφέθηκε υπό ανάδευση και επαναρροή στους 110 °C για όλη την νύχτα. Την επόμενη μέρα, και αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, το διάλυμα οξινίστηκε με HCl 37% ως pH περίπου 3. Το υπόλευκο ίζημα που σχηματίστηκε διηθήθηκε και εκπλήθηκε με αρκετό νερό. Στην συνέχεια αφέθηκε στους 67 °C να στεγνώσει. Προέκυψε καθαρό H<sub>3</sub>tatab (1,8g, 80%). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.87 (d, 6H), 7.97 (d, 6H), 9.84 (s, 3H), 12.55 (s, br, 3H).

### 3.1.2. Σύνθεση των υλικών UoC-1a,b και UoC-2a,b

Η σύνθεση των πολυμερών συναρμογής πραγματοποιείται υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα συντέθηκαν δύο υλικά. Το πρώτο συντέθηκε τόσο το πλήρως τροποποιημένο με -OH ομάδες UoC-1a, όσο και το μερικώς τροποποιημένο UoC-1b. Στο δεύτερο υλικό χρησιμοποιήθηκαν τα H<sub>2</sub>ndc (UoC-2a) και H<sub>2</sub>ndc-oh (UoC-2b) και ο υποκαταστάτης H<sub>3</sub>tatab.

Σύνθεση του UoC-1a: Σε φιαλίδιο το οποίο περιέχει 10 ml DMF και 3 σταγόνες νερό διαλύονται εξαένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,181 g, 0,5mmol) και ο υποκαταστάτης H<sub>2</sub>bboh (0,05 g, 0.2mmol). Το φιαλίδιο στην συνέχεια τοποθετείται σε προθερμασμένο φούρνο στους 95 °C για 16h. Μετά την πάροδο των 16 ωρών απομονώθηκε άχρωμο μικροκρυσταλλικό στερεό. Απόδοση (βάση το H<sub>2</sub>bboh στο δείγμα μετά την προσρόφηση):49%.

Σύνθεση του UoC-1b: Με παρόμοιες συνθήκες συντέθηκε και το mix ligand σύστημα το οποίο αποτελείται από τον υποκαταστάτη H<sub>2</sub>bboh και τον μη τροποποιημένο αντίστοιχο υποκαταστάτη H<sub>2</sub>brdc. Πιο συγκεκριμένα κρατώντας ίδιες τις συνθήκες της σύνθεσης και τις ποσότητες του άλατος και των διαλυτών, διαλύθηκε στο μίγμα 0,025 g (0,097 mmol) H<sub>2</sub>bboh και 0,023 g (0,097 mmol) H<sub>2</sub>brdc. Μετά από πάροδο 16h στους 95 °C απομονώθηκαν άχρωμοι κυβικοί κρύσταλλοι. Απόδοση (βάση τα H<sub>2</sub>bboh και H<sub>2</sub>brdc στο δείγμα μετά την προσρόφηση): 51%. Οι κρύσταλλοι αυτοί ήταν κατάλληλοι για ανάλυση δομής μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου.

Σύνθεση του UoC-2a: Σε φιαλίδιο το οποίο περιέχει 6ml DMF και 4ml EtOH διαλύονται τετραένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0,08 g, 0,3mmol) και οι υποκαταστάτες H<sub>2</sub>ndc (0,019 g, 0,09mmol) και H<sub>3</sub>tatab (0.033g, 0.07mmol). Το φιαλίδιο στην συνέχεια τοποθετείται σε προθερμασμένο φούρνο στους 85 °C για 20h. Μετά την πάροδο των 20h απομονώθηκαν άχρωμοι εξαγωνικοί πρισματικοί κρύσταλλοι. Απόδοση (βάση το H<sub>3</sub>tatab στο δείγμα μετά την προσρόφηση):49%. Οι κρύσταλλοι αυτοί ήταν κατάλληλοι για ανάλυση δομής μέσω περίθλασης ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου.

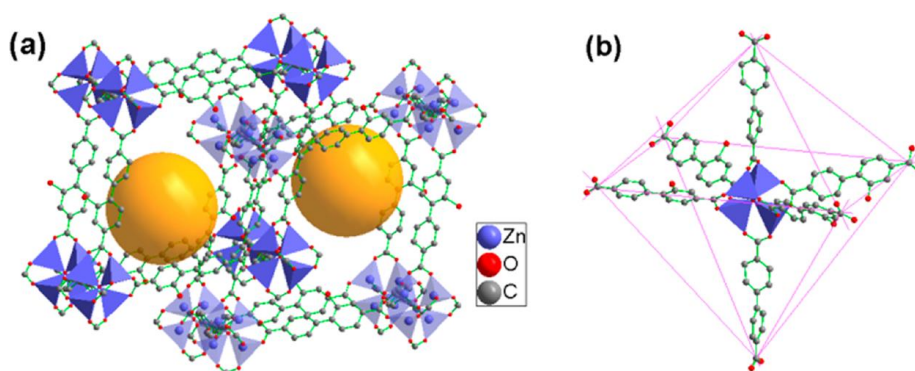
Σύνθεση του UoC-2b: Σε φιαλίδιο το οποίο περιέχει 6ml DMF και 4ml EtOH διαλύονται τετραένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0,08 g, 0,3mmol) και οι υποκαταστάτες H<sub>2</sub>ndc-oh (0,021g, 0,09mmol) και H<sub>3</sub>tatab (0.033g, 0.07mmol). Το φιαλίδιο στην συνέχεια τοποθετείται σε προθερμασμένο φούρνο στους 85 °C για 20h. Μετά την πάροδο των 20h απομονώθηκαν πορτοκαλόχρωμοι εξαγωνικοί πρισματικοί κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι αυτοί ήταν κατάλληλοι για ανάλυση δομής μέσω περίθλασης ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου.

### **3.1.3. Δομική ανάλυση και χημική και θερμική σταθερότητα των υλικών UoC-1a,b και UoC-2a,b**

Η κρυσταλλικότητα των UoC-1a και UoC-1b μελετήθηκε αρχικά με περίθλαση ακτίνων-Χ σε δείγμα σκόνης. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης φαίνονται στο παράρτημα. Το UoC-1a κρυσταλλώνει ως άχρωμη μικροκρυσταλλική σκόνη. Η μελέτη του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης δείχνει ότι είναι ισοδομικό με το IRMOF-9, το οποίο είναι μια δις αλληλοδιεισδυόμενη δομή βασισμένη στην SBU της ομάδας των IRMOFs, Zn<sub>4</sub>O(-CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>. Ο χημικός τύπος του UoC-1a είναι Zn<sub>4</sub>O(bboh)<sub>3</sub>.

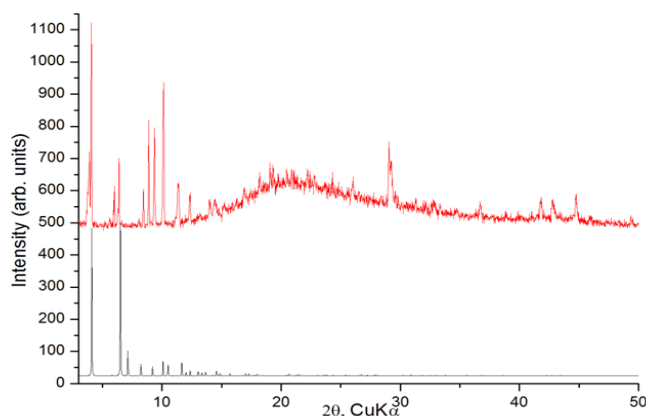
Το UoC-1b προέκυψε χρησιμοποιώντας το H<sub>2</sub>bboh και το μη τροποποιημένο H<sub>2</sub>brdc σε ισομοριακές ποσότητες. Οι κρύσταλλοι που προέκυψαν ήταν κατάλληλοι για ανάλυση μέσω περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Η ανάλυση της δομής μέσω περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου του UoC-1b έδειξε ότι το σύστημα κρυσταλλώνει στο ορθορομβικό σύστημα (space group *Pnma*) και έχει παρόμοια δομή αλλά δεν είναι ισοδομικό με το IRMOF-9. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 22, το πλέγμα αποτελείται από τετραμεταλλικές πλειάδες Zn<sup>2+</sup> οι οποίες γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω των δικαρβοξυλικών υποκαταστατών, ενώ στην πλειάδα συμμετέχει και ένα O<sup>2-</sup>. Η πλειάδα συμπληρώνεται από 6 υποκαταστάτες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 22b, τέσσερις ισημερινοί υποκαταστάτες bboh<sup>2-</sup> και δύο μεσημβρινοί brdc<sup>2-</sup> συναρμόζονται πάνω στις οκταεδρικές μονάδες [Zn<sub>4</sub>O]<sup>6+</sup>, σχηματίζοντας το πλέγμα του UoC-1b. Ο τύπος που προκύπτει είναι Zn<sub>4</sub>O[(bboh)<sub>2</sub>brdc]. Στο Σχήμα 24a φαίνεται ότι το UoC-1b αποτελείται από δύο ανεξάρτητα πλέγματα, σε τέτοια θέση μεταξύ τους αφήνοντας σχετικά μεγάλες και προσβάσιμες, όπως αποκαλύφθηκε, κοιλότητες. Η απόσταση μεταξύ των κεντρικών O δύο γειτονικών πλειάδων από δύο διαφορετικά πλέγματα είναι 12,181(6)Å, η οποία είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτήν του IRMOF-9 και οφείλεται στην παρουσία των -OH ομάδων ανάμεσά τους με αποτέλεσμα ο χώρος μεταξύ των δύο διαφορετικών πλεγμάτων να μεγαλώνει. Κάτι τέτοιο έχει αναφερθεί και στην βιβλιογραφία για υλικά που φέρουν τον υποκαταστάτη H<sub>2</sub>brdc τροποποιημένο με ελεύθερες ομάδες (π.χ. -SO<sub>2</sub>, -CHO, μέθυλομάδες) και που παρουσιάζουν αλληλοδιείσδυση.<sup>127</sup> Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το UoC-1b βρίσκονται στο παράρτημα (πίνακας 14).

Αλλαγή κωδικού πεδίου



**Σχήμα 24.** a) Τα δύο πλέγματα που απαρτίζουν το UoC-1b και βρίσκονται σε δυναμική θέση μεταξύ τους. Οι πορτοκαλί σφαίρες υποδεικνύουν τον προσβάσιμο χώρο του πόρου. b) Το περιβάλλον

συναρμογής της ψευδο-οκταεδρικής  $Zn_4O(-CO_2)_6$  ανόργανης μεταλλικής SBU. Οι ισημερινοί υποκαταστάτες αποτελούνται από  $bboh^{2-}$  και οι μεσημβρινοί από  $brdc^{2-}$ .

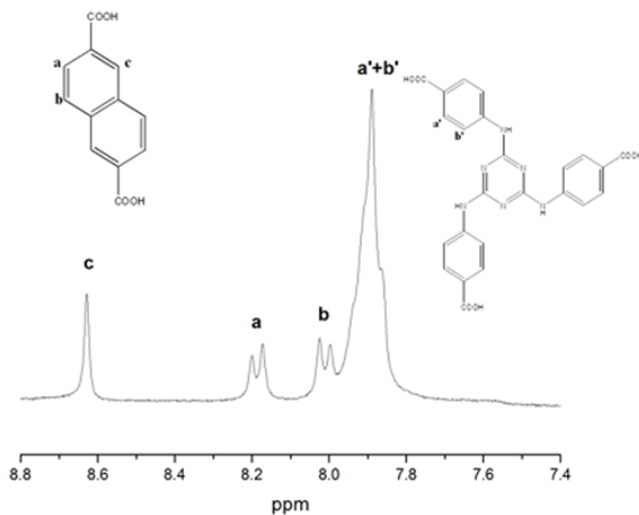


**Σχήμα 25.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης του UoC-2b (πάνω) και το αντίστοιχο υπολογισμένο διάγραμμα από την κρυσταλλική δομή του MOF-205 (κάτω).

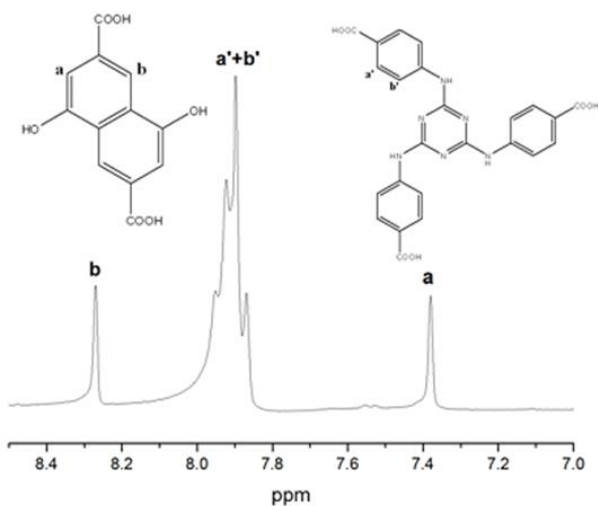
Τα UoC-2a και UoC-2b κρυσταλλώνουν ως πολύ μεγάλοι πρισματικοί κρύσταλλοι. Παρόλο που αναμένεται να έχουν πολύ καλή περίθλαση κατά την ανάλυση δομής μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου, αυτό δεν κατέστη δυνατό με τον εξοπλισμό του εργαστηρίου. Κρίθηκε λοιπόν σκόπιμο να γίνει ανάλυση μέσω περίθλασης ακτίνων X σε σύγχροτρο. Δυστυχώς όμως το εξαιρετικά μεγάλο κελί των υλικών δεν μας επέτρεψε να λύσουμε την δομή. Ως την στιγμή που γράφεται η παρούσα διατριβή δεν έχει αναλυθεί η δομή. Συγκρίνοντας όμως τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης των υλικών με τα υπολογισμένα διαγράμματα της δομής του MOF-205 προκύπτει ότι τα δύο υλικά έχουν παρόμοια δομή. Στο σχήμα 25 φαίνεται ενδεικτικά η σύγκριση του διαγράμματος του UoC-2a με αυτό του MOF-205.

Στο MOF-205 η σχέση που έχουν οι δύο υποκαταστάτες, μέσα στο υλικό, είναι  $L^{1_{4/3}}/L^2$ . Αυτό μεταφράζεται σε μια σχέση  $L^1/L^2$  περίπου 1,33. Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν ακόμα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα δύο υλικά UoC-2a και UoC-2b, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το  $^1H$  NMR των διαλυμένων σε HF και DMSO  $d_6$  υλικών και συγκρίνοντας την σχέση των δύο υποκαταστατών μεταξύ τους, να αποφανθούμε, σε συνδυασμό με τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X σκόνης, για την δομή. Όπως φαίνεται στα σχήματα 26 και

27 τα δύο υλικά έχουν μια σχέση μεταξύ των δύο υποκαταστατών πολύ κοντά στο MOF-205. Πιο συγκεκριμένα στο UoC-2a η σχέση  $L^1/L^2$  είναι 1,26 και στο UoC-2b είναι 1,25.



**Σχήμα 26** Μέρος του  $^1\text{H}$  NMR του διαλυμένου με HF UoC-2a όπου φαίνεται η σχέση μεταξύ των δύο υποκαταστατών. Εδώ είναι  $L^1/L^2=1,26$ .



**Σχήμα 27.** Μέρος του  $^1\text{H}$  NMR του διαλυμένου με HF UoC-2b όπου φαίνεται η σχέση μεταξύ των δύο υποκαταστατών. Εδώ είναι  $L^1/L^2=1,25$ .



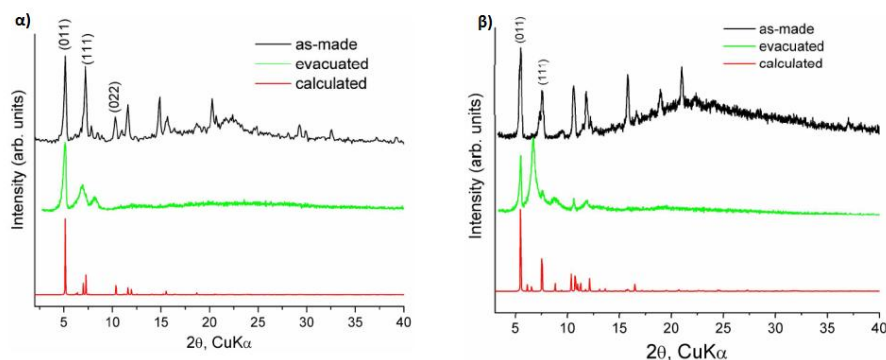
Τα υλικά τύπου IRMOF δεν χαρακτηρίζονται από υψηλή χημική σταθερότητα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο δεσμός Zn-O μεταξύ του μετάλλου και του O του υποκαταστάτη υδρολύεται σχετικά εύκολα. Μάλιστα είναι ένα από τα μεγάλα μειονεκτήματα των υλικών αυτών για χρήση τους ως προσροφητικά μέσα για την αποθήκευση CO<sub>2</sub> σε απαέρια καύσης, καθώς ένα από τα κύρια συστατικά της καύσης, το H<sub>2</sub>O με την μορφή υδρατμών, καταστρέφει το υλικό. Κάτι τέτοιο φαίνεται και από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης (PXRD) των υλικών μετά την προσρόφηση, όπου φαίνεται ότι χάνουν σημαντικό μέρος της κρυσταλλικότητάς τους. Παρόλα αυτά τα IRMOFs έχουν υψηλή σχετικά θερμική σταθερότητα, αντέχοντας σε θερμοκρασίες μέχρι και 500 °C. Στο παράρτημα φαίνονται τα διαγράμματα TG των υλικών. Βλέπουμε ότι τα UoC-1a και -1b αντέχουν σε θερμοκρασίες ως 400 °C περίπου όπου και καταστρέφονται.

#### **3.1.4. Μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων των υλικών UoC-1a,b και UoC-2a**

Τα υλικά αφού εκπλύθηκαν αρκετές φορές με EtOH, αδειάστηκαν από τους περιεχόμενους διαλύτες με ξήρανση υπερκρίσιμου σημείου CO<sub>2</sub> (SCD). Η χρήση της SCD για το άδειασμα των MOFs από τους περιεχόμενους στους πόρους διαλύτες έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και δίνει υλικά πρακτικά ελευθέρως διαλυτών χωρίς να καταστρέφεται το πλέγμα τους.<sup>128</sup> Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα PXRD τα ενεργοποιημένα δείγματα είναι πολύ ασταθή στον αέρα. Για αυτό το λόγο, ο χειρισμός των δειγμάτων μετά την απαέρωση πραγματοποιήθηκε με μεγάλη προσοχή ώστε να μην εκτεθούν στον αέρα.

Μελετώντας τα δεδομένα από την προσρόφηση N<sub>2</sub> στους 77K και για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας βλέπουμε ότι τα UoC-1a και UoC-1b έχουν συγκρίσιμες ειδικές επιφάνειες BET, στα 901 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> και 1162 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι αρκετά χαμηλότερα από την αντίστοιχη επιφάνεια του IRMOF-9, το οποίο οφείλεται στην παρουσία των -OH ομάδων ανάμεσα στα αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα του υλικού, τα οποία, όπως αναπτύχθηκε και κατά την ανάλυση της δομής, μεγαλώνουν την απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών πλεγμάτων και άρα ελαττώνουν τον προσβάσιμο πόρο του υλικού (πορτοκαλί σφαίρα στο Σχήμα 22). Σύμφωνα με την πλατφόρμα PLATON, βλέπουμε ότι τα δύο υλικά έχουν όγκο πόρων 0,39 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> και 0,57 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, αντίστοιχα για τα UoC-1a και UoC-1b και βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις τιμές όπως προέκυψαν από τις μελέτες προσρόφησης N<sub>2</sub> 77K (0,31 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> και 0,49 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> αντίστοιχα). Τα υλικά

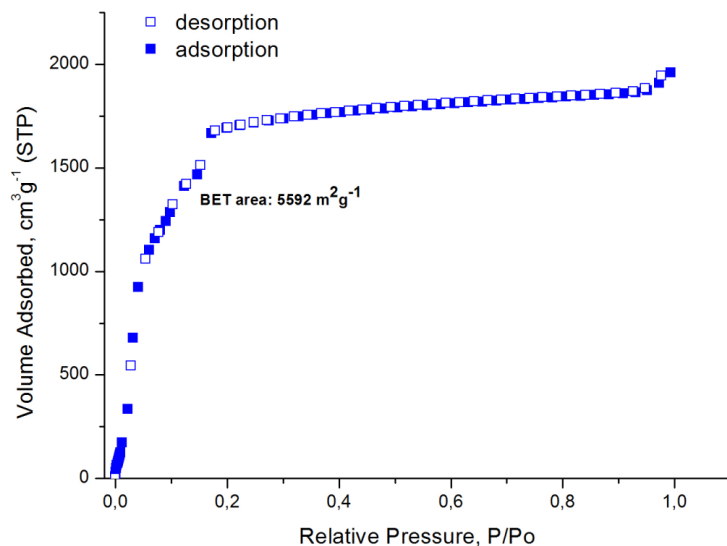
καταστρέφονται μερικώς κατά την απαέρωσή τους, όπως αποκαλύπτεται από τα διαγράμματα PXRD (σχήμα 28).



**Σχήμα 28.** Πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή και του κενού διαλυτών των α) UoC-1a και UoC-1b σε παράθεση με το υπολογισμένο από τη δομή διάγραμμα του IRMOF-9 (κόκκινη γραμμή).

Πρόσφατα δημοσιεύτηκε έρευνα γύρω από την επίδραση της τροποποίησης στο IRMOF-9, με την -OH μεταξύ άλλων.<sup>129</sup> Η ειδική επιφάνεια που αναφέρουν για το πλήρως τροποποιημένο υλικό είναι  $1262 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ελάχιστα μεγαλύτερη από αυτή που έχουμε δημοσιεύσει και παρόλο που το συγκεκριμένο υλικό είναι το δις τροποποιημένο με -OH ομάδες σε μέτα θέση, μία σε κάθε φαινύλιο,  $\text{H}_2\text{brdc}$ . Τα δεδομένα που παρουσιάζουν όμως για το εύρος πόρων από την θεωρία **Non Local Density Functional Theory** (NLDFT) είναι διαφορετικά. Τα δεδομένα NLDFT για τα UoC-1a και UoC-1b δίνουν μια κορυφή στα  $12,5\text{\AA}$  και  $13,5\text{\AA}$  αντίστοιχα, ενώ αναφέρουν στην συγκεκριμένη έρευνα μια κορυφή στα  $11,6\text{\AA}$  περίπου (βλέπε παράρτημα, Σχήμα 79.)

Αλλαγή κωδικού πεδίου



**Σχήμα 29.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-2a.

Στην περίπτωση των UoC-2a και UoC-2b μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια μόνο του πρώτου από δεδομένα προσρόφησης Ar στους 87K (σχήμα 29.), καθώς δεν επετεύχθη το πλήρες άδειασμα του δεύτερου από τους διαλύτες. Η ειδική επιφάνεια του UoC-2a μετρήθηκε στα  $5592 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Η επιφάνεια αυτή είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη BET επιφάνεια του MOF-205 ( $4460 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) και μικρότερη από το μεγαλύτερο ανάλογό του το MOF-210 ( $6240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Συγκρίσιμη επιφάνεια αν και μικρότερη έχει το UMCM-2 στα  $5200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>44b</sup> Τα δεδομένα από την ανάλυση NLDFT έδωσαν τρεις κορυφές στα  $14,2\text{\AA}$  και  $16,2\text{\AA}$  ενώ υπάρχει και μια κορυφή στο μεσοπορώδες στα  $26,3\text{\AA}$ .

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες των υλικών, ως προς την προσρόφηση  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{H}_2$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Από τα δεδομένα προσρόφησης  $\text{CO}_2$  του UoC-1a (σχήμα 30.), στους 273K και 298K, προέκυψαν, η  $Q_{st}^o$  και είναι  $27,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Συγκρίνοντας την  $Q_{st}^o$  με άλλα υλικά που δεν περιέχουν  $-\text{OH}$  ομάδες, τα IRMOF-1, MOF-177 και UMCM-1, μεταξύ άλλων, είναι πολύ υψηλότερη ( $15,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $14,43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  και  $11,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  αντίστοιχα).<sup>53</sup> Στην πρόσφατη έρευνα που αναφέρθηκε παραπάνω και αφορά το υλικό που φέρει τον δις τροποποιημένο με  $-\text{OH}$  ομάδες υποκαταστάτη τα δεδομένα που παρουσιάζονται ως προς την προσρόφηση  $\text{CO}_2$ , δείχνουν ότι η  $Q_{st}^o$  όμως είναι πολύ

Αλλαγή κωδικού πεδίου

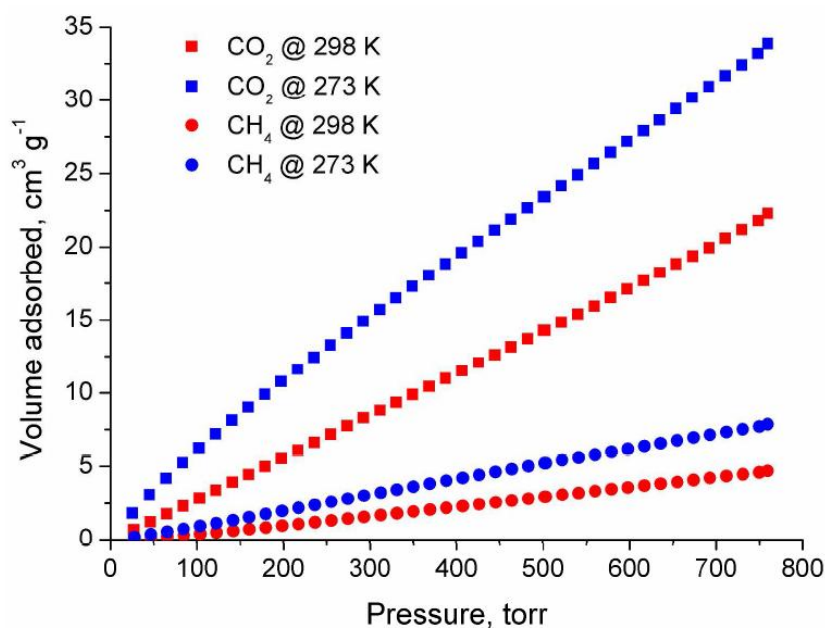
μεγαλύτερη για το UoC-1a τόσο σε σχέση με το IRMOF-9 ( $22,73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) όσο και το πλήρως -OH τροποποιημένο ( $16,95\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).<sup>129</sup> Αυτό φαίνεται παράλογο αν αναλογιστεί κανείς ότι περισσότερες -OH ομάδες θα έπρεπε να μεταφραστεί σε μεγαλύτερη  $Q_{st}^o$  παρόλα αυτά βλέπουμε μια διαφορά περίπου  $10,7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Την συγκεκριμένη διαφορά την αποδίδουν στο γεγονός ότι οι λειτουργικές ομάδες κατευθύνονται προς τον μικρό πόρο που δημιουργείται μεταξύ των αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων. Από προσομοιώσεις DFT που πραγματοποιήσαν παρατήρησαν ότι στο IRMOF-9, το  $\text{CO}_2$  προσροφάται στον μικρό πόρο που δημιουργείται μεταξύ των δύο αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων ευνοούμενο από την αλληλεπικάλυψη του δυναμικού των δύο πλεγμάτων. Αντίθετα η υψηλή τροποποίηση φράσει τον συγκεκριμένο πόρο και το  $\text{CO}_2$  προσροφάται στον μεγαλύτερο πόρο μόνο, με αποτέλεσμα να μην αλληλεπιδρά με τις λειτουργικές ομάδες. Αυτό καταδεικνύει ότι η αυξημένη αλληλεπικάλυψη των δυναμικών των τοιχωμάτων, εξαιτίας της παρουσίας μικρών πόρων, είναι πιο σημαντική ενεργειακά στην προσρόφηση  $\text{CO}_2$ , από πιθανή τροποποίηση του υλικού με προσθήκη ομάδων.<sup>130</sup> Στην περίπτωση του UoC-1a η παρουσία μόνο μίας -OH ομάδας δεν φράσει τους μικρούς πόρους που δημιουργούνται, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση της προσρόφησης. Παρόλα αυτά η σημαντική αύξηση στην  $Q_{st}^o$ , της τάξης των  $5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , του UoC-1a σε σχέση με το μη τροποποιημένο IRMOF-9, υποδεικνύει την συνεισφορά των -OH ομάδων στην αύξηση της προσρόφησης του  $\text{CO}_2$  και βρίσκεται σε καλή συμφωνία με άλλες πρόσφατα δημοσιευμένες έρευνες γύρω από υλικά που φέρουν -OH ομάδες.<sup>119c, 119d, 119h, 131</sup> Επιπροσθέτως καταγράφηκαν οι αντίστοιχες προσροφήσεις  $\text{CH}_4$  για το UoC-1a από τις οποίες προέκυψαν οι εκλεκτικότητες έναντι του  $\text{CO}_2$  σε σχέση με την κάλυψη επιφάνειας, σύμφωνα με το IAST. Για 5/95 μοριακό μίγμα των αερίων η εκλεκτικότητα στους 298K/273K είναι 7,6/8,8 αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τις υψηλότερες αντίστοιχες για MOFs που περιέχουν την SBU  $\text{Zn}_4\text{O}(-\text{CO}_2)_6$ .<sup>53</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

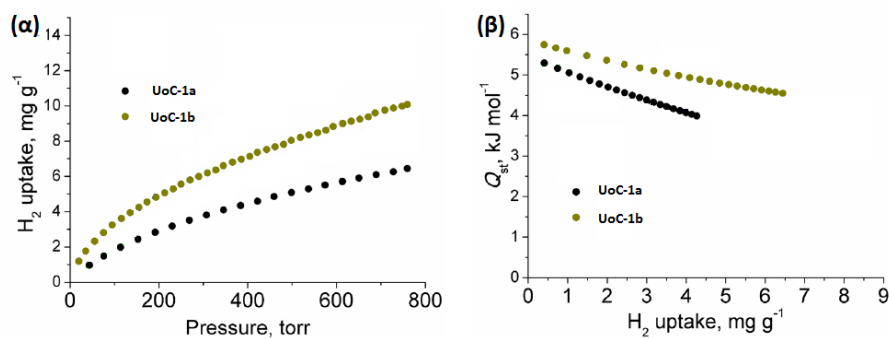
Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου



Σχήμα 30. Ισόθερμοι προσρόφησης CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> στους 273K και 298K για το UoC-1a.



Σχήμα 31. (α) Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 1bar για τα UoC-1a και UoC-1b. (β) Ισοστερικές ενθαλπίες προσρόφησης H<sub>2</sub> για τα δύο υλικά.

Για το H<sub>2</sub>, παρόλο που στα MOFs που περιέχουν την SBU “Zn<sub>4</sub>O” το H<sub>2</sub> προσροφάται κυρίως σε αυτές τις ανόργανες θέσεις, άλλα χαρακτηριστικά συμβάλλουν στην αύξηση της προσρόφησης του αερίου και της Q<sub>st</sub><sup>o</sup>, όπως το μέγεθος του πόρου, η προσρόφηση στους αρωματικούς δακτυλίους και η αλληλοδιείσδυση.<sup>22b, 108</sup> Οπότε δεδομένου ότι τα υλικά βασίζονται όλα σε αυτήν την ανόργανη “Zn<sub>4</sub>O” SBU οι διαφορές στην ενθαλπία

προσρόφησης του H<sub>2</sub> σε σχέση μεταξύ τους αλλά και με τα μη τροποποιημένα ανάλογά τους, σχετίζονται με την τροποποίηση που φέρουν στους αρωματικούς δακτυλίους, το διαφορετικό μέγεθος πόρων ή/ και την αλληλοδιείσδυση. Ειδικά στην περίπτωση των UoC-1a και UoC-1b το φαινόμενο που αναμένεται να αυξήσει την προσρόφηση του H<sub>2</sub>, είναι η αλληλοδιείσδυση. Αυτό πειραματικά μεταφράζεται σε αυξημένη  $Q_{st}^o$  για το UoC-1a (5,5kJ·mol<sup>-1</sup>) και το UoC-1b (5,8kJ·mol<sup>-1</sup>). Από τα δύο υλικά το UoC-1a έχει την μικρότερη προσρόφηση 0,6 wt% στα 1bar το οποίο οφείλεται στην μικρότερη ειδική επιφάνεια και στην χαμηλότερη  $Q_{st}^o$ . Στην περίπτωση του UoC-1b η προσρόφηση είναι μεγαλύτερη περίπου 1,0 wt% στα 1bar. Οι ισόθερμοι προσρόφησης για τα δύο υλικά αλλά και οι αντίστοιχες  $Q_{st}$  φαίνονται στο σχήμα 31. Παρόλα αυτά, η συνολική εικόνα για τα δύο υλικά δεν είναι ικανοποιητική, αν τα συγκρίνουμε με το IRMOF-9 καθώς το συγκεκριμένο MOF προσροφά 1,17 wt% κάτι περισσότερο από το UoC-1b και περίπου δύο φορές όσο το UoC-1a.<sup>132</sup> Αυτό οφείλεται στην μικρότερη επιφάνεια των τροποποιημένων υλικών.

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Μελετήθηκαν και οι αντίστοιχες προσροφητικές ιδιότητες του UoC-2a ως προς το H<sub>2</sub>. Το υλικό παρουσιάζει μια προσρόφηση 1,38 wt% στους 77K και 1bar. Συγκρίνοντας την τιμή αυτή με το UMCM-1,<sup>133</sup> βλέπουμε ότι βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία τα δύο υλικά μεταξύ τους (1,35 wt% στα 77K και 1bar). Αυτές οι μεσαίες τιμές υποδεικνύουν ότι το UoC-2a είναι αρκετά ενδιαφέρον για προσρόφηση H<sub>2</sub> σε κρυογονικές συνθήκες και χαμηλές πιέσεις και μπορεί η προσρόφηση να αυξηθεί σημαντικά σε υψηλότερες πιέσεις.<sup>132</sup> Παρόμοιες τιμές έχουν για προσρόφηση H<sub>2</sub>, άλλα υλικά που περιέχουν την Zn<sub>4</sub>O(-CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> SBU, όπως είναι τα DUT-6, MOF-177 και MOF-5.

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

### 3.1.5. Συμπεράσματα

Τα MOFs με μεταλλικές πλειάδες Zn<sub>4</sub>O έχουν παρόμοια δομή με το IRMOF-9 στην περίπτωση των UoC-1a και UoC-1b και με το MOF-205 στην περίπτωση των UoC-2a και UoC-2b.

Τα UoC-1a και 1b αποτελούνται από δύο αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα με τους τροποποιημένους H<sub>2</sub>bboh υποκαταστάτες να κατευθύνονται προς το χώρο ανάμεσα στα δύο πλέγματα. Η αλληλοδιείσδυση προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειας και το πόρου του υλικού αλλά προκαλεί αύξηση στις προσροφητικές ιδιότητες του υλικού. Είναι ενδιαφέρον ότι το UoC-1a έχει μεγαλύτερη προσρόφηση CO<sub>2</sub> στους 273K και  $Q_{st}^o$  σε σχέση

τόσο με το IRMOF-9 όσο και με το πλήρως –OH τροποποιημένο αντίστοιχο υλικό από την βιβλιογραφία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τροποποίηση του υποκαταστάτη στα υλικά αυτά δεν μπλοκάρει τον χώρο μεταξύ των δύο πλεγμάτων και η –OH ομάδα είναι προσβάσιμη στο αέριο. Επίσης υπολογίστηκε, σύμφωνα με το IAST, η εκλεκτικότητα του UoC-1a για 5/95 μοριακό μίγμα των αερίων στους 298K/273K και είναι 7,6/8,8 αντίστοιχα, τυπικές για υλικά που περιέχουν την Zn<sub>4</sub>O SBU. Τα δύο υλικά, UoC-1a και UoC-1b, δεν έχουν τόσο καλή προσρόφηση H<sub>2</sub> σε σχέση με το αρχικό IRMOF-9, αφού προσροφούν 0.6wt% και 1 wt% αντίστοιχα, πολύ λιγότερο από το IRMOF-9, που προσροφά 1,17wt%.

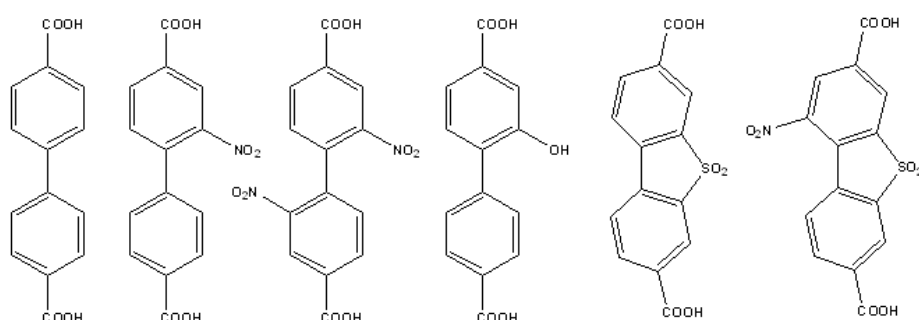
Στην περίπτωση των UoC-2a και UoC-2b, μεγάλοι πρισματικοί εξαγωνικοί κρύσταλλοι των υλικών, προέκυψαν από την σύνθεση των υλικών αλλά δεν κατέστη δυνατή η ανάλυση της δομής μέσω XRD μονοκρυστάλλου. Η δομή επιβεβαιώθηκε από την σύγκριση των XRD σκόνης των υλικών με τα αντίστοιχα του MOF-205 και με την μελέτη της σχέσης των δύο υποκαταστατών μέσα στο υλικό από φάσματα <sup>1</sup>H NMR. Το UoC-2a βρέθηκε να έχει μεγαλύτερη BET επιφάνεια από το MOF-205 και το UMCM-1 και μικρότερη από το MOF-210. Προσροφά περίπου 1,38 wt%, πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή του UMCM-1. Η τιμή αυτή καθιστά το UoC-2a πολλά υποσχόμενο για μέσο προσρόφησης H<sub>2</sub> σε κρυογονικές συνθήκες.

### 3.2. Σύνθεση υλικών με διτοπικούς υποκαταστάτες και μεταλλικά κέντρα $Zr^{4+}$ .

Μία ομάδα υλικών τα οποία έχουν τραβήξει αρκετά το ενδιαφέρον είναι τα υλικά τύπου UiO-66. Τα συγκεκριμένα υλικά αποτελούνται από εξαμεταλλικές πλειάδες  $Zr^{4+}$  γεφυρωμένες μεταξύ τους με διτοπικούς υποκαταστάτες. Στο αρχικό UiO-66 χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης τερεφθαλικό οξύ ενώ αυξάνοντας το μήκος του υποκαταστάτη αυξάνεται και η διάμετρος του πόρου και έτσι χρησιμοποιώντας τον υποκαταστάτη 4,4'-διφαινυλο-δικαρβοξυλικό προέκυψε υλικό με μεγαλύτερο μέγεθος πόρου και την ίδια συνδεσιμότητα, το UiO-67. Αυτό που κάνει αρκετά ενδιαφέροντα τα συγκεκριμένα υλικά είναι η σχετική θερμική τους σταθερότητα δεδομένου ότι αντέχουν σε θερμοκρασίες πάνω από 500 °C. Παρόλο που το UiO-66 έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό δεν υπάρχουν αναφορές για μελέτες πάνω στο UiO-67, πόσο μάλλον με τροποποιημένο υποκαταστάτη.

Η λειτουργική ομάδα έχει αρκετά μεγάλη σημασία στην προσρόφηση του  $CO_2$ . Η παρουσία σουλφόνο ομάδας ( $-SO_2$ ), όπως μας έχουν δείξει προηγούμενες μελέτες μπορεί να έχει αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου με το αέριο. Για τον ίδιο λόγο μελετήθηκαν το δίνιτρο- παράγωγο και ο νίτροσουλφόνο τροποποιημένος υποκαταστάτης. Επίσης συντέθηκε το υδρόξυ παράγωγο του UiO-67, καθώς η  $-OH$  ομάδα του υποκαταστάτη μπορεί να αλληλεπιδράσει με το μόριο του  $CO_2$

#### 3.2.1. Σύνθεση των υποκαταστατών



**Σχήμα 32.** Οι υποκαταστάτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των τροποποιημένων UiO-67. Από αριστερά προς τα δεξιά: το αρχικό  $H_2bprdc$ , το  $H_2bbn$ , το  $H_2bbn_2$ , το  $H_2bbbh$ , το  $H_2bbbs$ , και το  $H_2bbns$ .



Συνολικά οι υποκαταστάτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φαίνονται στο σχήμα πάνω.

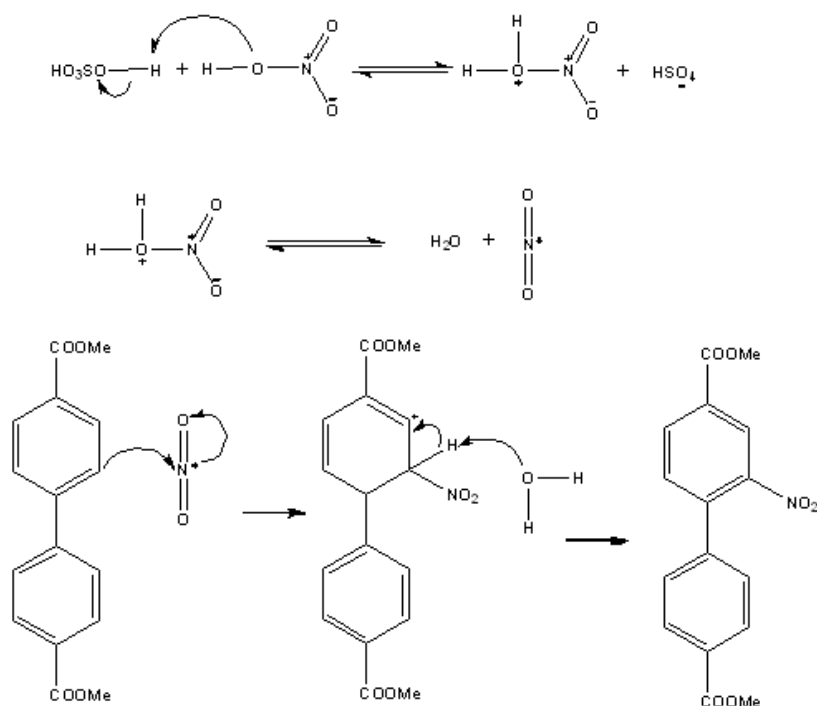
Τα σουλφόνο ( $H_2bbs$ ) και υδρόξυ ( $H_2bboh$ ) παράγωγα του υποκαταστάτη συντέθηκαν σύμφωνα με την πορεία που ακολουθήθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο.<sup>1b</sup>  
<sup>125</sup> Το δίνιτρο παράγωγο του υποκαταστάτη συντέθηκε σύμφωνα με την παρακάτω πορεία.<sup>134</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Σε σφαιρική φιάλη των 20ml, η οποία φέρει μαγνητική ράβδο, μεταφέρονται 1g (3,7 mmol) από τον μεθυλεστέρα του  $H_2brdc$  και διαλύονται σε 5ml πυκνού  $H_2SO_4$ . Στην συνέχεια, σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθενται στάγδην σε μια περίοδο 20 λεπτών, διάλυμα 2ml  $HNO_3$  65% σε 4 ml  $H_2SO_{4(c)}$ . Το διάλυμα αφήνεται να αναδευτεί για 1h και στην συνέχεια αποχύνεται στάγδην σε κωνική φιάλη που περιέχει περίπου 200 ml πάγου. Αμέσως σχηματίζεται ένα υποκίτρινο στερεό το οποίο διηθείται, εκπλένεται με νερό και αφήνεται να στεγνώσει οπότε και προκύπτουν 1,282 g (3.56 mmol, 96%) προϊόντος.

Στην συνέχεια ο εστέρας μετατρέπεται στο αντίστοιχο οξύ. Πιο συγκεκριμένα το αποξηραμένο προϊόν μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει 1:1:1 διάλυμα THF/MeOH/ NaOH(10%) και τίθεται υπό ανάδευση σε επαναρροή. Την επόμενη μέρα οι πτητικοί διαλύτες απομακρύνονται σε rotary evaporator. Στο μείγμα που απομένει προστίθενται 10ml νερό και 5ml  $HCl_{(c)}$  οπότε προκύπτει ένα υπόλευκο προς ελαφρώς κίτρινο στερεό. Το στερεό διηθείται και ξεραίνεται στους 67 °C οπότε και προκύπτουν 1,133 g (3.45 mmol, 97%) προϊόντος.



**Σχήμα 33** Συνολικός μηχανισμός αντίδρασης για την παρασκευή του εστέρα του  $\text{H}_2\text{bbn}$ .

Το μονόνιτρο τροποποιημένο  $\text{H}_2\text{brdc}$  συντέθηκε τροποποιώντας την σύνθεση του δίνιτρο.<sup>134</sup> Πιο συγκεκριμένα σε σφαιρική φιάλη των 20ml, η οποία φέρει μαγνητική ράβδο, μεταφέρονται 1g (3,7 mmol) από τον μεθυλεστέρα του  $\text{H}_2\text{brdc}$  και διαλύονται σε 5ml πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Στην συνέχεια, σε παγόλουτρο, προστίθενται στάγδην σε μια περίοδο 10 λεπτών, διάλυμα 0,42 ml  $\text{HNO}_3$  65% σε 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$ . Κατά την προσθήκη των  $\text{NO}_2$  πρέπει η θερμοκρασία να παραμένει στους 0 °C ώστε να αποφευχθεί η περαιτέρω νίτρωση του δεύτερου δακτυλίου. Σε αυτό το στάδιο η προσθήκη μελετάται με TLC. Ένα επιπλέον διάλυμα  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  προστίθεται 0,65ml/1ml προστίθεται στην αντίδραση σε μια περίοδο 10min. Σε αυτό το σημείο η πορεία της προσθήκης μελετάται με NMR. Τέλος ένα ακόμα διάλυμα  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  0.8ml/1ml προστίθεται στην αντίδραση σε μια περίοδο 10min. Το διάλυμα αποχύνεται σε κωνική φιάλη που περιέχει περίπου 100 ml πάγου. Αμέσως σχηματίζεται ένα υπόλευκο στερεό το οποίο διηθείται, εκπλένεται με νερό και αφήνεται να στεγνώσει οπότε και προκύπτουν 1,120 g (3.56 mmol, 96%) προϊόντος. Το προϊόν μετατρέπεται στον αντίστοιχο εστέρα με παρόμοιο τρόπο με το αντίστοιχο δίνιτρο προϊόν. Αντίστοιχα λοιπόν προέκυψαν 0,908g (3,2mmol, 88,9%). Το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  είναι απαραίτητο για την

Αλλαγή κωδικού πεδίου

δημιουργία των ριζών  $-\text{NO}_2$  οι οποίες απαιτούνται για την νίτρωση και η συνολική αντίδραση φαίνεται στο παραπάνω σχήμα.

Η σύνθεση του σουλφόνο-νίτρο παραγώγου συντέθηκε με παρόμοιο τρόπο με το σουλφονομένο προϊόν. Πιο συγκεκριμένα σε σφαιρική των 50 ml μεταφέρθηκαν 200mg (0,7mmol) του  $\text{H}_2\text{bbn}$  και 1 ml  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  και το σύστημα τέθηκε υπό ανάδευση και επαναρροή περίπου στους 145-150 °C. Την επόμενη μέρα το σκούρο καφέ διάλυμα εξουδετερώθηκε με περίπου 200ml τριμμένο πάγο. Το καφέ στερεό που προέκυψε απομονώθηκε με διήθηση και αφού εκπλήθηκε ξυράνθηκε στους 67 °C. Προέκυψαν 218 mg (0.63mmol, 90%) του  $\text{H}_2\text{bbns}$ .

### 3.2.2. Σύνθεση των υλικών

Συντέθηκαν υλικά με τους υποκαταστάτες που φαίνονται στο σχήμα 28. Σε αυτούς δόθηκαν οι κωδικοί  $\text{UoC-3}$  ως 9 ακολουθούμενοι από τον τροποποιητή που χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης, σε περίπτωση που κάποιο υλικό συντέθηκε με διαφορετικούς τροποποιητές. Στον Πίνακα 5 φαίνονται επιγραμματικά τα διαφορετικά υλικά τα οποία συντέθηκαν.

Σύνθεση του  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$ : Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 9ml DMF και 1 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,033g (0,11mmol)  $\text{H}_2\text{bbs}$  και 0,038g (0,16mmol)  $\text{ZrCl}_4$ . Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους 120 °C με ρυθμό 0,5 °C/min όπου και έμεινε για 24h. Το υπόλειπο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το  $\text{H}_2\text{bbs}$  στο ενεργοποιημένο δείγμα): 54%

Σύνθεση του  $\text{UoC-3}_{\text{HCl}}$ : Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 9ml DMF και 0,5 ml HCl (37%) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,033g (0,11mmol)  $\text{H}_2\text{bbs}$  και 0,038g (0,16mmol)  $\text{ZrCl}_4$ . Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους 120 °C με ρυθμό 0,5 °C/min όπου και έμεινε για 24h. Το υπόλειπο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το  $\text{H}_2\text{bbs}$  στο ενεργοποιημένο δείγμα): 41%

Σύνθεση του  $\text{UoC-4}_{\text{AcOH}}$ : Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 9ml DMF και 1 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,033g (0,11mmol)  $\text{H}_2\text{bbs}$  και 0,051g

(0,16mmol)  $\text{HfCl}_4$ . Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους  $120\text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό  $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  όπου και έμεινε για 24h. Το υπόλευκο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το  $\text{H}_2\text{bbs}$  στο ενεργοποιημένο δείγμα): 52%

Σύνθεση του  $\text{UoC-4}_{\text{HCl}}$ : Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 18ml DMF και 1ml HCl (37%) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,099g (0,32mmol)  $\text{H}_2\text{bbs}$  και 0,152g (0,47mmol)  $\text{HfCl}_4$ . Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους  $120\text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό  $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  όπου και έμεινε για 24h. Το υπόλευκο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το  $\text{H}_2\text{bbs}$  στο ενεργοποιημένο δείγμα): 44%

Σύνθεση του  $\text{UoC-5}_{\text{AcOH}}$ : Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 18ml DMF και 2 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,127g (0,5mmol)  $\text{H}_2\text{brdc}$  και 0,08g (0,34mmol)  $\text{ZrCl}_4$ . Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους  $120\text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό  $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  όπου και έμεινε για 24h. Το λευκό στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το  $\text{H}_2\text{brdc}$  στο ενεργοποιημένο δείγμα): 51%

Σύνθεση του  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$ : Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 18ml DMF και 1 ml HCl (37%) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,127g (0,5mmol)  $\text{H}_2\text{brdc}$  και 0,08g (0,34mmol)  $\text{ZrCl}_4$ . Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους  $120\text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό  $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  όπου και έμεινε για 24h. Το λευκό στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το  $\text{H}_2\text{brdc}$  στο ενεργοποιημένο δείγμα): 45%

Σύνθεση του  $\text{UoC-6}$ : Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 9ml DMF και 1 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,033g (0,1mmol)  $\text{H}_2\text{bbn}_2$  και 0,038g (0,16mmol)  $\text{ZrCl}_4$ . Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους  $120\text{ }^\circ\text{C}$  με ρυθμό  $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  όπου και έμεινε για 24h. Το υποκίτρινο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το  $\text{H}_2\text{bbn}_2$  στο ενεργοποιημένο δείγμα): 54%

Σύνθεση του UoC-7<sub>AcOH</sub>: Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 19ml DMF και 1 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,086g (0,33mmol) H<sub>2</sub>bboh και 0,110g (0,46mmol) ZrCl<sub>4</sub>. Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους 120 °C με ρυθμό 0,5 °C/min όπου και έμεινε για 24h. Το υπόλευκο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το H<sub>2</sub>bboh στο ενεργοποιημένο δείγμα): 41%

Σύνθεση του UoC-7<sub>HCl</sub>: Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 9ml DMF και 0,5 ml HCl (37%) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,034g (0,11mmol) H<sub>2</sub>bboh και 0,038g (0,16mmol) ZrCl<sub>4</sub>. Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους 120 °C με ρυθμό 0,5 °C/min όπου και έμεινε για 24h. Το υπόλευκο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το H<sub>2</sub>bbs στο ενεργοποιημένο δείγμα): 43%

Σύνθεση του UoC-8: Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 19ml DMF και 1 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,070g (0,2mmol) H<sub>2</sub>bbns και 0,110g (0,46mmol) ZrCl<sub>4</sub>. Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους 120 °C με ρυθμό 0,5 °C/min όπου και έμεινε για 24h. Το ελαφρώς καφέ στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το H<sub>2</sub>bbns στο ενεργοποιημένο δείγμα): 41%

Σύνθεση του UoC-9: Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 9ml DMF και 1 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,033g (0,11mmol) H<sub>2</sub>bbn και 0,038g (0,16mmol) ZrCl<sub>4</sub>. Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους 120 °C με ρυθμό 0,5 °C/min όπου και έμεινε για 24h. Το ελαφρώς κίτρινο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το H<sub>2</sub>bbn στο στεγνό δείγμα): 44%

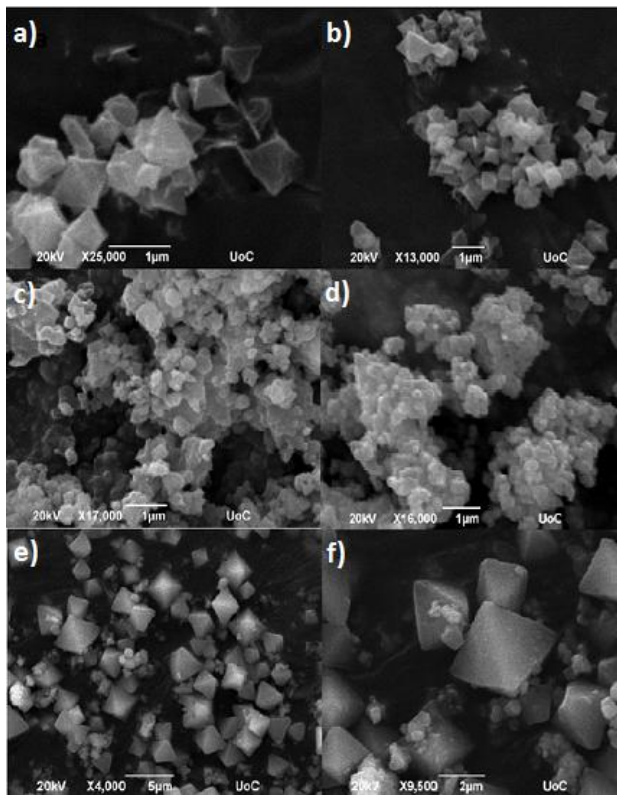
Σύνθεση του UoC-10: Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 9ml DMF και 1 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,034g (0,11mmol) H<sub>2</sub>bboh και 0,051g (0,16mmol) HfCl<sub>4</sub>. Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους 120 °C με ρυθμό 0,5 °C/min όπου και έμεινε για 24h. Το υπόλευκο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το H<sub>2</sub>bbs στο ενεργοποιημένο δείγμα): 49%

**Πίνακας 5 Τα υλικά τα οποία συντέθηκαν**

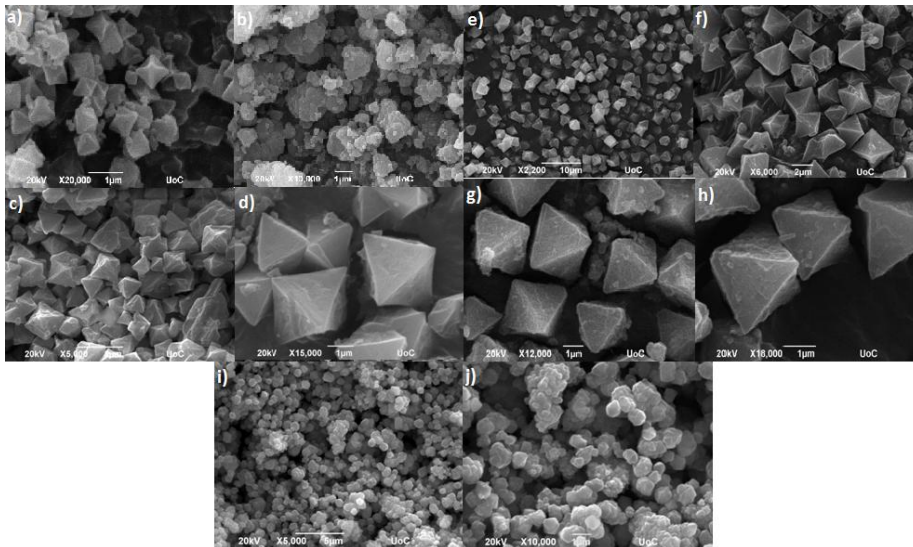
Κωδικός	Υποκ/της	Μέτ/ Κέντρο	Τροποποιητής	Απόδοση (%)
UoC-3 <sub>AcOH</sub>	H <sub>2</sub> bbs	Zr	AcOH	54
UoC-3 <sub>HCl</sub>	H <sub>2</sub> bbs	Zr	HCl (37%)	41
UoC-4 <sub>AcOH</sub>	H <sub>2</sub> bbs	Hf	AcOH	52
UoC-4 <sub>HCl</sub>	H <sub>2</sub> bbs	Hf	HCl (37%)	44
UoC-5 <sub>AcOH</sub>	H <sub>2</sub> bpdc	Zr	AcOH	51
UoC-5 <sub>HCl</sub>	H <sub>2</sub> bpdc	Zr	HCl (37%)	45
UoC-6	H <sub>2</sub> bbn <sub>2</sub>	Zr	AcOH	54
UoC-7 <sub>AcOH</sub>	H <sub>2</sub> bboh	Zr	AcOH	41
UoC-7 <sub>HCl</sub>	H <sub>2</sub> bboh	Zr	HCl (37%)	42
UoC-8	H <sub>2</sub> bbns	Zr	AcOH	41
UoC-9	H <sub>2</sub> bbn	Zr	AcOH	44
UoC-10	H <sub>2</sub> bboh	Hf	AcOH	49

### **3.2.3. Δομική ανάλυση των υλικών**

Τα υλικά συντίθενται ως μικροκρυσταλλικές σκόνες. Στα σχήματα 34 και 35 φαίνονται εικόνες από μικροσκόπιο SEM για τα συγκεκριμένα υλικά. Παρόλο που έχουν υπάρξει αναφορές, όπου έχουν συντεθεί υλικά τα οποία έδωσαν αρκετά μεγάλους κρυστάλλους ώστε να γίνει ανάλυση δομής μέσω περίθλασης ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου, είναι σπάνια και αφορούν κυρίως μεγαλύτερους υποκαταστάτες. Τα υλικά αποτελούνται από χαρακτηριστικούς οκταεδρικούς μονοκρυστάλλους με ακμή περίπου 1-2 μm. Σε κάποιες περιπτώσεις σχηματίζονται συσσωματώματα οκταεδρικών κρυστάλλων ή ακαθόριστου σχήματος. Από ότι αποκαλύπτουν οι φωτογραφίες τα υλικά με AcOH ως τροποποιητή, έχουν πιο καλοσχηματισμένους μονοκρυστάλλους σε σχέση με τα αντίστοιχα με HCl.



**Σχήμα 34.** Αντιπροσωπευτικές εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) α),β):  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$ , γ):  $\text{UoC-3}_{\text{HCl}}$ , δ):  $\text{UoC-4}_{\text{HCl}}$ , ε),ζ):  $\text{UoC-4}_{\text{AcOH}}$

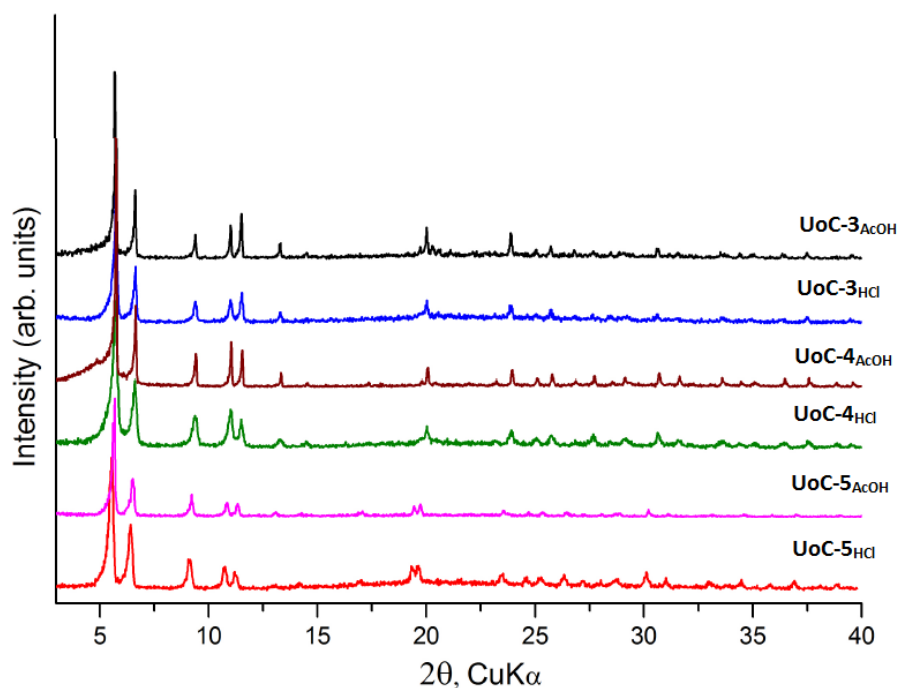


**Σχήμα 35.** Αντιπροσωπευτικές εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) α):  $\text{UoC-5}_{\text{AcOH}}$ , β):  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$ , γ),δ):  $\text{UoC-6}$ , ε)-η):  $\text{UoC-7}$ , ι),ζ):  $\text{UoC-8}$ .

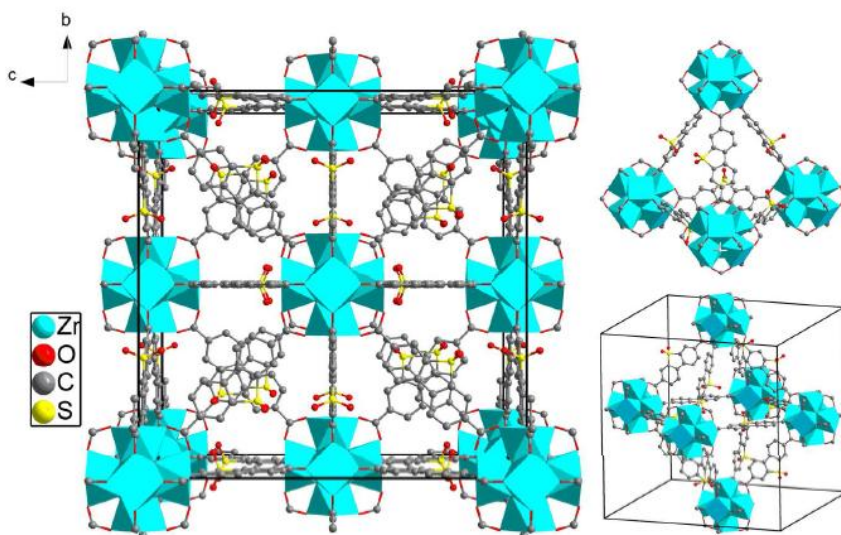
Δεδομένου ότι τα υλικά δεν σχημάτισαν μονοκρυστάλλους αρκετά μεγάλους ώστε να γίνει ανάλυση της δομής μέσω περίθλασης ακτίνων Χ, χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης και η σύγκριση των υλικών με τις ήδη δημοσιευμένες δομές. Στο σχήμα 36 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης των υλικών UoC-3 ως -5 και με τους δύο τροποποιητές. Για τα υλικά UoC-6 έως και -8 τα διαγράμματα PXRD κατά την παρασκευή και σε διαφορετικές φάσεις έκθεσής τους στον αέρα και στους διαλύτες έκπλυσης φαίνονται στο παράρτημα (σχήματα 125-134). Τα υλικά UoC-5 είναι ίδια με το UiO-67 το οποίο έχει αναφερθεί ότι μπορεί να συντεθεί τόσο με όσο και χωρίς τροποποιητή.<sup>40</sup> Όλα τα υλικά είναι όμοια μεταξύ τους. Έτσι αναπαράγαμε την δομή αλλάζοντας τον H<sub>2</sub>brc στο UiO-67 με τον H<sub>2</sub>bbs. Μέρος της δομής φαίνεται στο σχήμα 37. Αποτελείται από χαρακτηριστικές πλειάδες Zr 12 συνδέσεων με τύπο Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>(-CO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>. Το σχήμα της πλειάδας προσομοιάζει αυτό του Μαλτέζικου σταυρού. Αποτελείται από 6 κέντρα Zr<sup>4+</sup> τα οποία γεφυρώνονται μεταξύ τους με 4 μ<sub>3</sub> γέφυρες O<sup>2-</sup> και 4 μ<sub>3</sub> γέφυρες OH<sup>-</sup>. Η πλειάδα συμπληρώνεται με 12 καρβοξυλικές ομάδες οι οποίες προέρχονται από 12 διαφορετικούς υποκαταστάτες. Κάθε υποκαταστάτης γεφυρώνει δύο διαφορετικές μεταλλικές πλειάδες. Ο συνδυασμός αυτός σημαίνει ότι ο χημικός τύπος για το υλικό, ανεξάρτητα από τον υποκαταστάτη, είναι Zr<sub>6</sub>L<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-OH), όπου L ο υποκαταστάτης. Στο σχήμα 38 φαίνεται η μεταλλική πλειάδα των υλικών τύπου UiO. Τα υλικά κρυσταλλώνουν στο κυβικό σύστημα, με ακμή 26,61(2)Å και 26,87(2)Å για τα UoC-3 και UoC-5 (UiO-67). Η μείωση του μεγέθους της κυψελίδας οφείλεται στο γεγονός ότι ο υποκαταστάτης H<sub>2</sub>bbs σε αντίθεση με τον H<sub>2</sub>brc δεν είναι ευθύγραμμος, παρουσιάζει μια γωνία περίπου 163°, με αποτέλεσμα να είναι πιο κοντός από τον H<sub>2</sub>brc, 9,1Å έναντι 9,7Å. Η απόσταση αυτή αναφέρεται στην απόσταση των δύο καρβοξυλικών ανθράκων του υποκαταστάτη.

Αλλαγή κωδικού πεδίου

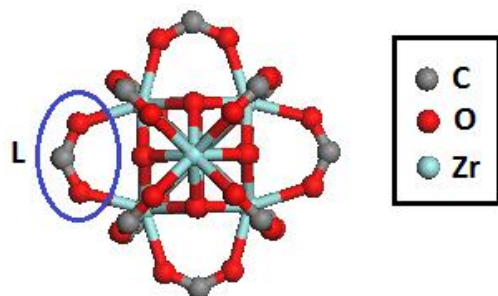




**Σχήμα 36.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης των υλικών UoC-3 ως -5.



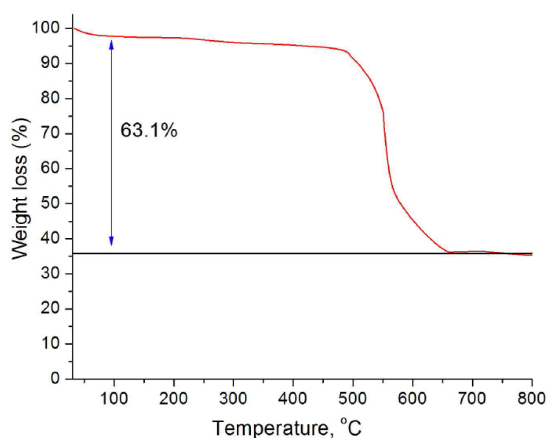
**Σχήμα 37.** Αριστερά: Μέρος της ιδανικής *fcc* δομής του σουλφόνο τροποποιημένου UiO-67 κατά μήκος του άξονα *a*. Φαίνεται η χαρακτηριστική πλειάδα 12 συνδέσεων με μορφή «Μαλτέζικου Σταυρού» με τύπο  $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(-CO_2)_{12}$ . Δεξιά: Η δομή περιέχει τετραεδρικά και οκταεδρικά κελιά που μοιράζονται μια τριγωνική πλευρά.



**Σχήμα 38.** Η μεταλλική πλειάδα των υλικών τύπου UiO όπως είναι τα UiO-66 και -67. Στον κύκλο φαίνεται ένα από τα 12 καρβοξυλικά που ανήκουν σε υποκαταστάτη και που συμπληρώνουν την μεταλλική πλειάδα.

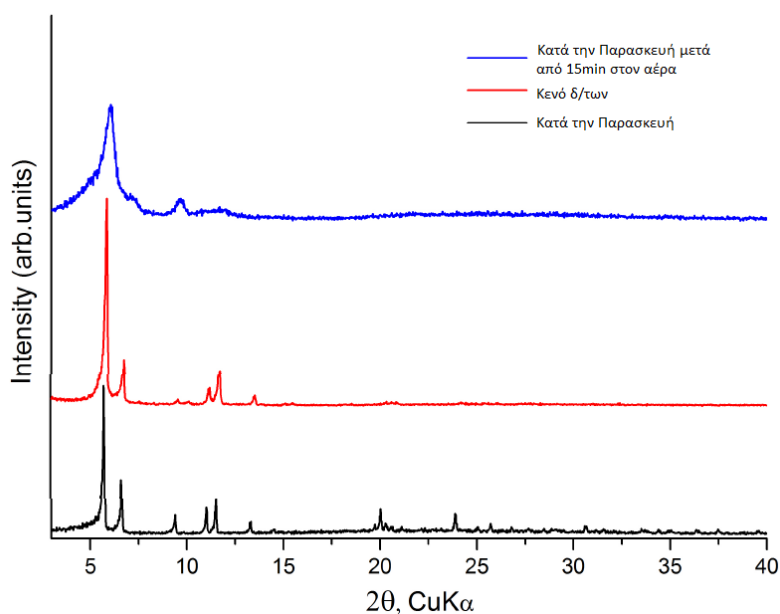
### 3.2.4. Σταθερότητα των υλικών

Μία από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των υλικών τύπου UiO-66 είναι η υψηλή χημική και θερμική τους σταθερότητα.<sup>40</sup> Από θερμικής άποψης τα υλικά έχουν αναφερθεί ότι μπορούν να αντέξουν θερμοκρασίες ως και 500 °C. Ενδεικτικά φαίνεται στο σχήμα 39 το θερμογράφημα του κενού διαλυτών UoC-5<sub>AcOH</sub>, ενώ τα υπόλοιπα φαίνονται στο παράρτημα (σχήματα 1117-124). Παρατηρούμε ότι είναι σταθερό ως τους 500 °C. Συνολικά τα υλικά παραμένουν σταθερά σε εύρος θερμοκρασιών 450- 500 °C, το οποίο είναι σε πολύ καλή συμφωνία με το μη τροποποιημένο υλικό.



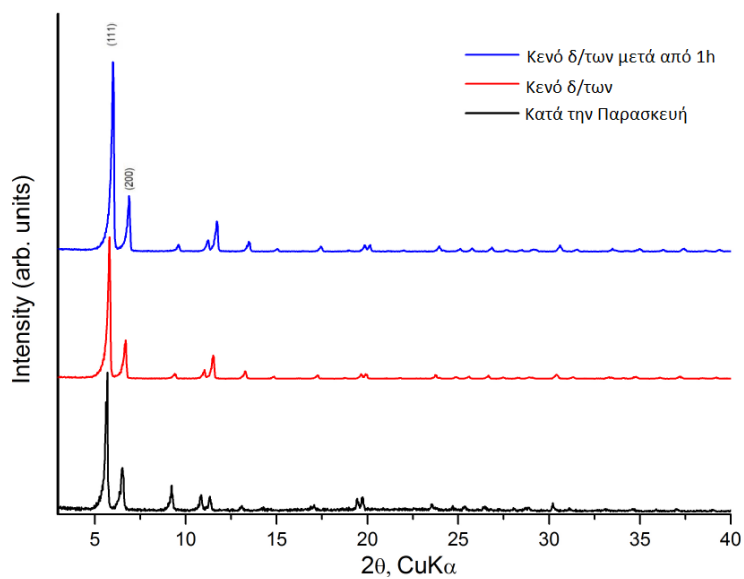
**Σχήμα 39.** Διάγραμμα TGA του κενού διαλυτών UoC-5<sub>AcOH</sub>, καταγεγραμμένο με ρυθμό 5 °C/min υπό ροή αέρα.

Ένας παράγοντας εξαιρετικά σημαντικός για την αντοχή ενός υλικού είναι η σταθερότητά του απέναντι στην υγρασία και τους διαλύτες. Για τα συγκεκριμένα υλικά είναι εξαιρετικά σημαντικό να παραμένουν σταθερά στους διαλύτες με τους οποίους εκπλένονται. Παρακάτω στα σχήματα 40 και 41 βλέπουμε ενδεικτικά τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης των υλικών  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  και  $-5_{\text{AcOH}}$  σε διαφορετικές φάσεις έκθεσής τους στον αέρα. Οι μετρήσεις δείχνουν ότι τα τροποποιημένα υλικά είναι λιγότερο σταθερά απέναντι στην υγρασία της ατμόσφαιρας. Κατά τα πειράματα προσρόφησης που θα περιγραφούν παρακάτω διατηρούν την δομή τους, αλλά καταστρέφονται όταν πλέον εκτεθούν στον αέρα.

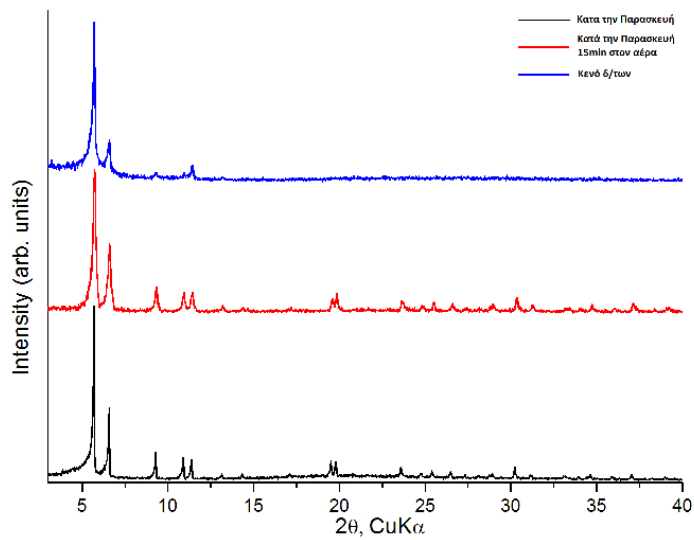


**Σχήμα 40.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, του κενού διαλυτών και μετά από έκθεση 15 min στον αέρα του  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$ .

Το μόνο υλικό από τα τροποποιημένα MOFs, το οποίο φαίνεται να είναι σταθερό απέναντι στην υγρασία της ατμόσφαιρας, είναι το  $\text{UoC-7}_{\text{AcOH}}$ . Διατηρεί μεγάλο μέρος της σταθερότητάς του ακόμα και ύστερα από τα πειράματα προσρόφησης, όπου το υλικό πλέον είναι εντελώς κενό και κατά συνέπεια πιο ευάλωτο στην επίδραση της υγρασίας (σχήμα 42).



**Σχήμα 41.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, του κενού διαλυτών και μετά από έκθεση 1h στον αέρα του  $\text{UoC-5}_{\text{AcOH}}$ . Η χαρακτηριστική διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στις ανακλάσεις (111) και (200) παραμένει ουσιαστικά αναλλοίωτη.

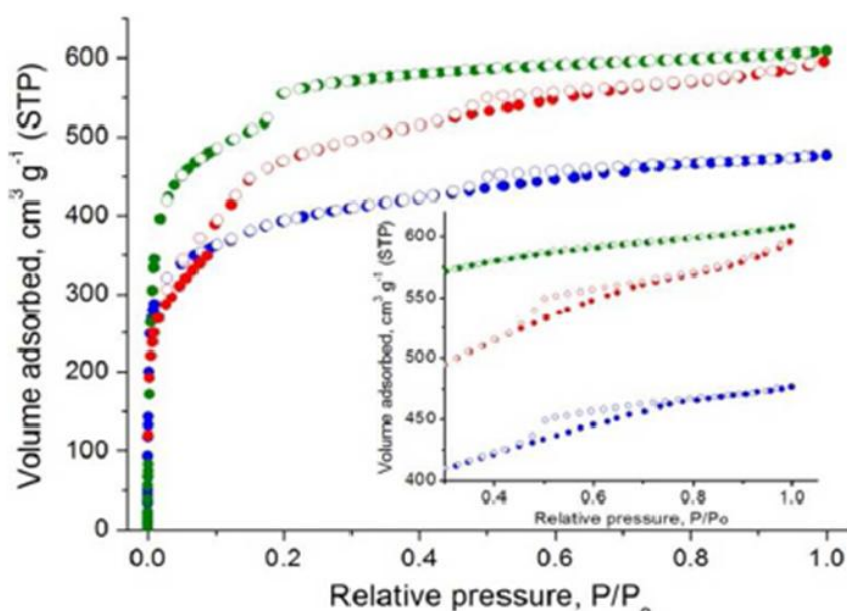


**Σχήμα 42.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, μετά από 15min και του κενού δ/των αμέσως μετά την αφαίρεση από την κυψελίδα του  $\text{UoC-7}_{\text{AcOH}}$ .

### 3.2.5. Πειράματα προσρόφησης αερίων στα υλικά

Πριν από την μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων των υλικών είναι απαραίτητη η έκπλυσή τους. Η επιλογή των κατάλληλων διαλυτών έγινε ανάλογα με την σταθερότητα τους στους συγκεκριμένους διαλύτες ενώ η επιτυχία της έκπλυσης επιβεβαιώθηκε με NMR πριν και μετά τα πειράματα προσρόφησης.

Αναλύοντας κάθε υλικό και ξεκινώντας από τα UoC-3 ως -5, τα συγκεκριμένα υλικά εκπλύθηκαν αρκετές φορές (>30) με μικρή ποσότητα Ακετόνης (περίπου 1-2 ml). Στην συνέχεια φορτώθηκαν σε κυψελίδα στο ποροσίμετρο και απαερώθηκαν υπό κενό και σταδιακή θέρμανση στους 220 °C.



**Σχήμα 43.** Ισόθερμες προσρόφησης Ar στους 87K για τα UoC-5<sub>HCl</sub> (πράσινο), UoC-3<sub>AcOH</sub> (κόκκινο) και UoC-3<sub>HCl</sub> (μπλε). Τα γεμάτα σύμβολα υποδεικνύουν την προσρόφηση και τα κενά την εκρόφηση. Σε παράθεση πρόκειται για σιγμιότυπο σε σχετικές πιέσεις >0,4 P/P<sub>0</sub> όπου είναι πιο εμφανής ο βρόγχος υστέρησης.

Η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε με πειράματα προσρόφησης Ar στους 87 K. Τα τροποποιημένα με διάφορες ομάδες υλικά παρουσιάζουν μικρότερη φαινόμενη ειδική επιφάνεια BET σε σχέση με το αρχικό μη τροποποιημένο UoC-5. Αυτό πιθανότερα οφείλεται στην παρουσία των λειτουργικών ομάδων που καταλαμβάνουν χώρο μέσα στον πόρο των υλικών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα υλικά διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους

μετά την απομάκρυνση από την κυψελίδα με εξαίρεση ίσως τα  $\text{UoC-3}_{\text{HCl}}$  και  $-4_{\text{HCl}}$  όπου παρατηρήθηκε μείωση της κρυσταλλικότητας μετά την ενεργοποίηση. Για αυτό τον λόγο η σύνθεση των υλικών συνεχίστηκε με χρήση του οξικού οξέος ως τροποποιητή. Στον Πίνακα 6 φαίνονται τα υλικά για τα οποία μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια BET μαζί με την ειδική επιφάνεια και στο σχήμα 40 ενδεικτικές ισόθερμες προσρόφησης.

**Πίνακας 6.** Ειδικές επιφάνειες BET των υλικών.

Υλικό	Ειδική επιφάνεια BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$	1442
$\text{UoC-3}_{\text{HCl}}$	1456
$\text{UoC-4}_{\text{AcOH}}$	1332
$\text{UoC-4}_{\text{HCl}}$	1103
$\text{UoC-5}_{\text{AcOH}}$	2518
$\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$	1996
$\text{UoC-6}$	1499
$\text{UoC-7}$	1443

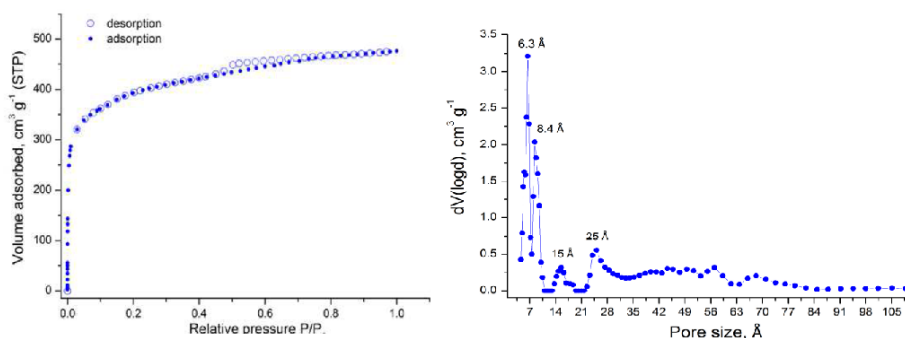
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα  $^1\text{H}$  NMR σε μέρος του ενεργοποιημένου δείγματος για να εξακριβωθεί η πλήρης απομάκρυνση των διαλυτών. Τα φάσματα NMR φαίνονται στο παράρτημα (σχήματα 245-251). Όπως δείχνουν τα φάσματα, υπάρχει πλήρης αφαίρεση του διαλύτη DMF. Στην περίπτωση του  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  υπάρχει μια ποσότητα AcOH σε σχέση 1:2,5 σε σχέση με το  $\text{H}_2\text{bbs}$ . Αυτή η σχέση είναι επαναλήψιμη σε διαφορετικά δείγματα του  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$ . Λαμβάνοντας υπόψη ότι η θερμοκρασία ενεργοποίησης ( $220\text{ }^\circ\text{C}$ ) είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού του AcOH ( $119\text{ }^\circ\text{C}$ ) είναι ασφαλές να συμπεράνουμε ότι οξικά ανιόντα  $\text{ACO}^-$  είναι συναρμοσμένα πάνω στην μεταλλική πλειάδα Zr καταλαμβάνοντας θέσεις που θα κατελάμβαναν οι υποκαταστάτες  $\text{bbs}^{2-}$  σε ένα άρτιο υλικό. Λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν παρατηρήθηκαν χλωρανιόντα στα πειράματα EDS (βλ. Παράρτημα) ο χημικός τύπος του υλικού που προκύπτει είναι  $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bbs})_5(\text{AcOH})_2$ . Αυτό υποστηρίζεται και από τα πειράματα TG όπου παρατηρήθηκαν εξαιρετικά μεγάλες διαφοροποιήσεις από τις αναμενόμενες απώλειες βάρους. Στον Πίνακα 7 φαίνονται οι θεωρητικές απώλειες βάρους για ιδανικά υλικά 12 συνδέσεων σε σχέση με τις πειραματικές απώλειες βάρους για τα υλικά.

**Πίνακας 7.** Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών (για πλήρως συναρμοσμένα υλικά) απωλειών βάρους των υλικών που μελετήθηκαν.

Δείγμα	Πειραματική Απώλεια Βάρους (%)	Θεωρητική απώλεια βάρους για υλικό Zr <sub>6</sub> 12 συνδέσεων (%)
UoC-3 <sub>AcOH</sub>	65,2	70,3
UoC-3 <sub>HCl</sub>	64,8	70,3
UoC-4 <sub>AcOH</sub>	55,4	58,1
UoC-4 <sub>HCl</sub>	51,4	58,1
UoC-5 <sub>AcOH</sub>	63,1	65,1
UoC-5 <sub>HCl</sub>	59,8	65,1
UoC-6	68	71,9
UoC-7	52,2	66,6

Η παρουσία ελαττωμάτων στην μεταλλική πλειάδα έχει μόλις πρόσφατα αναφερθεί στην βιβλιογραφία για υλικά τύπου UiO-66. Πρόσφατα, στην περίπτωση του AcOH ως τροποποιητή, η παρουσία συναρμοσμένων AcO<sup>-</sup> πάνω στην πλειάδα του Zr<sub>6</sub> στο UiO-66 επιβεβαιώθηκε με πειράματα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων.<sup>135</sup> Ακόμα πιο πρόσφατα η παρουσία συναρμοσμένων τριφθοροξικών ανιόντων στο UiO-66, επιβεβαιώθηκε με πειράματα <sup>19</sup>F NMR στερεάς κατάστασης όπου η σχέση Zr/ bdc<sup>2-</sup> ήταν 6/4.<sup>136</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου



**Σχήμα 44.** Αριστερά: Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K του UoC-3<sub>AcOH</sub>. Ένα μικρό αλλά ευδιάκριτο βήμα υστέρησης φαίνεται σε σχετική πίεση P/P<sub>0</sub> 0,5. Δεξιά: Κατανομή μεγέθους πόρων του UoC-3<sub>AcOH</sub> υπολογισμένο από την ανάλυση NLDFT.

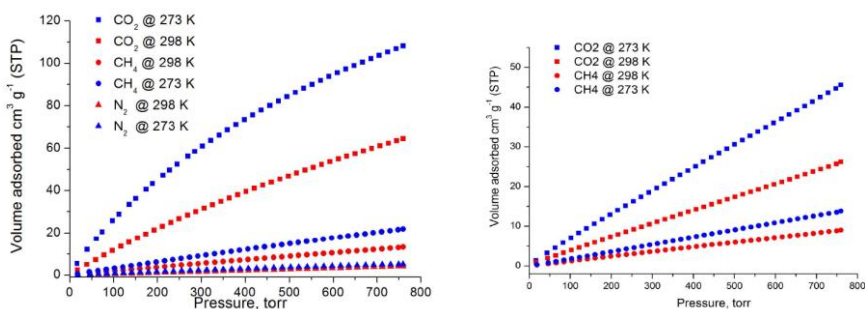
Η παρουσία τέτοιων μεγάλων στοιχειομετρικών ελαττωμάτων λόγω της παρουσίας συναρμοσμένων οξικών ανιόντων οδηγεί στην ύπαρξη ιεραρχικού μεσοπορώδους. Στο διάγραμμα προσρόφησης Ar στους 87K του UoC-3<sub>AcOH</sub>, υπάρχει ένα βήμα υστέρησης στην

εκρόφηση σε σχετική πίεση  $P/P_0$  περίπου 0,5 το οποίο υποδεικνύει την παρουσία μεσοπορώδους και το οποίο επιβεβαιώνεται από ανάλυση του μεγέθους του πόρου (βλ. παράρτημα και σχήμα 44). Παρόμοιου τύπου ισόθερμες σε MOF με τροποποιημένους πόρους έχουν καταγραφεί σε υλικά που χρησιμοποιούν μια συνθετική στρατηγική ταυτόχρονης σύνθεσης μετάλλου- υποκαταστάτη.<sup>137</sup> Ο σχηματισμός μεσοπόρων αναφέρθηκε επίσης πρόσφατα, στην περίπτωση του UiO-66 με AcOH αλλά οι ισόθερμες και η ανάλυση των πόρων δεν είναι απόλυτα τεκμηριωμένες.<sup>138</sup>

Η μελέτη του μεσοπορώδους μέσω NLDFT για το  $UoC-3_{AcOH}$ , φαίνεται στο σχήμα 44. Διακρίνονται οι κορυφές στα 6,3Å και 8,4Å οι οποίες αποδίδονται στα αναμενόμενα τετραεδρικά και οκταεδρικά κελιά. Παράλληλα παρατηρούνται δύο σχετικά στενές και μια πλατειά κορυφή στα 15Å, 25Å και 50Å αντίστοιχα οι οποίες αποδίδονται στην ύπαρξη ιεραρχικών μεσοπόρων στο δείγμα. Στο  $UoC-3_{HCl}$ , η ανάλυση έδωσε κορυφές, για δεδομένα πάνω από  $P/P_0 \cdot 10^{-3}$ , στα 8,4Å, 21,5Å, 24Å και 48Å επιβεβαιώνοντας την παρουσία μικρών μεσοπόρων σε αυτό το δείγμα οι οποίοι άλλωστε φαίνονται και από ένα βήμα συμπύκνωσης στην ισόθερμο και σε πίεση περίπου 0,1  $P/P_0$ . Η παρουσία σχετικά μεγαλύτερων μεσοπόρων φαίνεται από την παρουσία υστέρησης κατά την εκρόφηση. Στην περίπτωση του  $UoC-5_{HCl}$ , στην ισόθερμο Ag στους 87K παρατηρούμε ένα μικροπορώδες «γόνατο» σε πιέσεις ( $<0,1 P/P_0$ ) και ένα βήμα συμπύκνωσης περίπου σε πίεση 0,2  $P/P_0$ . Αυτό το βήμα συμπύκνωσης υποδεικνύει την ύπαρξη στο υλικό ομοιόμορφων, μικρών μεσοπόρων. Η αντίστοιχη ανάλυση NLDFT έδωσε τρεις διακριτές κορυφές στα 6,4Å, 9,5Å και 27,2Å. Παρόλο που αναμένονται οι δύο πρώτες κορυφές, η κορυφή στα 27,2Å παρατηρείται για πρώτη φορά στην σχετική για το UiO-67 βιβλιογραφία.<sup>40, 42, 139</sup> Λαμβάνοντας υπόψη ότι στο EDS δεν παρατηρήθηκαν χλωρανιόντα, η ανάλυση TG υποδεικνύει την παρουσία ελαττωμάτων στο υλικό, κατά πάσα πιθανότητα με την μορφή –OH ομάδων συναρμοσμένων πάνω στην πλειάδα  $Zr_6$ . Κατά συνέπεια ο χημικός τύπος του υλικού είναι,  $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(bpdC)_{4.7}(OH)_{2.6}$ . Στην βιβλιογραφία κατά την αντίστοιχη σύνθεση του UiO-66,<sup>136</sup> η σχέση  $Zr_6:bdc$  είναι 5. Η ισόθερμος προσρόφησης  $N_2$  στους 77K δεν είναι εξίσου κατατοπιστική για το  $UoC-6$ . Το βήμα κατά την εκρόφηση σε σχετικές πιέσεις περίπου 0,5  $P/P_0$  αν και υπάρχει είναι ανεπαίσθητο. Παρόλα αυτά, στα πειράματα TG, παρουσιάζει μια απώλεια βάρους περίπου 68% η οποία, παρουσία AcOH ως



τροποποιητή, μεταφράζεται σε τύπο  $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(bbn_2)_{4.4}(AcO^-)_{3.1}$ . Στην περίπτωση του υλικού με  $H_2bboh$ , το UoC-7 δεν παρουσιάζει υστέρηση και η ισόθερμος είναι τύπου I.

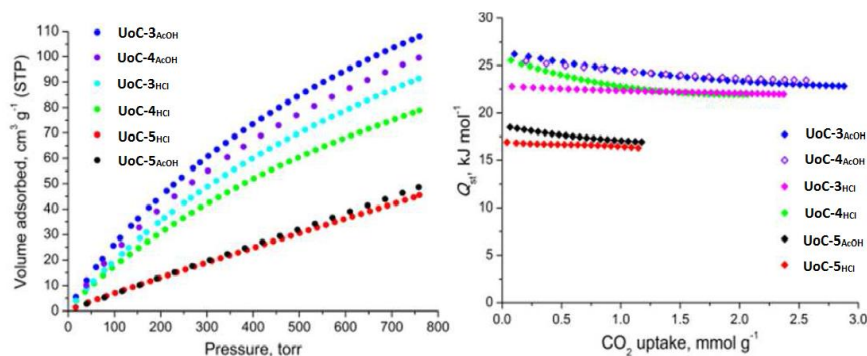


**Σχήμα 45.** Αριστερά: Ισόθερμοι προσρόφησης  $CO_2$ ,  $CH_4$  και  $N_2$  του  $UoC-3_{AcOH}$  στους 273K και 298K. Δεξιά: Ισόθερμοι προσρόφησης  $CO_2$  και  $CH_4$  του  $UoC-5_{HCl}$  στους 273K και 298K.

Ερευνήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες των υλικών ως προς τα αέρια  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  και  $H_2$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις από τις οποίες υπολογίστηκαν τιμές όπως η συνολική προσρόφηση, η ισοστερική ενθαλπία προσρόφησης ( $Q_{st}$ ) και η εκλεκτικότητα μέσω IAST. Στο σχήμα 45 φαίνονται οι καμπύλες προσρόφησης  $CO_2$ ,  $CH_4$  και  $N_2$  του  $UoC-3_{AcOH}$  και  $CO_2$  και  $CH_4$  του  $UoC-5_{HCl}$  στους 273K και 298K ενώ για τα υπόλοιπα υλικά φαίνονται στο παράρτημα (σχήματα 173-244) Στους 273 K και πίεση ως 1bar το  $UoC-3_{AcOH}$  παρουσιάζει μια αύξηση στην προσρόφηση του  $CO_2$  σε σχέση με το πατρικό  $UoC-5_{HCl}$  της τάξης του 137%. Προσροφά  $4,84 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  παρόλο που έχει σαφώς μικρότερη ειδική επιφάνεια BET. Αν συγκρίνουμε την συγκεκριμένη τιμή με το πρόσφατα δημοσιευμένο  $Zr-UiO-66$ , τροποποιημένο με Ti ( $4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) παρατηρούμε ότι προσροφάει κατά 20 % περισσότερο  $CO_2$  και είναι, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, από τις υψηλότερες τιμές σε όλη την οικογένεια υλικών τύπου  $UiO$ .<sup>43, 140</sup> Στους 273K και πίεση 20bar, η προσρόφηση  $CO_2$  στο  $UoC-3_{AcOH}$  φτάνει στα  $13,3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  ενώ στους 195K και 1bar είναι  $16,5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Με σχεδόν πανομοιότυπη ειδική επιφάνεια BET το  $UoC-3_{HCl}$  στους 273K και 1bar προσροφάει  $4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Αυτή η πτώση στην προσρόφηση του  $CO_2$  πιθανότατα οφείλεται στην μικρότερο αριθμό  $bbs^2$  υποκαταστατών (λιγότερες σουλφονικές ομάδες) ανά μεταλλική πλειάδα (4,7 προς 5). Αναλογικά τα βαρύτερα ανάλογα  $UoC-4_{AcOH}$  και  $UoC-4_{HCl}$  προσροφούν 4,5 και 3,5  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  αντίστοιχα. Στις ίδιες συνθήκες τα  $UoC-5_{AcOH}$  και  $-5_{HCl}$  προσροφούν πολύ λιγότερο (2,17 και 2,04  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  αντίστοιχα). Το  $UoC-6$  στους 273K και 1bar προσροφά 4,6  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  το οποίο επίσης είναι κατά πολύ καλύτερο από το αρχικό υλικό. Αντίθετα το  $UoC-7$ , το οποίο φέρει

Αλλαγή κωδικού πεδίου

μια –OH ομάδα και εν δυνάμει μπορεί να έχει αρκετά ισχυρές αλληλεπιδράσεις με το μόριο του CO<sub>2</sub> (οξέος- βάσεως κατά Lewis), προσοφά μόνο 2,79mmol·g<sup>-1</sup>, κατατάσσοντας το στα λιγότερο δυναμικά υλικά, ως προς την προσρόφηση CO<sub>2</sub>, από την ομάδα μετά το αρχικό υλικό.

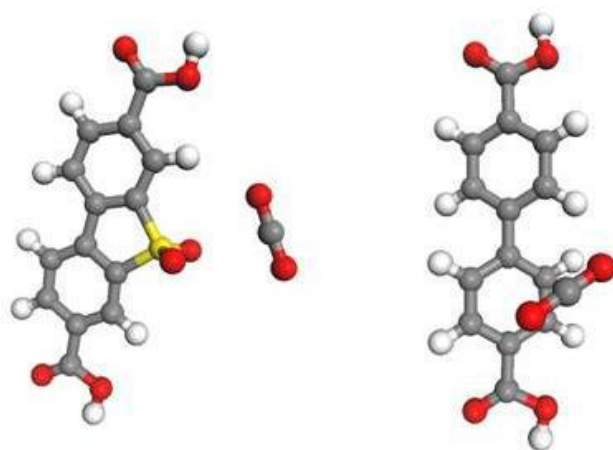


**Σχήμα 46.** Αριστερά: Ισόθερμοι προσρόφησης CO<sub>2</sub> των υλικών UiO-3 έως και 5 στους 273K. Δεξιά: Οι αντίστοιχες Q<sub>st</sub> για το CO<sub>2</sub> συναρτήσει της επιφανειακής κάλυψης.

Στην περίπτωση του CO<sub>2</sub>, χρησιμοποιώντας τις προσοφές στους 273 K και 298K, και ξεκινώντας από το UiO-3<sub>AcOH</sub> βλέπουμε ότι έχει Q<sub>st</sub><sup>o</sup> 26,5 kJ·mol<sup>-1</sup> (σχήμα 46.). Αυτή η τιμή είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή του αρχικού υλικού που είναι 18,5 kJ·mol<sup>-1</sup> για το UiO-5<sub>AcOH</sub> και 16,9 kJ·mol<sup>-1</sup> για το UiO-5<sub>HCl</sub>. Στην περίπτωση του υλικού με HCl, το UiO-3<sub>HCl</sub>, η Q<sub>st</sub><sup>o</sup> είναι πολύ μικρότερη στα 22,5 kJ·mol<sup>-1</sup> το οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο στην παρουσία λιγότερων σουλφόνο ομάδων στο υλικό. Τα δύο υλικά με Hf αλληλεπιδρούν εξίσου ισχυρά με το μόριο του CO<sub>2</sub> με την Q<sub>st</sub><sup>o</sup> να είναι 25,8 kJ·mol<sup>-1</sup> και 25,9kJ·mol<sup>-1</sup> στα UiO-4<sub>AcOH</sub> και UiO-4<sub>HCl</sub> αντίστοιχα. Το UiO-6 αλληλεπιδρά σε συγκρίσιμη ποσότητα με τα UiO-3 με Q<sub>st</sub><sup>o</sup> 24,5 kJ·mol<sup>-1</sup>. Μεγαλύτερη Q<sub>st</sub><sup>o</sup> από τα υλικά της ομάδας παρουσιάζει το UiO-7 όπου είναι 27,1kJ·mol<sup>-1</sup>. Αυτό φαίνεται περίεργο αν αναλογιστεί κανείς ότι το συγκεκριμένο υλικό προσοφάει μόνο 2,79 mmol·g<sup>-1</sup>. Η μεγαλύτερη Q<sub>st</sub><sup>o</sup> του UiO-7 οφείλεται στην διαφορετική αλληλεπίδραση μεταξύ του μορίου του CO<sub>2</sub> και των λειτουργικών ομάδων πάνω στον υποκαταστάτη. Στην περίπτωση των –SO<sub>2</sub> και –NO<sub>2</sub> ομάδων οι αλληλεπιδράσεις είναι της μορφής διπόλου- διπόλου.

Η σημαντική αύξηση στην Q<sub>st</sub><sup>o</sup> των UiO-3<sub>AcOH</sub> και UiO-6 σε σχέση με το UiO-5<sub>AcOH</sub>, οι οποία είναι της τάξης των 8 KJ·mol<sup>-1</sup> και 6kJ·mol<sup>-1</sup> αντίστοιχα, οφείλεται κυρίως στην αλληλεπίδραση των πολικών λειτουργικών ομάδων με το CO<sub>2</sub> εξαιτίας της διπολικής του

ροπής. Σε προσομοιώσεις DFT φαίνεται ότι η αλληλεπίδραση είναι μεταξύ του διπόλου των O της λειτουργικής ομάδας και του C του μορίου του αερίου (σχήμα 47). Αντίθετα στην περίπτωση του H<sub>2</sub>brcd η αλληλεπίδραση είναι με το φαινύλιο του υποκαταστάτη.



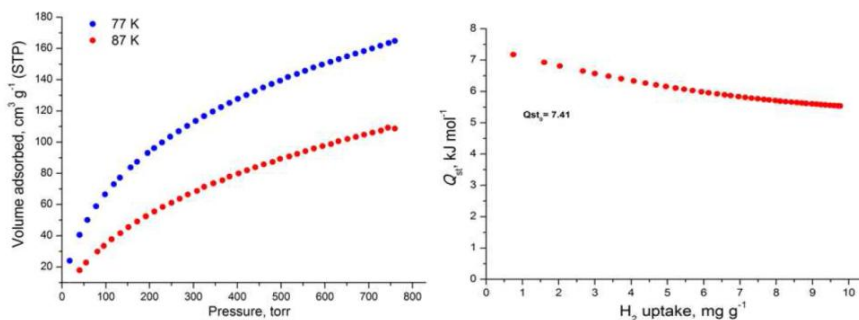
**Σχήμα 47.** Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες για την αλληλεπίδραση του CO<sub>2</sub> με τα μόρια των υποκαταστατών H<sub>2</sub>bbs (αριστερά) και H<sub>2</sub>brcd (δεξιά) μέσω υπολογισμών Density Functional Theory (DFT). C: Γκρι, S: Κίτρινο, O: Κόκκινο, H: Λευκό.

Στην περίπτωση του H<sub>2</sub>bboh είναι επίσης της μορφής διπόλου διπόλου όμως δεδομένου ότι το UoC-7 έχει πολύ λιγότερες -OH ομάδες στο πλέγμα του οδηγεί σε μικρότερη προσρόφηση τελικά CO<sub>2</sub>. Σε όλες τις περιπτώσεις, η Q<sub>st</sub> μειώνεται σταδιακά, συναρτήσει της επιφανειακής κάλυψης. Στο UoC-3<sub>AcOH</sub> σε μέγιστη κάλυψη φτάνει στα 22,9 kJ·mol<sup>-1</sup>. Στην περίπτωση του UoC-6 η Q<sub>st</sub> φτάνει ως 21,9 kJ·mol<sup>-1</sup> ενώ στο UoC-7 στα 20,5 kJ·mol<sup>-1</sup>. Αυτές οι μεσαίες τιμές της Q<sub>st</sub> για τα UoC-3<sub>AcOH</sub> και UoC-6 θεωρούνται αρκετά υποσχόμενες για την χρήση των υλικών αυτών ως προσροφητές CO<sub>2</sub> και την χαμηλού κόστους αναγέννησή τους.<sup>23b, 53, 141</sup>

Το μεθάνιο είναι λιγότερο πολικό σε σχέση με το CO<sub>2</sub> οπότε αναμένεται να δώσει μικρότερη προσρόφηση CH<sub>4</sub> σε σχέση με αυτή του CO<sub>2</sub> στα υλικά. Στο UoC-3<sub>AcOH</sub> και για προσρόφηση CH<sub>4</sub> στους 273K/298K και 1bar προσροφά περίπου 25/17 ml·g<sup>-1</sup> ενώ στις ίδιες θερμοκρασίες και πιέσεις προσροφά 109/65 ml·g<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>. Αυτό φαίνεται και από την

χαμηλότερη  $Q_{st}^o$  σε σχέση με αυτή του  $\text{CO}_2$ , όπου στην περίπτωση του  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  είναι  $14,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ενώ στην περίπτωση του  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$   $8,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Παρόμοιες διαφορές παρατηρούνται και σε όλα τα υλικά της ομάδας. Οι τιμές της προσρόφησης του  $\text{CH}_4$  μας βοηθάνε να υπολογίσουμε την εκλεκτικότητα του υλικού για προσρόφηση  $\text{CO}_2$  σε σχέση με το  $\text{CH}_4$ . Η εκλεκτικότητα  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  στο  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  στους  $273\text{K}/298\text{K}$ , χρησιμοποιώντας το IAST, για 5/95 μοριακό μίγμα των αερίων, είναι 9,8/6,8. Η εκλεκτικότητα πέφτει καθώς προχωράμε σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αντίστοιχα η εκλεκτικότητα για το  $\text{UoC-4}_{\text{HCl}}$  είναι 8,1/7,2. Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες από τις τιμές του  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$  οι οποίες είναι 4,0/3,2. Στο  $\text{UoC-6}$  οι αντίστοιχες τιμές είναι 7,1/6,3 ενώ στο  $\text{UoC-7}$  10,2/9,2. Η πάνω από 100% αύξηση στην εκλεκτικότητα του  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  σε σχέση με το  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$ , αλλά και η πάνω από 70% στην περίπτωση του  $\text{UoC-6}$ , οφείλεται στις αυξημένες αλληλεπιδράσεις με τις πολικές σουλφόνο και νίτρο ομάδες. Η εκλεκτικότητα για το  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  για μίγμα  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  στους  $273\text{K}/298\text{K}$  είναι 23,9/24,5. Οι εκλεκτικότητες  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  είναι ανάμεσα στις υψηλότερες για MOFs χωρίς ελεύθερες μεταλλικές θέσεις ή άμινο ομάδες.<sup>53</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου



**Σχήμα 48** Αριστερά: Ισόθερμοι προσρόφησης  $\text{H}_2$  στους 77 και 87K για το  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$ . Δεξιά: η αντίστοιχη ισοθερμική ενθαλπία προσρόφησης  $\text{H}_2$  για το συγκεκριμένο υλικό.

Τέλος, όσο αφορά το  $\text{H}_2$ , το  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  προσροφά σημαντικά περισσότερο  $\text{H}_2$  σε σχέση με το  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$ , στους 77K και 1bar είναι 1,5 wt% έναντι 1,2 wt%. Αντίστοιχα το  $\text{UoC-6}$  προσροφά 1,54wt% στους 77K και 1bar. Το  $\text{UoC-7}$  προσροφά 1,0wt% στους 77K και 1bar. Για τα 4 αυτά υλικά, για την προσρόφηση του  $\text{H}_2$ , η  $Q_{st}^o$  είναι εξίσου σημαντική παράμετρος. Στην περίπτωση των  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  και  $\text{UoC-6}$  οι τιμές αυτές είναι  $7,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $7,1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  αντίστοιχα. Το  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$  έχει  $Q_{st}^o$   $6,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  τιμή η οποία είναι πολύ μικρότερη από τα δυο προαναφερθέντα υλικά. Οι τιμές αυτές τα καθιστούν υποψήφιους προσροφητές για το  $\text{H}_2$ .

Στην περίπτωση του UoC-7 η  $Q_{st}^o$  είναι συγκρίσιμη και μικρότερη από το πατρικό υλικό στα 6,1 kJ·mol<sup>-1</sup>. Αυτό πάλι οφείλεται στις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μορίου του H<sub>2</sub> και του υποκαταστάτη αφού πλέον η –OH ομάδα δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει ισχυρά ως οξύ κατά Lewis με το αέριο.

**Πίνακας 8.** Σύνοψη των προσροφητικών ιδιοτήτων ως προς CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και H<sub>2</sub> των υλικών που μελετήθηκαν.

Υλικό	CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>		Selectivity CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 273/298
	Uptake 273K mmol·g <sup>-1</sup>	$Q_{st}^o$ kJ·mol <sup>-1</sup>	Uptake 77K (wt%)	$Q_{st}^o$ kJ·mol <sup>-1</sup>	
UoC-3 <sub>AcOH</sub>	4,84	26,5	1,5	7,4	9,8/6,8
UoC-3 <sub>HCl</sub>	4,0	22,5	-	-	-
UoC-4 <sub>AcOH</sub>	4,5	25,8	-	-	-
UoC-4 <sub>HCl</sub>	3,5	25,9	-	-	8,1/7,2
UoC-5 <sub>AcOH</sub>	2,17	18,5	-	-	-
UoC-5 <sub>HCl</sub>	2,04	16,9	1,2	6,3	4,0/3,2
UoC-6	4,6	24,5	1,5	7,1	7,1/6,3
UoC-7	2,8	27,1	1,0	6,1	10,2/9,2

### 3.2.6. Συμπεράσματα

Συντέθηκαν μια σειρά Zr- και Hf-MOFs, ισοδομικών με το UiO-67 και με διαφορετικές τροποποιήσεις πάνω στον υποκαταστάτη H<sub>2</sub>brdc. Οι τροποποιήσεις που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνουν σουλφόνο, νίτρο και υδρόξυ ομάδες πάνω στο υποκαταστάτη H<sub>2</sub>brdc. Τα υλικά συντίθενται ως μικροκρυσταλλικές σκόνες. Η μελέτη κάτω από το μικροσκόπιο SEM έδειξε ότι οι κρύσταλλοι έχουν σχήμα διαμαντιού ενώ η ανάλυση PXRD έδειξε ότι είναι ισοδομικά με το UiO-67. Τα υλικά είναι σταθερά σε θερμοκρασίες ως 440 °C περίπου, σύμφωνα με την ανάλυση TG.

Η επιφάνεια των υλικών μελετήθηκε με προσρόφηση Ar στους 87K από την οποία υπολογίστηκε η BET και Langmuir ειδική επιφάνεια και η κατανομή μεγέθους πόρων μέσω NLDFT. Τα υλικά έχουν χαμηλότερη ειδική επιφάνεια από το πατρικό UoC-67 που οφείλεται στην τροποποίηση των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν. Η μελέτη NLDFT έδειξε την ύπαρξη ιεραρχικού μεσοπορώδους στα υλικά. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη ελαττωμάτων με την μορφή υποκαταστατών που απουσιάζουν από την δομή και τα οποία

αντισταθμίζονται με συναρμοσμένα μόρια οξικών ή υδροξυλικών ανιόντων πάνω στις πλειάδες Zr (ή Hf). Η ύπαρξη των ελαττωμάτων επιβεβαιώνεται από πειράματα TG και  $^1\text{H}$  NMR στα απαερωμένα δείγματα.

Η μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων των υλικών ως προς τα αέρια ενδιαφέροντος έδειξε ότι τα MOFs που φέρουν τις σουλφόνο και νίτρο ομάδες, τα  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  και  $\text{UoC-6}$ , προκαλούν αύξηση στην προσρόφηση του  $\text{CO}_2$  κατά 137% και 116% αντίστοιχα, σε σχέση με το αρχικό  $\text{UiO-67}$ . Παράλληλα οι λειτουργικές αυτές ομάδες προκαλούν αύξηση στην  $Q_{st}^o$  των υλικών. Μεγαλύτερη  $Q_{st}^o$  παρουσιάζει το  $\text{UoC-7}$  που φέρει μια  $-\text{OH}$  ομάδα πάνω στον υποκαταστάτη και φτάνει στα  $27,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Παρόλα αυτά δεν προσροφά περισσότερο  $\text{CO}_2$  από τα υλικά με σουλφόνο και νίτρο ομάδες. Περιγράφονται επίσης οι εκλεκτικότητες των υλικών του  $\text{CO}_2$  σε σχέση με το  $\text{CH}_4$ , υπολογισμένες για μοριακό μίγμα 5/95 σύμφωνα με την IAST. Τα  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$ ,  $\text{UoC-6}$  και  $\text{UoC-7}$  παρουσιάζουν πολύ καλή εκλεκτικότητα  $\text{CO}_2$  έναντι του  $\text{CH}_4$  και παρουσιάζονται ως πολύ καλοί υποψήφιοι για την χρήση στον διαχωρισμό των αερίων. Τα δεδομένα προσρόφησης των υλικών για το  $\text{CO}_2$  στους 273K σε σύγκριση με την βιβλιογραφία συνοψίζονται στο Πίνακα 9. Τέλος μελετώντας την προσρόφηση  $\text{H}_2$  στους 77K, τα  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$  και  $\text{UoC-6}$  προσροφούν περίπου 1,5wt% και τα δύο που είναι πολύ περισσότερο από το αρχικό υλικό.

**Πίνακας 9.** Σύγκριση των δεδομένων προσρόφησης  $\text{CO}_2$  στους 273K των υλικών προς μελέτη με υλικά τύπου  $\text{UiO-66}$  από την βιβλιογραφία.

Υλικό	BET( $\text{m}^2/\text{g}$ )	%Uptake	% difference in uptake compared to the parent	$Q_{st}^o$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Selectivity $\text{CO}_2/\text{CH}_4$	Ref.
$\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$	1442	21.3	137	26.5	9.8	<sup>142</sup>
$\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$	1996	9	-	18.5	4	<sup>142</sup>
$\text{UoC-6}$	1373	19.4	116	24.5	7.1	Tbp <sup>(1)</sup>
$\text{UoC-7}$	1436	11.8	31.1	27.1	10.2	Tbp <sup>(1)</sup>
BUT-11	1310	19	111	25.9	9	<sup>143</sup>
$\text{UiO-66-NH}_2$	1220	19.6	26.6	29.4		<sup>144(2)</sup>
$\text{UiO-66}$	1434(def)	15.5	-			<sup>144(2)</sup>
$\text{UiO-66-NH}_2$	1084	22.6	20.9	35.1		<sup>145</sup>
$\text{UiO-66-Br}$	801	17.7	-5.3	23.2		<sup>145</sup>
$\text{UiO-66-NO}_2$	869	20.6	10.2	29.9		<sup>145</sup>
$\text{UiO-66-Me}_2$	868	25.6	36.9	38.1		<sup>145</sup>

UiO-66	1250	18.7	-	25.5		145
UiO-66-SH	513	9.8				146(3)
UiO-66		12.5	-			
UiO-66-Br		14	12			
UiO-66-NH <sub>2</sub>		18	44			
UiO-66-NO <sub>2</sub>		14	12			
UiO-66(-CF <sub>3</sub> )	739 <sup>(4)</sup>	6.7(1.53) <sup>(5)</sup>	-47.2			147
UiO-66(-COOH) <sub>2</sub>	217 <sup>(4)</sup>	7.5(1.7) <sup>(5)</sup>	-41.1			147
UiO-66-F <sub>2</sub>	836 <sup>(4)</sup>	10.1(2.31) <sup>(5)</sup>	-20.5			147
UiO-66(-Cl) <sub>2</sub>	609 <sup>(4)</sup>	7.4(1.68) <sup>6</sup>	-41.8			147
UiO-66(-Br) <sub>2</sub>	339 <sup>(4)</sup>	6.2(1.4) <sup>(5)</sup>	-51.5			147
UiO-66	1086 <sup>(4)</sup>	12.7	-			147
UiO-66(-OH)	843 <sup>(4)</sup>	15.2(3.45) <sup>(5)</sup>	19.5			147
UiO-66(-NO <sub>2</sub> )	830 <sup>(4)</sup>	13.9(3.15) <sup>(5)</sup>	9.1			147

<sup>6</sup>To be published,

<sup>2</sup> Ισχυρές ενδείξεις για ελαττώματα στο πλέγμα. Οι συγγραφείς ισχυρίζονται ότι έχουν πετύχει υψηλότερες επιφάνειες σε σχέση με το πατρικό υλικό.

<sup>3</sup> Εκκένωση μέσω Soxhlet

<sup>4</sup> Langmuir

<sup>5</sup> Μέσα στην παρένθεση η προσρόφηση CO<sub>2</sub> σε mmol·g<sup>-1</sup>.

### 3.3. Σύνθεση υλικών με νανοσωματίδια Pd<sup>0</sup>.

Το φαινόμενο Spillover έχει να κάνει με την μετανάστευση μιας ενεργής φάσης από μια πρώτη επιφάνεια σε μια άλλη η οποία κάτω από τις ίδιες συνθήκες δεν προσροφά την ενεργή φάση.<sup>148</sup> Αυτό το φαινόμενο έχει βρει σημαντική εφαρμογή στην προσρόφηση H<sub>2</sub> πάνω σε υποστρώματα, όπως TiO<sub>2</sub> και ενεργός C.<sup>149</sup> Δεδομένου, λοιπόν, ότι τα MOF συνολικά ως αυτή την στιγμή δεν έχουν καταφέρει να φτάσουν τις επιθυμητές τιμές που έχουν τεθεί για την προσρόφηση H<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες κοντά στο περιβάλλον και όχι κυρογονικές, είναι ενδιαφέρον να μελετηθεί η δυνατότητα συνδυασμού του φαινομένου Spillover με τις μεγάλες επιφάνειες των MOFs ώστε να αναπτυχθούν υλικά με μεγάλη προσρόφηση H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία δωματίου. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται τρεις βασικές μέθοδοι σύνθεσης τέτοιων υλικών: α) με φυσική ανάμιξη νανοσωματιδίων μετάλλων με τα υλικά, β) με χημική εναπόθεση των μετάλλων στα υλικά και γ) με ταυτόχρονη εναπόθεση των υλικών και των σωματιδίων πάνω σε οργανικά υποστρώματα, τα οποία λειτουργούν και ως γέφυρες για την μετανάστευση του μορίου του H<sub>2</sub> από το μέταλλο στο MOF. Από τα υλικά τα οποία έχουν μελετηθεί τα περισσότερα χρησιμοποιούν μια οργανική φάση ως γέφυρα. Τα MOF τα οποία έχουν μελετηθεί ως τώρα είναι τα HKUST-1,<sup>150</sup> MIL-101,<sup>150-151</sup> MIL-53,<sup>151</sup> IRMOF-8<sup>152</sup> και MOF-177.<sup>153</sup> Με φυσική ανάμιξη του μετάλλου έχουν ερευνηθεί μόνο τα MIL-101 και MIL-53.<sup>151</sup> Με χημική εναπόθεση έχει μελετηθεί μόνο το MOF-5 αλλά και πάλι η εναπόθεση των σωματιδίων του Pd<sup>0</sup> έγιναν εξωτερικά του μετάλλου και όχι μέσα στους πόρους.<sup>109</sup> Αυτό μας έδωσε το έναυσμα να συνθέσουμε νέα MOFs φορτωμένα μέσα στους πόρους με νανοσωματίδια Pd. Το υλικό που επιλέξαμε είναι ένα τροποποιημένο με 2,2'-διπυριδίνη-5,5'-δικαρβοξυλικό οξύ (H<sub>2</sub>bpydc) υλικό αντί για το H<sub>2</sub>bpic, ισοδομικό με το MIL-53(Al),<sup>96</sup> το MOF-253.<sup>154</sup> Τα δύο άζωτα της διπυριδίνης μπορούν να λειτουργήσουν ως ομάδες δότες και να δεσμεύσουν μέταλλα. Το συγκεκριμένο υλικό παραμένει σταθερό στις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η μετάλλωση. Σε επόμενο βήμα και μετά την συναρμογή του παλλαδίου πάνω στα μόρια της πυριδίνης, το Pd μπορεί να αναχθεί προς Pd<sup>0</sup> και να μείνει μέσα στον πόρο ως συσσωμάτωμα.

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

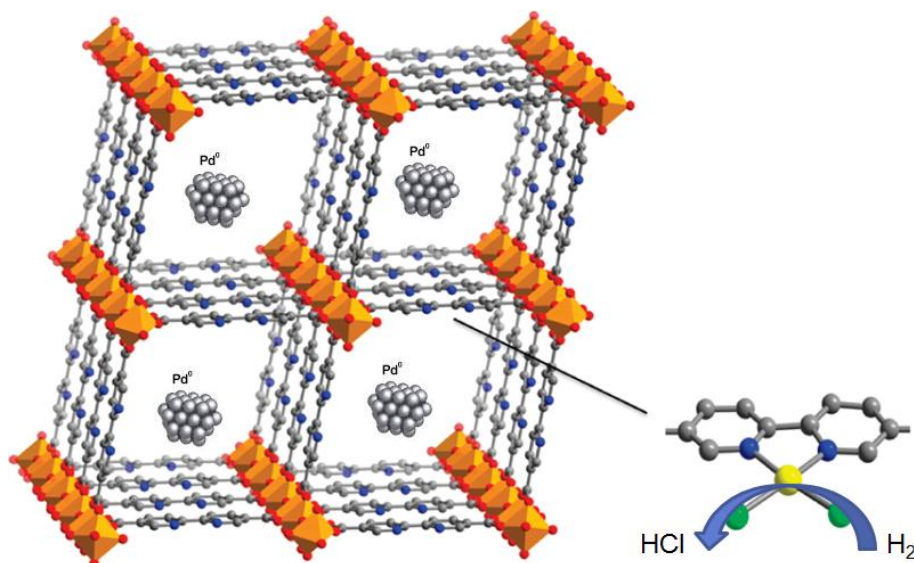
Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου

Αλλαγή κωδικού πεδίου





**Σχήμα 49.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των σωματιδίων Pd<sup>0</sup>. Τα πορτοκαλί οκτάεδρα απεικονίζουν τα μονομερή Al που απαρτίζουν την SBU. Με γκρι, κόκκινο, μπλε, κίτρινο και πράσινο απεικονίζονται τα C, O, N, Pd και Cl αντίστοιχα. Τα άτομα H έχουν απαλειφθεί για λόγους ευκρίνειας.

### 3.3.1. Σύνθεση των υλικών UoC-11, UoC-11<sub>125</sub>, UoC-11<sub>25</sub> και UoC-11<sub>15</sub>.

Η H<sub>2</sub>brgcd είναι εμπορικά διαθέσιμη και τα υλικά συντέθηκαν σύμφωνα με την βιβλιογραφία.<sup>154</sup> Τα υλικά έχουν γενικό χημικό τύπο Al(OH)(brgcd)(xPdCl<sub>2</sub>). Το x αναφέρεται στην φόρτωση του Pd.

Σύνθεση του UoC-11: Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει διάλυμα AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (151 mg, 0.625 mmol) και οξικό οξύ (glacial, 859 μL, 15.0 mmol) σε 10 mL DMF προστέθηκε H<sub>2</sub>brgcd (153 mg, 0.625 mmol). Το οξικό οξύ προστίθεται για να αυξηθεί η κρυσταλλικότητα αλλά, αφαιρείται για να αυξηθεί η προσρόφηση. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 120 °C για 24 h. Το λευκό στερεό, στην συνέχεια, αφού ψήχθηκε εκπλήθηκε με 3-5ml DMF. Πριν τα πειράματα μετάλλωσης το υλικό εκπλήθηκε αρκετές φορές (>30) με MeOH και στην συνέχεια ξηράνθηκε με SCD CO<sub>2</sub>.

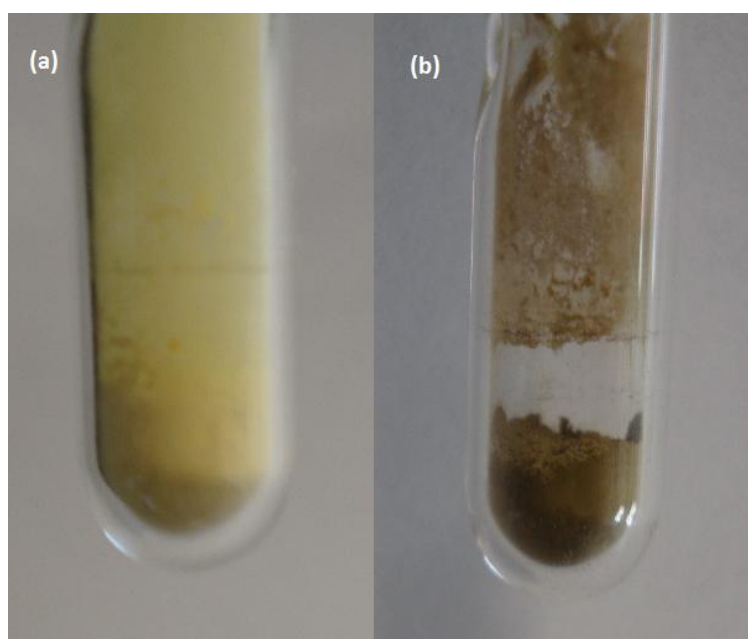
Σύνθεση του UoC-11<sub>125</sub> (x=1.25): Το UoC-11 (0.046g, 0.16mmol) αμέσως μετά το SCD, προστέθηκε σε φιαλίδιο που περιέχει διάλυμα PdCl<sub>2</sub> (0.035g, 0.2mmol) σε MeCN (15 mL) και θερμάνθηκε στους 65 °C για 24 h. Το κίτρινο στερεό το οποίο προέκυψε εκπλήθηκε 3

Αλλαγή κωδικού πεδίου

φορές με 5ml MeCN και στην συνέχεια ξηράνθηκε πάνω στην κυψελίδα του ποροσίμετρου στους 150 °C για 12h υπό κενό. Απόδοση (βάση του UoC-11): 82%

Σύνθεση του UoC-11<sub>35</sub> ( $\chi=0.35$ ): Το UoC-11 (0.067g, 0.23mmol) αμέσως μετά το SCD, προστέθηκε σε φιαλίδιο που περιέχει διάλυμα PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (0.022g, 0.085mmol) σε MeCN (15 mL) και θερμάνθηκε στους 65 °C για 24 h. Το κίτρινο στερεό το οποίο προέκυψε εκπλήθηκε 3 φορές με 5ml MeCN και στην συνέχεια ξηράνθηκε πάνω στην κυψελίδα του ποροσίμετρου στους 150 °C για 12h υπό κενό. Απόδοση (βάση του UoC-11): 84%

Σύνθεση του UoC-11<sub>28</sub> ( $\chi=0.285$ ): Το UoC-11 (0.1g, 0.35mmol) αμέσως μετά το SCD, προστέθηκε σε φιαλίδιο που περιέχει διάλυμα PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (0.026g, 0.1 mmol) σε MeCN (15 mL) και θερμάνθηκε στους 65 °C για 24 h. Το κίτρινο στερεό το οποίο προέκυψε εκπλήθηκε 3 φορές με 5ml MeCN και στην συνέχεια αδειάστηκε πάνω στην κυψελίδα του ποροσίμετρου στους 150 °C για 12h υπό κενό. Απόδοση (βάση του UoC-11): 87%



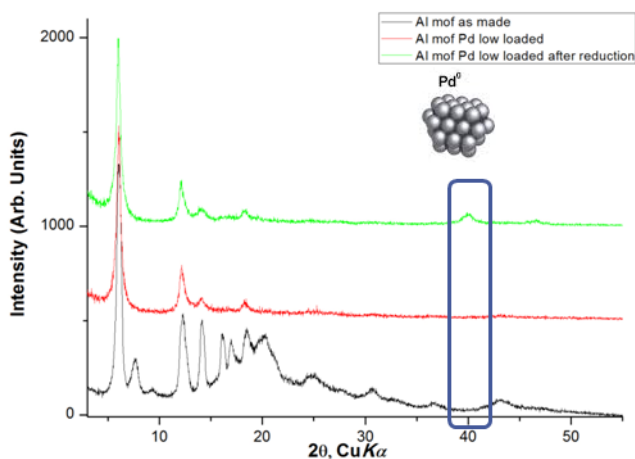
**Σχήμα 50.** Αλλαγή χρώματος στο UoC-11<sub>28</sub> μέσα στην κυψελίδα του ποροσίμετρου (a) πριν και (b) μετά την αναγωγή του υλικού υπό ροή H<sub>2</sub>.

Στην συνέχεια σε όλα τα υλικά, μετά την κένωσή τους, το περιεχόμενο -PdCl<sub>2</sub> ανάχθηκε προς μεταλλικό Pd<sup>0</sup>, μέσα στην κυψελίδα, υπό ροή H<sub>2</sub> στους για 2h. Χαρακτηριστικά κατά

την αναγωγή το έντονα κίτρινο υλικό παίρνει μια πιο σκούρα χροιά η οποία οφείλεται στην δημιουργία των σωματιδίων Pd<sup>0</sup> (σχήμα 50).

### 3.3.2. Δομική περιγραφή των υλικών UoC-11, UoC-11<sub>125</sub>, UoC-11<sub>35</sub> και UoC-11<sub>28</sub>.

Το UoC-11 είναι ισοδομικό με το MIL-53(Al) και κρυσταλλώνει ως ένα *sra* πλέγμα με μια SBU σχήματος ράβδου. Οι μονοδιάστατες SBU απαρτίζονται από οκτάεδρα Al<sup>3+</sup>, τα οποία μοιράζονται μία κορυφή OH. Οι SBU εν συνέχεια γεφυρώνονται μεταξύ τους με τους υποκαταστάτες *brycd*<sup>2-</sup> προς σχηματισμό 3D πλέγματος, μέρος του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 40. Το 3D πλέγμα σχηματίζει τετράγωνα κανάλια 11.1x11.1 Å που διατρέχουν μονοδιάστατα το υλικό κατά μήκος του b άξονα. Τα υλικά είναι ισοδομικά με το αρχικό UoC-11 αν και όσο αυξάνεται ο βαθμός φόρτωσης τα υλικά γίνονται λιγότερο κρυσταλλικά.



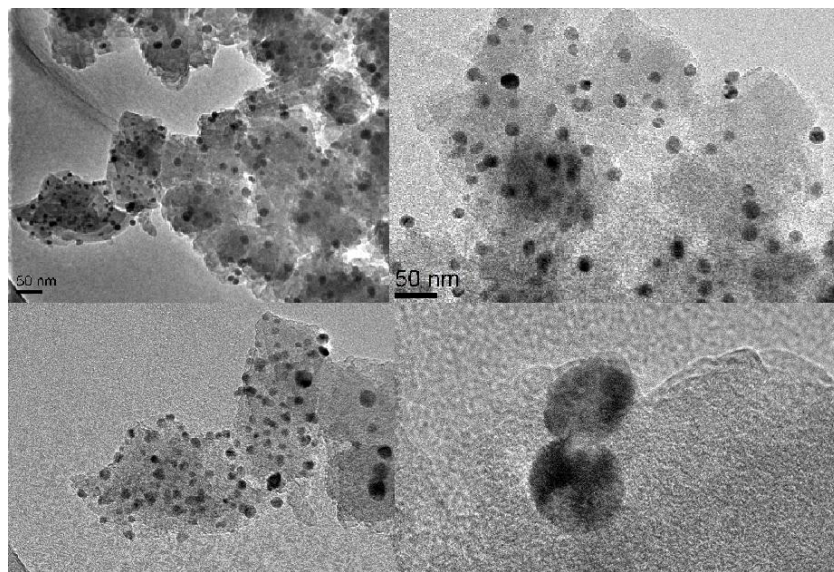
**Σχήμα 51.** Διάγραμμα PXRD του UoC-11<sub>28</sub> πριν και μετά την αναγωγή σε παράθεση με το UoC-11. Μέσα στο παραλληλόγραμμο περικλείεται η κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στα σωματίδια Pd<sub>0</sub> που σχηματίζονται κατά την αναγωγή.

Κατά την αναγωγή, τα σωματίδια του Pd<sup>0</sup> που σχηματίζονται, δίνουν μια χαρακτηριστική κορυφή περίπου στις 40°, στο διάγραμμα PXRD των υλικών. Ενδεικτικά στο σχήμα 51 φαίνεται το PXRD διάγραμμα του UoC-11<sub>28</sub> πριν και μετά την αναγωγή και σε παράθεση με το UoC-11. Κατά την μελέτη των υλικών κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) αποκαλύφθηκε ότι τα νανοσωματίδια είναι διάσπαρτα στο

υλικό και έχουν μέση διάμετρο περίπου 20nm (σχήμα 52). Η συναρμογή του PdCl<sub>2</sub> επιβεβαιώθηκε με EDS (παράρτημα σχήματα 258-262) . Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 10..

**Πίνακας 10.** Σύγκριση του λόγου Al: Pd στο μίγμα της σύνθεσης και στο τελικό υλικό (πειράματα EDS).

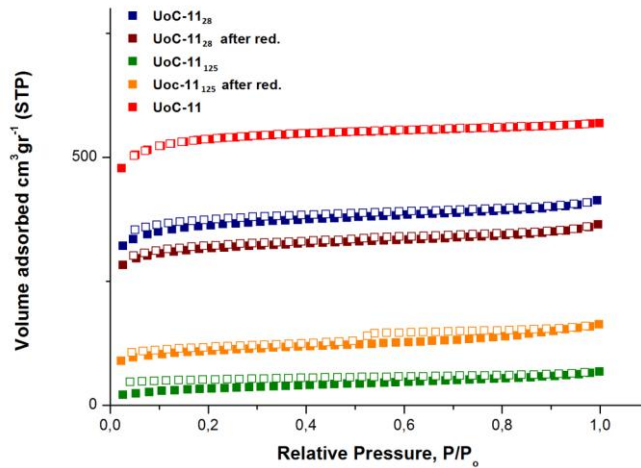
Υλικό	Σχέση Al:Pd σύνθεση	Σχέση Al:Pd EDS
UoC-11 <sub>125</sub>	1:1.25	1:1.54
UoC-11 <sub>125</sub> aft.red.	1:1.25	1:1.45
UoC-11 <sub>28</sub>	1:0.285	1:0.19
UoC-11 <sub>28</sub> aft.red	1:0.285	1:0.12



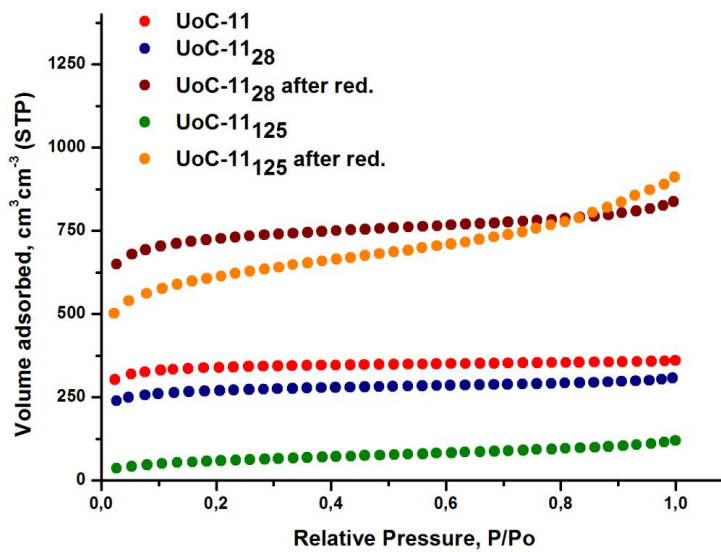
**Σχήμα 52.** Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM για το UoC-11<sub>28</sub>.

### 3.3.3. Πειράματα προσρόφησης αερίων στα υλικά

Πραγματοποιήθηκαν μελέτες προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K από όπου δεδομένα όπως η επιφάνεια BET και Langmuir, ο όγκος και η διάμετρος των πόρων υπολογίστηκαν. Οι ισόθερμοι προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K φαίνονται στο σχήμα 53.



**Σχήμα 53.** Ισόθερμοι σταθμικής προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για τα υλικά UoC-11<sub>125</sub> και UoC-11<sub>28</sub>, πριν και μετά την αναγωγή. Η εκρόφηση απεικονίζεται με τα ανοιχτά σύμβολα.



**Σχήμα 54.** Ισόθερμοι ογκομετρικής προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για τα υλικά UoC-11<sub>125</sub> και UoC-11<sub>28</sub>, πριν και μετά την αναγωγή., σε παράθεση με αυτήν του αρχικού υλικού. Οι τιμές για την εκάστοτε πυκνότητα των υλικών φαίνονται στον πίνακα 10.

**Πίνακας 11.** Δεδομένα πορώδους για τα υλικά UoC-11.

Υλικό	Επιφάνεια BET ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Επιφάνεια BET ( $m^2 \cdot cm^{-3}$ )	Επιφάνεια Langmuir ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	V(p) ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) <sup>α</sup>	d ( $g \cdot cm^{-3}$ )
UoC-11	2123	1346	2368.7	0.83	0,634 <sup>β</sup>
UoC-11 <sub>125</sub>	122	216	166.2	0.089	1,77 <sup>γ</sup>
UoC-11 <sub>125</sub> a.r.	411	2302	525.5	0.23	5,6
UoC-11 <sub>28</sub>	1426	1064	1644.6	0.59	0,746 <sup>γ</sup>
UoC-11 <sub>28</sub> a.r.	1238	2847	1438.9	0.52	2.3

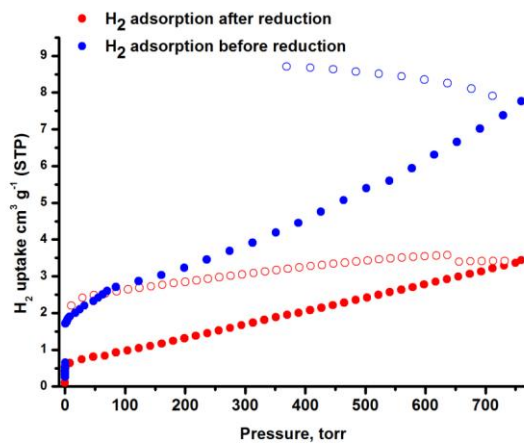
<sup>α</sup>.  $p/p_0=1$  bar, <sup>β</sup>. από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το DUT-5, <sup>γ</sup>.  $d = \frac{d_A \cdot (286.17 + x \cdot 177.3)}{286.17}$  όπου x ο βαθμός φόρτωσης.

Από τις μελέτες προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K, για το αρχικό UoC-11, προέκυψε μια ισόθερμος τύπου I, χαρακτηριστική για μικροπορώδες στερεό. Υπολογίστηκαν από τα δεδομένα προσρόφησης N<sub>2</sub> στου 77K, ο όγκος του πόρου, 0.83 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> μαζί με τις ειδικές επιφάνειες BET και Langmuir, 2123 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> και 2369m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> αντίστοιχα, τα οποία βρίσκονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία.<sup>96</sup>

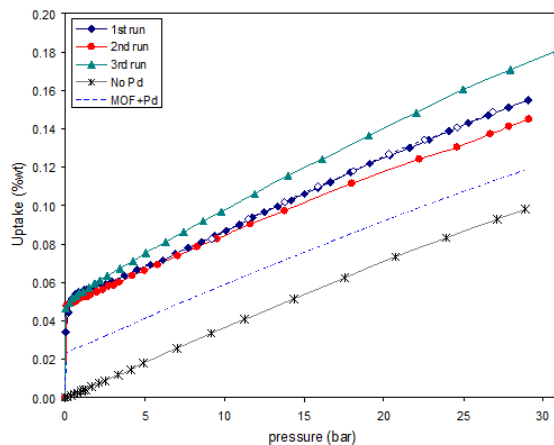
Κατά την υψηλή φόρτωση του υλικού (UoC-11<sub>125</sub>) η επιφάνεια πέφτει σημαντικά σε σχέση με το αρχικό υλικό φτάνοντας στα 122 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> η BET και 166 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> η Langmuir, ενώ ο όγκος του πόρου φτάνει στα 0,089 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Μετά την αναγωγή του UoC-11<sub>high</sub>, η επιφάνεια φαίνεται να αυξάνεται όπως και ο όγκος του πόρου, με την BET να ανεβαίνει στα 411 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (Langmuir 526 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Ο όγκος του πόρου αυξάνεται στα 0,23 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Αν τώρα υπολογίσουμε τις ογκομετρικές προσροφήσεις μέσω της πυκνότητας θα δούμε ότι η επιφάνεια αυξάνεται (σχήμα 54 και πίνακας 11), καθώς πέφτει η σταθμική προσρόφηση. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη πυκνότητα των σωματιδίων του Pd<sup>0</sup>. Κατά ίδιο τρόπο αυξάνεται η ογκομετρική επιφάνεια του υλικού με χαμηλή φόρτωση μετά την αναγωγή. Κατά την χαμηλή φόρτωση του υλικού, η επιφάνεια και ο όγκος του πόρου είναι σαφώς μικρότερος από το μη φορτωμένο υλικό. Η επιφάνεια BET είναι 1426 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, η Langmuir 1645 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> και ο όγκος του πόρου 0,59 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Μετά την αναγωγή η ειδική επιφάνεια και ο όγκος του πόρου πέφτουν και είναι αντίστοιχα, BET 1238m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, Langmuir 1439 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> και όγκος πόρου 0,52 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Τα δεδομένα της προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για τα υλικά μας συνοψίζονται στον πίνακα 11.

Μελετήθηκαν επίσης οι προσροφητικές ιδιότητες του UoC-11<sub>35</sub> ως προς το H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία δωματίου και 1 bar. Στο σχήμα 55 φαίνεται η προσρόφηση H<sub>2</sub> για το υλικό πριν και μετά την αναγωγή. Η καμπύλη προσρόφησης του υλικού πριν την αναγωγή εμφανίζει απότομη προσρόφηση σε χαμηλές πιέσεις (<20 torr) η οποία υποδηλώνει ισχυρή αλληλεπίδραση του αερίου H<sub>2</sub> με το στερεό. Δεδομένου ότι το πείραμα λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου, η ισχυρή αλληλεπίδραση υποδηλώνει χημική και όχι φυσική προσρόφηση. Με άλλα λόγια το H<sub>2</sub> αντιδρά με το υλικό και πιθανώς λαμβάνει χώρα μερική αναγωγή του Pd<sup>2+</sup> σε Pd<sup>0</sup>. Το γεγονός ότι η εκρόφηση εμφανίζει τεράστια υστέρηση είναι ισχυρή ένδειξη για την διενέργεια χημικής αντίδρασης κατά την διάρκεια της προσρόφησης. Το γεγονός ότι η εκρόφηση εμφανίζει υψηλότερες τιμές καθώς μειώνεται η πίεση, δεν έχει καμία φυσική σημασία και υποδηλώνει προβλήματα στην κινητική της εκρόφησης. Με άλλα λόγια, τα σημεία της εκρόφησης δεν αντιστοιχούν σε σημεία ισορροπίας.

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν τον σχηματισμό υδριδίου του Pd (PdH<sub>x</sub> όπου x=0,01 α-υδρίδιο, x=0,6 β-υδρίδιο)<sup>155</sup>. Παρόμοιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και σε υλικό τύπου MIL-100 (Pd@MIL-101) φορτωμένο με νανοσωματίδια Pd<sup>0</sup>.<sup>156</sup> Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι το μεταλλικό παλλάδιο μπορεί να σχηματίσει β-υδρίδιο του Pd σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασία δωματίου κάτι το οποίο είναι πιθανό να συμβαίνει και στην περίπτωση του ανοιγμένου υλικού.<sup>157</sup> Στην περίπτωση του Pd@MIL-101 από την βιβλιογραφία η δημιουργία των υδριδίων του μετάλλου αποδείχτηκε με *in situ* PXRD. Η αντίδραση σχηματισμού των υδριδίων είναι αρκετά γρήγορη διαδικασία.<sup>158</sup> Η αύξηση της προσρόφησης στην περίπτωση του υλικού πριν την αναγωγή είναι πιο οξεία αλλά και πάλι είναι πιο ομαλή από το αρχικό σκαλοπάτι.



**Σχήμα 55.** Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 298K και ως 1bar για τα υλικά UoC-11<sub>35</sub> πριν (μπλε) και μετά (κόκκινο) την αναγωγή. Τα άδεια σύμβολα απεικονίζουν την αντίστοιχη εκρόφιση.



**Σχήμα 56.** Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 298K και ως 30 bar για το υλικό UoC-11<sub>28</sub> μετά την αναγωγή σε παράθεση με το μη φορτωμένο UoC-11. Η μπλε διακεκομμένη γραμμή έχει υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψη ότι το ποσοστό του Pd<sup>0</sup> έχει γίνει υδρίδιο (αύξηση της τεταγμένης επί την αρχή). Τα άδεια σύμβολα απεικονίζουν την αντίστοιχη εκρόφιση.

Στο σχήμα 56. παρατίθενται οι ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 298K και σε πιέσεις ως 30 bar για το UoC-11<sub>28</sub>. Σε παράθεση βρίσκονται οι αντίστοιχες ισόθερμοι για το αρχικό μη φορτωμένο υλικό καθώς και η υπολογισμένη ισόθερμος λαμβάνοντας υπόψη την μετατροπή του Pd<sup>0</sup> σε υδρίδιο («φυσική» ανάμειξη). Πραγματοποιήθηκαν 3 κύκλοι μετρήσεων. Το UoC-11 πριν την φόρτωση έχει προσρόφιση H<sub>2</sub> 0,09 wt% ενώ το υλικό με



«φυσική» ανάμιξη έχει περίπου 0,12 wt%. Στον πρώτο κύκλο το UoC-11<sub>28</sub> προσροφά περίπου 0,17 wt% ενώ στον δεύτερο προσροφά περίπου 0,15 wt%. Στον τρίτο κύκλο η προσρόφηση ανεβαίνει και φτάνει περίπου στα 0,18 wt%. Το γεγονός ότι η ισόθερμος προσρόφηση του υλικού «φυσικής» ανάμιξης (ρόφηση H<sub>2</sub> από το Pd προς σχηματισμό υδριδίου συν την ρόφηση από το MOF) είναι χαμηλότερα από τις αντίστοιχες του πραγματικού υλικού που φέρει Pd, υποδηλώνει την ύπαρξη συνεργιστικού φαινομένου το οποίο στην βιβλιογραφία αναφέρεται ως spillover υδρογόνου.

**Πίνακας 12.** Σύγκριση της προσρόφησης H<sub>2</sub> σε υλικά με νανοσωματίδια μετάλλου από την βιβλιογραφία με το UoC-11<sub>28</sub>.

Υλικό	Τύπος Φόρτωσης	Θερμοκρασία (K) / Πίεση (bar)	H <sub>2</sub> (wt%) πριν / μετά την εισαγωγή των μετ. σ/διων	Αναφορά	
Ενεργός Άνθρακας	1 wt% Ni (Χημ.εναπόθεση)	293/ 30	0.1/ 0.53	<sup>159</sup>	
Νανოსωλήνες C	Pd (Χημ. Εναπόθεση)	298/ 20	0.53/ 0.66	<sup>160</sup>	
IRMOF-8	10% Pt/AC (Bridged)	298/ 100	0.5/ 2.2-4	<sup>152</sup>	
MOF-177	5% Pt/AC (Bridged)	298/ 100	0.62/1.5	<sup>153</sup>	
MIL-101	20% Pt/AC	Phys. mix Bridged	293/ 50	0.37/ 0.75	<sup>151</sup>
MIL-53	20% Pt/AC	Phys. mix Bridged	293/ 50	0/ 0.43	<sup>151</sup>
				0/ 0.63	
HKUST-1	5% Pt/AC (Bridged)	298/ 100	0.35/ 1.12	<sup>150</sup>	
MIL-101	5% Pt/AC (Bridged)	298/ 100	0.51/ 1.43		
MIL-101	Pd (χημ. Εναπ.)	298/ 90	0.35/ 0.62	<sup>156</sup>	
MIL-101	Pd(χημ. Εναπ.)	298/ 30	0.18/ 0.3	<sup>156</sup>	
UoC-11 <sub>28</sub>	Pd 4.7 wt% (Χημ. Εναπόθεση)	298/ 30	0.09/ 0.18	Tbp <sup>a</sup>	

<sup>a</sup>. To be published

### 3.3.4. Συμπεράσματα

Συντέθηκε το ισοδομικό με το DUT-5 αλλάζοντας τους  $H_2$ brdc υποκαταστάτες με τους  $H_2$ brgdc υποκαταστάτες. Στην συνέχεια στα πυριδινικά N συναρμόστηκαν σύμπλοκα  $PdCl_2$ . Τα σύμπλοκα στην συνέχεια ανάχθηκαν προς μεταλλικό Pd. Συντέθηκαν τρία υλικά με γενικό τύπο  $Al(OH)brgdc \cdot xPdCl_2$  με διαφορετικό βαθμό φόρτωσης  $UoC-11_{125}$ ,  $UoC-11_{35}$  και  $UoC-11_{28}$  (όπου ο δείκτης αναφέρεται στο βαθμό φόρτωσης  $x$ : 1.25, 0.35 και 0.285 αντίστοιχα) και μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες των υλικών  $UoC-11_{28}$  και  $UoC-11_{125}$ . Κατά την μελέτη των υλικών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM), αποκαλύφθηκε ότι τα νανοσωματίδια είναι διάσπαρτα στο υλικό και έχουν μέση διάμετρο περίπου 20nm.

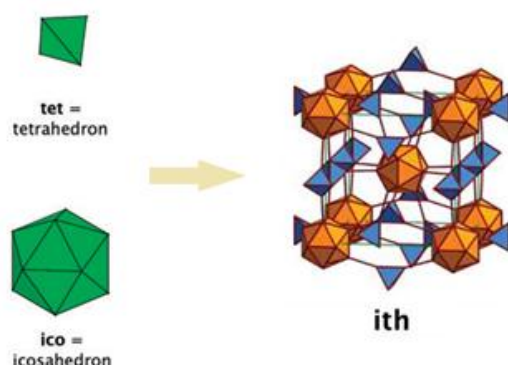
Πραγματοποιήθηκαν μελέτες προσρόφησης  $N_2$  στους 77K, από όπου υπολογίστηκαν η επιφάνεια BET και Langmuir, ο όγκος και η διάμετρος των πόρων. Κατά την υψηλή φόρτωση του υλικού η ειδική σταθμική επιφάνεια πέφτει σημαντικά σε σχέση με το αρχικό υλικό φτάνοντας στα  $122 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  η BET και  $166 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  η Langmuir ενώ οι τιμές αυτές αυξάνονται όταν αναχθεί το υλικό φτάνοντας  $411 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Langmuir  $526 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Η επιφάνεια BET είναι  $1426 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , η Langmuir  $1645 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  και ο όγκος του πόρου  $0,59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , μεγαλύτερη σε σχέση με το υλικό υψηλής φόρτωσης. Μετά την αναγωγή η ειδική επιφάνεια και ο όγκος του πόρου πέφτουν και είναι αντίστοιχα, BET  $1238 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , Langmuir  $1439 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  και όγκος πόρου  $0,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Πραγματοποιήθηκαν μελέτες προσρόφησης  $H_2$  στους 298 K ως 1 bar στο  $UoC-11_{35}$  τόσο πριν όσο και μετά την αναγωγή. Είναι ενδιαφέρον το σχήμα της καμπύλης της προσρόφησης. Αρχίζει με ένα αρκετά οξύ βήμα και ακολουθείται από ένα σχεδόν ευθύγραμμο τμήμα που αυξάνεται πιο ομαλά. Στην περίπτωση του υλικού πριν την αναγωγή αυτό πιθανώς οφείλεται σε μερική αναγωγή του συναρμοσμένου Pd και απορρόφηση του ατομικού  $H_2$  προς σχηματισμό υδριδίου του Pd. Στην περίπτωση του υλικού με τα νανοσωματίδια η ισχυρή αλληλεπίδραση που παρατηρείται στην αρχή της ισόθερμου ως ένα πολύ οξύ σκαλοπάτι οφείλεται στην δημιουργία υδριδίων του Pd πάνω στην επιφάνεια τους. Τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις δείχνουν την ύπαρξη συνεργιστικού φαινομένου μεταξύ Pd και MOF, φαινόμενο το οποίο στην βιβλιογραφία αναφέρεται ως spillover.

### 3.4. Σύνθεση υλικών με τετραδοντικούς υποκαταστάτες και πλειάδες $Zr^{4+}$ .

Η μελέτη των MOFs που περιέχουν  $Zr(IV)$  περιορίζεται μόνο σε συγκεκριμένες τοπολογίες λόγω κυρίως του περιορισμένου αριθμού υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία. Η γνωστή δομή του  $UiO-66$ , που σχετικά πρόσφατα δημοσιεύτηκε, περιλαμβάνει μια  $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(-CO_2)$  SBU, και σχετικά εκτεταμένους διτοπικούς υποκαταστάτες.<sup>40, 42, 161</sup> Όλα τα MOF τύπου  $UiO-66$ , έχουν face-centered-cubic (**fcc**) δομή και υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα όπως αναφέρθηκε στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο.<sup>162</sup> Άλλες τοπολογίες οι οποίες έχουν αναφερθεί για διτοπικούς υποκαταστάτες είναι οι **bct** (MOF-802)<sup>163</sup> και **reo** (DUT-67)<sup>164</sup>. Στις συγκεκριμένες δύο περιπτώσεις η διαφοροποίηση από την fcc τοπολογία του  $UiO-66$  οφείλεται στο γεγονός ότι οι δύο υποκαταστάτες είναι κεκαμμένοι και η συνδεσιμότητα της ανόργανης πλειάδας είναι μικρότερη του 12 (10 και 8 αντίστοιχα).

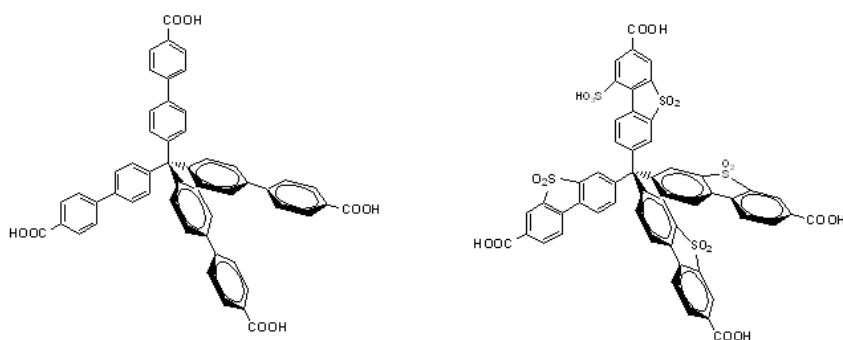
Πρόσφατα δημοσιεύτηκε μία νέα τοπολογία, βασισμένη στην ίδια κυβοκταεδρική SBU με το  $UiO-66$  και τετρατοπικούς υποκαταστάτες. Η τοπολογία η οποία προέκυψε ήταν η **ftw**.<sup>165</sup> Στην ίδια εργασία με τους ίδιους υποκαταστάτες αλλά λίγο διαφορετική SBU, η οποία ενώνεται με 8 καρβοξυλικά έναντι 12 και οι υπόλοιπες τέσσερις θέσεις καταλαμβάνονται από τερματικά νερά, προέκυψαν υλικά με τοπολογία **csq**. Επίσης στην ίδια εργασία αναφέρθηκε ως υπόθεση εργασίας η πιθανότητα να καταλαμβάνουν τα συγκεκριμένα υλικά την τοπολογία **ith**, αλλά αυτή η υπόθεση απορρίφτηκε διότι δεν την ευνοούσε η γεωμετρία του υποκαταστάτη. Έτσι φάνηκε λογικό ότι ένας τετρατοπικός υποκαταστάτης με τετραεδρική γεωμετρία θα μπορούσε να δώσει την τοπολογία **ith**.<sup>166</sup> Η **ith** σχηματίζεται από τον συνδυασμό εικοσαεδρικών κόμβων που θα μπορούσαν να απαρτίζονται από τις SBU  $Zr$  και από τετραεδρικούς κόμβους οι οποίοι μπορούν να καταλειφθούν από υποκαταστάτες με τετραεδρική γεωμετρία. Η τοπολογία **ith** φαίνεται στο σχήμα 57.



**Σχήμα 57.** Η τοπολογία *ith*.

Οπότε, έπρεπε να βρεθεί ο κατάλληλος υποκαταστάτης για να συντεθεί υλικό με την συγκεκριμένη τοπολογία. Ο υποκαταστάτης που συνθέσαμε είναι ο 4',4'',4''',4''''-μέθανοτετραυλτετραδυφαίνυλο- 4- καρβοξυλικό οξύ ( $H_4tbptc$ ). Πρόκειται για έναν τετραεδρικό υποκαταστάτη με τέσσερα δυφαίνυλο-καρβοξυλικά άκρα. Πάνω στα δυφαίνυλο άκρα υπάρχει η δυνατότητα να προστεθούν διάφορες ομάδες όπως αυτές αναπτύχθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια. Κατά την διάρκεια της πραγματοποίησης της συγκεκριμένης έρευνας παρόλα αυτά δημοσιεύτηκε μια εργασία όπου χρησιμοποιούσαν τον  $H_4tbptc$  και συνθέσαν δύο υλικά, τα PCN-521 και PCN-523, με Zr και Hf αντίστοιχα, όπου είχαν τοπολογία *flu*.<sup>167</sup> Εξετάζοντας τα διαγράμματα PXRD των υλικών αυτών με το UoC-12 είδαμε πως αυτά είναι διαφορετικά. Αργότερα μέσα στο ίδιο μήνα δημοσιεύτηκε μια άλλη εργασία όπου χρησιμοποιούσαν το, κατά ένα φαινύλιο σε κάθε πόδι, μικρότερο 4,4',4'',4''''-μέθανοτέτραυλτετραβενζοϊκό οξύ ( $H_4MTB$ ). Η δομή που προέκυψε κατά την αντίδραση με  $Zr^{4+}$  και τροποποιητή φουμαρικό οξύ είναι η *flu*.<sup>163</sup> Σαν παραπροϊόν όμως της αντίδρασης, σε μικρή απόδοση, συντέθηκαν και κρύσταλλοι του *ith* αντίστοιχου, από τα οποία τόσο για το *flu* (MOF-841), όσο και για το *ith* (MOF-812), αναλύθηκε η δομή τους μέσω περίθλασης ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου.

### 3.4.1. Σύνθεση των υποκαταστατών

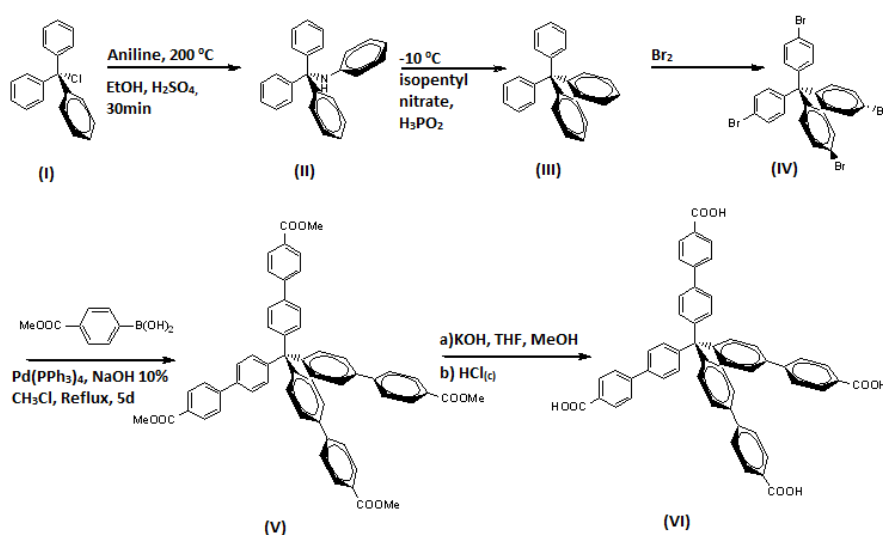


**Σχήμα 58.** Οι υποκαταστάτες  $H_4tbptc$  και  $H_4tbptcs$ .

Ο υποκαταστάτης  $H_4tbptc$  συντέθηκε όπως στην βιβλιογραφία και η σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης φαίνεται στο σχήμα 59.<sup>167-168</sup> Πιο συγκεκριμένα, μίγμα τριφαίνυλμέθυλχλωρίδιο (5g, 18mmol) και ανιλίνης (4,5 ml, 48mmol) θερμάνθηκαν στους 200 °C για 5min και ψύχθηκαν στους 90 °C. Στο μίγμα προστέθηκαν 20ml HCl 2N και 18ml MeOH και το μίγμα τέθηκε υπό θέρμανση και επαναρροή. Σχηματίστηκε γκρι στερεό το οποίο αφού διηθήθηκε, διαλύθηκε σε 20ml EtOH και 2ml  $H_2SO_{4(c)}$ . Το μίγμα ψύχθηκε στους -10 °C και προστέθηκαν 4ml isopentylnitrate. Το μίγμα αναδεύτηκε για 30min και στην συνέχεια 8ml υποφωσφορικό οξύ προστέθηκαν στους -10 °C. Σχηματίστηκε ένα μπεζ στερεό το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με EtOH για να δώσει το ενδιάμεσο τετραφαίνυλ-μεθάνιο. Απόδοση: 87%. Σημείο τήξης 281,4 (βιβ. 281-282).

Στην συνέχεια ο υποκαταστάτης βρωμιώθηκε, σύμφωνα με την βιβλιογραφία.<sup>169</sup> Συγκεκριμένα, Σε σφαιρική φιάλη των 100mL μεταφέρθηκαν τετραφαίνυλ-μεθάνιο (1,5 g, 15.6 mmol) και προστέθηκε πολύ σιγά  $Br_2$  (6 mL, 117.1 mmol). Το διάλυμα αναδεύτηκε υπό επαναρροή για 30min. Το σκουρόχρωμο διάλυμα αραιώθηκε με EtOH (20 mL) και αναδεύτηκε για άλλα 30min. Το ίζημα που προέκυψε διηθήθηκε και τοποθετήθηκε σε μίγμα EtOH:  $CHCl_3$  (1:1 v/v, 20 mL) για 10min. Το διάλυμα ψύχθηκε και το στερεό διηθήθηκε και στέγνωσε στους 65 °C. Προέκυψε λευκό στερεό. Απόδοση (βάση του τετραφαίνυλ-μεθανίου): 66%  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.03 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz); 7.40 (d, 8H,  $J = 8.8$  Hz).

Ο εστέρας του  $H_4tbptc$ , ( $Me_4tbptc$ ) συντέθηκε μέσω μιας τροποποιημένης προσθήκης Suzuki. Σε φιάλη που περιέχει το τετράκις(4-βρωμοφαινυλ)μεθάνιο (IV, 2,4gr, 4mmol), 4-(μεθοξύ)φαινυλβορονικό οξύ (0,1g, 0,3mmol), 1ml NaOH 10% και  $CHCl_3$ . Η φιάλη τέθηκε υπό ροή  $N_2$  για 40min. Στην συνέχεια το σύστημα τέθηκε υπό επαναροή, θέρμανση στους  $85^\circ C$  και κάτω από ατμόσφαιρα  $N_2$  για 5d. Όταν ψήχθηκε το μίγμα μετά το πέρας της αντίδρασης, ο διαλύτης αφαιρέθηκε και ο εστέρας εκχυλίστηκε με  $CHCl_3$  τρεις φορές. Τα εκχυλίσματα ενώθηκαν και αφού αφαιρέθηκε το διαλυμένο  $H_2O$  με  $MgSO_4$ , στην συνέχεια το  $CHCl_3$  εξατμίστηκε οπότε προέκυψε ο εστέρας  $Me_4tbptc$  (V) ως λευκό στερεό. Απόδοση 87%  $^1H$  NMR (300mHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta = 8.03$  (d, 8H), 7.85 (d, 8H), 7.77 (d, 8H), 7.42 (d, 8H), 3.86 (s, 12H)



**Σχήμα 59.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του υποκαταστάτη  $H_4tbptc$ .

Στην συνέχεια ο εστέρας (1g, 1,17mmol) μετατράπηκε στο αντίστοιχο οξύ με αντίδραση του εστέρα σε μίγμα KOH (2ml), THF (2ml) και MeOH (2ml) overnight. Την επόμενη μέρα οι πτητικοί διαλύτες αφαιρέθηκαν με εξάτμιση και το μίγμα οξινίστηκε με πυκνό HCl, οπότε σχηματίστηκε υπόλευκο στερεό το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με νερό. Στην συνέχεια ξηράθηκε στους  $65^\circ C$ . Απόδοση 97% (βάση του V)  $^1H$  NMR (300 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta = 8.01$  (d,8H), 7.82 (d, 8H), 7.77 (d, 8H), 7.42 (d, 8H).

Συντέθηκε επίσης ο τροποποιημένος με  $-SO_3H$  και  $-SO_2$  ομάδες υποκαταστάτης ( $H_4tbprtcs$ ) σύμφωνα με την συνθετική πορεία που έχει ήδη αναπτυχθεί σε προηγούμενα κεφάλαια. Πιο συγκεκριμένα ο  $Me_4tbprtcs$  (1,03g, 1.2mmol) μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη μαζί με 2ml χλωροσουλφονικό οξύ. Το μίγμα αναδεύτηκε με θέρμανση υπό επαναρροή στους 145 °C overnight. Την επόμενη μέρα το μίγμα εξουδετερώθηκε με περίπου 200ml θρυμματισμένου πάγου και διηθήθηκε. Το καφέ στερεό που προέκυψε εκπλύθηκε διεξοδικά με νερό. Απόδοση (βάση του  $Me_4tbprtcs$ ): 67%. Το NMR δεν μπορούσε να δώσει καθαρή εικόνα για την δομή οπότε επιλέχθηκε αέρια χρωματογραφία εξοπλισμένη με ανιχνευτή φασματομετρίας μάζας (GCMS). Όπως φαίνεται στο φάσμα MS στο παράρτημα μόνο το κλάσμα του  $H_4tbprtcs$  είναι ανιχνεύσιμο.

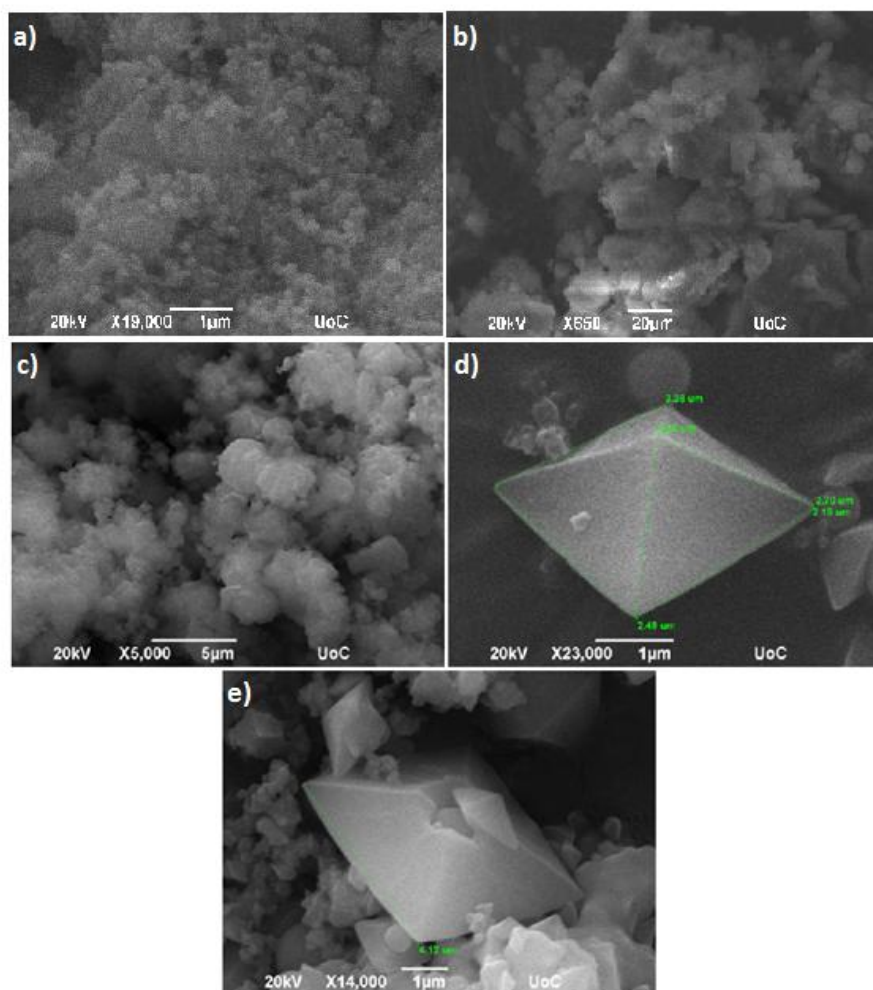
#### 3.4.2. Σύνθεση των υλικών UoC-12 και UoC-13

Σύνθεση του UoC-12: Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 9ml DMF και 1 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,044g (0,055mmol)  $H_4tbprtcs$  και 0,038g (0,16mmol)  $ZrCl_4$ . Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους 120 °C με ρυθμό 0,5 °C/min όπου και έμεινε για 24h. Το υπόλευκο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το  $H_4tbprtcs$  στο ενεργοποιημένο δείγμα): 54%. Το UoC-12 συντίθενται και με  $HfCl_4$  (0,051g, 0,16mmol) όμως δεν μελετήθηκε περαιτέρω το συγκεκριμένο υλικό, καθότι η παρουσία του Hf μειώνει το gravimetric uptake.

Σύνθεση του UoC-13: Σε φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει 9ml DMF και 1 ml Οξικό οξύ (glacial) διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων 0,062g (0,055mmol)  $H_4tbprtcs$  και 0,038g (0,16mmol)  $ZrCl_4$ . Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο, θερμάνθηκε στους 120 °C με ρυθμό 0,5 °C/min όπου και έμεινε για 24h. Το κίτρινο στερεό απομονώθηκε και εκπλήθηκε 5 φορές με 5ml DMF ώστε να απομακρυνθούν τυχών μη αντιδρώντα συστατικά. Απόδοση (βάση το  $H_4tbprtcs$  στο ενεργοποιημένο δείγμα): 44%

#### 3.4.3. Δομική περιγραφή και σταθερότητα των υλικών UoC-12 και UoC-13.

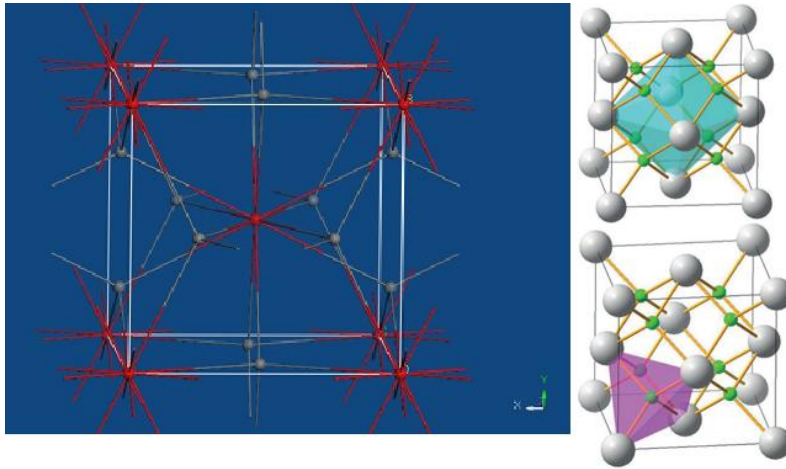
Τα υλικά συντίθενται ως μικροκρυσταλλικές σκόνες. Στο σχήμα 60 φαίνονται εικόνες από μικροσκόπιο SEM για τα UoC-12 και -13. Τα υλικά αποτελούνται από συσσωματώματα από χαρακτηριστικούς οκταεδρικούς μονοκρυστάλλους με μορφή διαμαντιού και ακμή περίπου 1-2 μm ή ακαθόριστου σχήματος.



**Σχήμα 60.** Εικόνες των UoC-12 (a,b) και UoC-13 (c,d,e) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

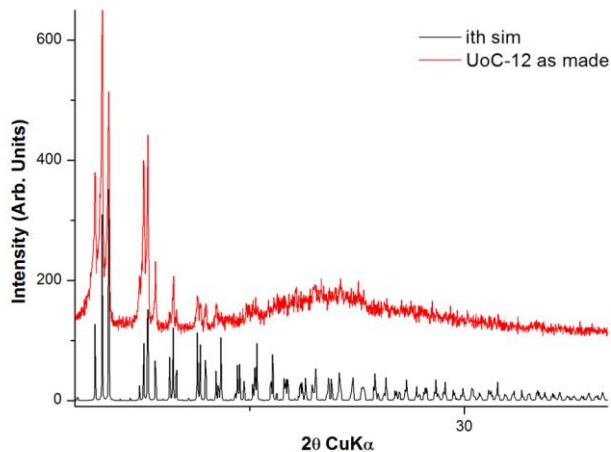
Τα UoC-12 και UoC-13 μελετήθηκαν με PXRD. Τα διαγράμματά τους συγκρίθηκαν με τα υπολογισμένα από την τοπολογία *itb*. Στην περίπτωση του UoC-12 τα δύο διαγράμματα μοιάζουν αρκετά (σχήμα 62). Το UoC-12 φαίνεται πως διατηρεί την κρυσταλλικότητά του τόσο κατά την παραμονή στον αέρα, όσο και κατά την μεταχείρισή του με MeOH. Επίσης διατηρεί σημαντικό μέρος της κρυσταλλικότητάς του μετά τα πειράματα προσρόφησης που ακολούθησαν.





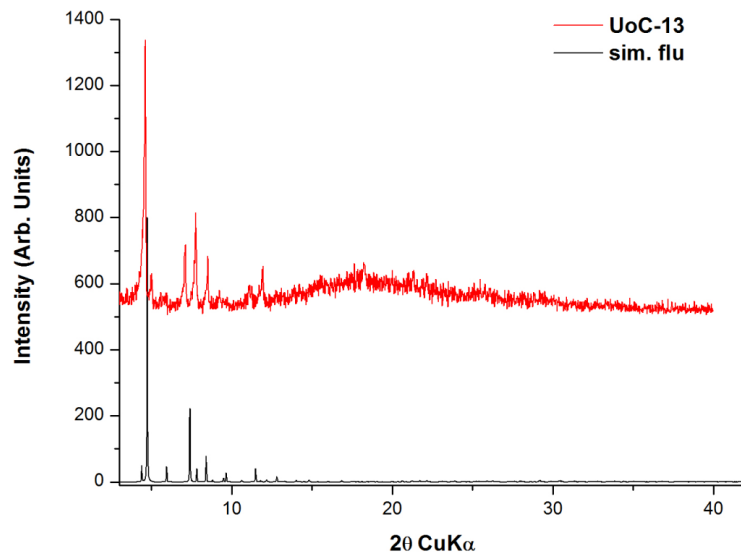
**Σχήμα 61.** Αριστερά: Αναπαράσταση της τοπολογίας ita. Οι γκρι σφαίρες αντιστοιχούν στους κόμβους 4 συνδέσεων που καταλαμβάνονται από τον  $H_4tbprt$  και οι κόκκινες σφαίρες στους κόμβους 12 συνδέσεων που καταλαμβάνονται από τις μεταλλικές πλειάδες. Δεξιά πάνω και κάτω: Αναπαράσταση της δομής του φθορίτη από όπου προκύπτει η τοπολογία flu και την οποία έχει το PCN-521. Τα ανιόντα φθορίου (πράσινες σφαίρες) καταλαμβάνουν τους κόμβους 4 συνδέσεων και τα κατιόντα Ca (γκρι σφαίρες) καταλαμβάνουν τους κόμβους 8 συνδέσεων. Το γαλάζιο οκτάεδρο και το μωβ τετράεδρο αναπαριστούν την θέση των κοιλοτήτων στο PCN-521.

Αν προσέξει κάποιος την flu τοπολογία του PCN-521, θα παρατηρήσει ότι το συγκεκριμένο πλέγμα μοιάζει με το ita (σχήμα 60). Ουσιαστικά είναι το ίδιο πλέγμα, μόνο που είναι χαμηλότερης συνδεσιμότητας, 8 στο flu έναντι 12 στο ita. Ο ένας λιγότερος υποκαταστάτης στο flu ανά χημικό τύπο αφήνει χώρο για την ύπαρξη μεγάλων πόρων, σε σχήμα διαμαντιού και ενός μικρότερου σε σχήμα πυραμίδας. Ανατρέχοντας την βιβλιογραφία βλέπουμε ότι στην περίπτωση του μικρότερου υποκαταστάτη  $H_4MTB$  η flu δομή έχει τις χαρακτηριστικές κοιλοότητες σε σχήμα διαμαντιού με μέση διάμετρο 11,6Å, ενώ η ita δομή αφήνει κοιλοότητες με διάμετρο 5,6Å. Οπότε και στην περίπτωση του UoC-12 αναμένουμε μικρότερους πόρους από ότι το PCN-521, το οποίο δύναται να μεταφραστεί και σε μικρότερη ειδική επιφάνεια. Ο χημικός τύπος του UoC-12 είναι  $Zr_6(tbprt)_3(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4$ .

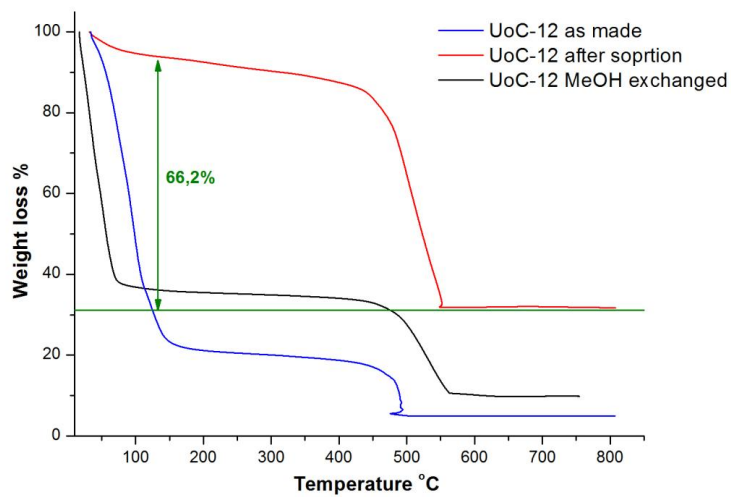


**Σχήμα 62.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης του UoC-12 σε παράθεση με το υπολογισμένο διάγραμμα της τοπολογίας ith.

Συγκρίνοντας, όμως, το UoC-13 με την ith δομή βλέπουμε ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές αλλά μοιάζει με το διάγραμμα από την δομή της flu όπως φαίνεται στο σχήμα 63. Αυτό σημαίνει ότι η τροποποίηση του υποκαταστάτη με τέσσερις  $-SO_2$  και μια  $-SO_3H$  ομάδα κάτω από τις ίδιες συνθήκες οδηγεί στον σχηματισμό του υλικού με μικρότερη συνδεσιμότητα. Πιθανώς, οι τροποποιήσεις του υποκαταστάτη, παρεμποδίζουν τα καρβοξυλικά να πλησιάσουν την πλειάδα του Zr ώστε να σχηματιστεί η SBU 12 συνδέσεων. Οπότε για πλήρως συναρμοσμένο με  $H_4tbptcs$  UoC-13 με flu τοπολογία, ο τύπος είναι  $Zr_6(tbptcs)_2(\mu_3-OH)_8(OH)_8$ .



**Σχήμα 63.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σκόνης του UoC-13 σε παράθεση με το υπολογισμένο διάγραμμα της τοπολογίας flu.

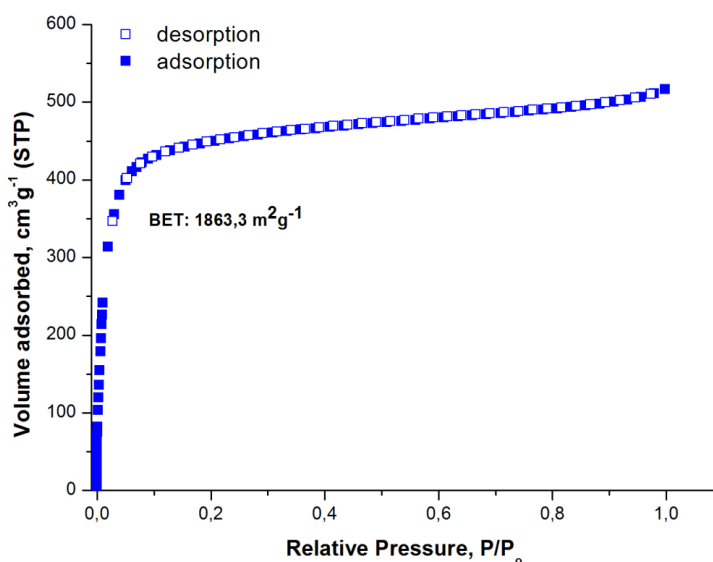


**Σχήμα 64.** Διάγραμμα TG του UoC-12 as made, MeOH exchanged και μετά τα πειράματα προσρόφησης.

Όπως φαίνεται στα πειράματα TG, που φαίνονται στο σχήμα 64, το UoC-12 παραμένει σταθερό σε θερμοκρασίες ως περίπου 440 °C, τιμές συγκρίσιμες με άλλα υλικά που περιέχουν SBU Zr. Η απώλεια βάρους για το UoC-12 στους 440 °C είναι περίπου 66,2%.

#### 3.4.4. Πειράματα Προσρόφησης του UoC-12.

Πριν τα πειράματα προσρόφησης τα υλικά εκπλήθησαν με τους κατάλληλους διαλύτες (MeOH για το UoC-12 και Ακετόνη για το UoC-13) αρκετές φορές (>30) ώστε να επιτευχθεί πλήρης άδειασμα του υλικού από τους περιεχόμενους διαλύτες.



**Σχήμα 65.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-12.

Η ειδική επιφάνεια BET για το UoC-12 υπολογίστηκε από την ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K. Η επιφάνεια BET (σχήμα 65.) υπολογίστηκε ότι είναι 1863,3  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Langmuir 2060.4  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Συγκρίνοντάς το με υλικά που φέρουν τετρατοπικούς υποκαταστάτες η τιμή αυτή είναι σαφώς μικρότερη από τις τιμές για το PCN-521 (3411  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),<sup>167</sup> MOF-545 (2260  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>165</sup> και MOF-525 (2620  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).<sup>165</sup> Παρόλα αυτά είναι μεγαλύτερη από τα PCN-523 (1224  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>167</sup> και MOF-535 (1120  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).<sup>165</sup> Η υψηλότερη συνδεσιμότητα του UoC-12 έναντι του PCN-521 (12 έναντι 8) μπορεί να δικαιολογήσει την μικρότερη επιφάνεια. Τα MOF-525, MOF-535 και MOF-545 έχουν εντελώς διαφορετική τοπολογία, το οποίο οφείλεται στην επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία των πορφυρινικών

υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται. Στον πίνακα 13 πραγματοποιείται μια σύγκριση του UoC-12 με υλικά που αναφέρονται στην βιβλιογραφία και φέρουν τετραεδρικούς υποκαταστάτες.

**Πίνακας 13.** Σύγκριση της επιφάνειας BET, της κατανομής πόρων και της τοπολογίας μεταξύ υλικών που φέρουν τετρατοπικούς υποκαταστάτες.

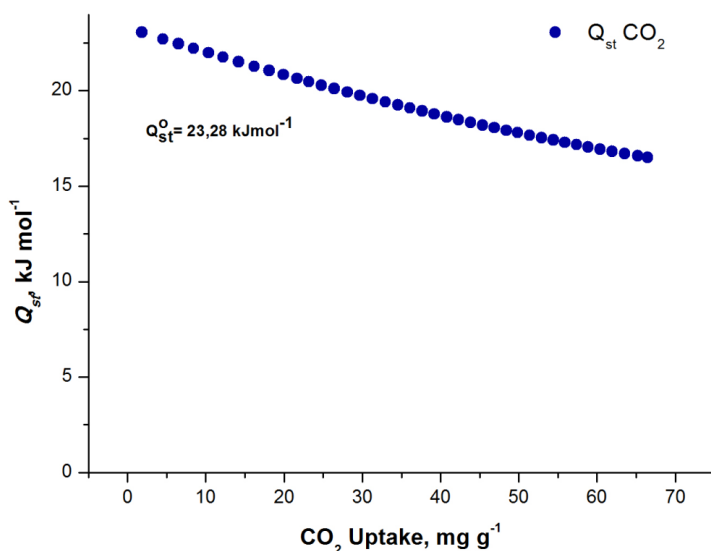
	BET $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore $d \text{ \AA}$	Topology	Connectivity	Reference
PCN-521	3411	21	flu	8	<sup>167</sup>
MOF-525	2620	20	ftw	12	<sup>165</sup>
UoC-5 <sub>AcOH</sub>	2518	6.3/8.4	fcu	12	<sup>142</sup>
NU-1000	2310	31/10	kgm	8	<sup>170</sup>
MOF-545	2260	8/36	csq	8	<sup>165</sup>
PCN-222	2200	12/32	ftw	12	<sup>171</sup>
UoC-12	2060	8.4	ith	12	tbp <sup>β</sup>
PCN-223	1600	12	shp	12	<sup>172</sup>
Zr-TCPS	1402	9.1	flu	8	<sup>173</sup>
MOF-841	1390	9.2	flu	8	<sup>163</sup>
MOF-812	- <sup>α</sup>	5.6 <sup>α</sup>	ith	12	<sup>163</sup>
PCN-523	1224	21	flu	8	<sup>167</sup>
MOF-535	1120	20	ftw	12	<sup>165</sup>

α. Δεν υπάρχουν δεδομένα προσρόφησης καθώς είναι παραπροϊόν της σύνθεσης του MOF-841. Η τιμή για την διάμετρο του πόρου προκύπτει από το πρόγραμμα PLATON. β. to be published.

Κοιτώντας την προσρόφηση CO<sub>2</sub> στους 273K, το UoC-12 προσροφά περίπου 53,3 ml·g<sup>-1</sup> (2,38 mmol·g<sup>-1</sup>), τιμή αρκετά υψηλή για μη τροποποιημένο υλικό που περιέχει Zr. Η τιμή αυτή είναι ελάχιστα μεγαλύτερη αν και συγκρίσιμη με το UoC-5<sub>AcOH</sub> το οποίο στις ίδιες συνθήκες προσροφά 51,1 ml·g<sup>-1</sup> (2,17 mmol·g<sup>-1</sup>).

Η τιμή της  $Q_{st}$  σε μηδενική κάλυψη ( $Q_{st}^0$ ) για το CO<sub>2</sub> στο UoC-12 βλέπουμε ότι είναι 23,3 kJ·mol<sup>-1</sup> (σχήμα 66). Δεν υπάρχουν δεδομένα προσρόφησης αερίων (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) για τα υπόλοιπα υλικά με τετρατοπικούς υποκαταστάτες που περιγράφηκαν πάνω, αλλά μια ασφαλείς σύγκριση μπορεί να γίνει με το UoC-5 το οποίο, όπως το UoC-12, δεν είναι τροποποιημένο. Η τιμή της  $Q_{st}^0$  για το UoC-12 είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή του UoC-5<sub>AcOH</sub>, που είναι 18,5 kJ·mol<sup>-1</sup> και του UoC-5<sub>HCl</sub> που είναι 16,9 kJ·mol<sup>-1</sup>. Η αυξημένη αυτή  $Q_{st}^0$  είναι από τις μεγαλύτερες, για μη τροποποιημένα υλικά, με την γνωστή

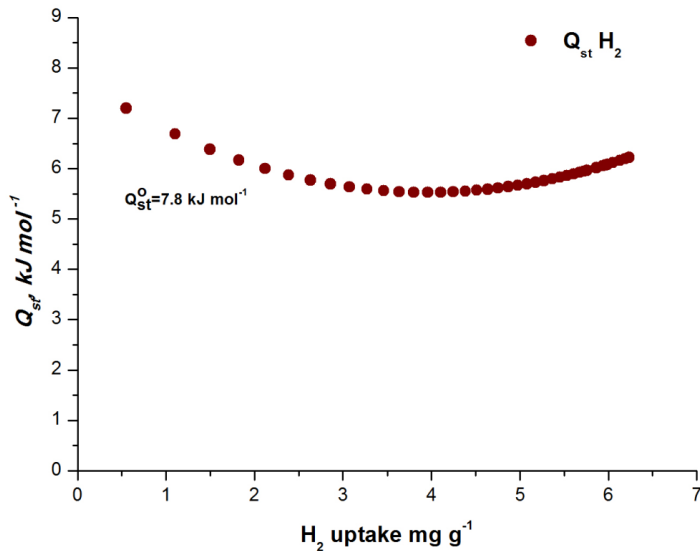
$Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(-CO_2)_{12}$  SBU. Σαν συνάρτηση της επιφανειακής κάλυψης η  $Q_{st}$  μειώνεται σταδιακά και φτάνει στα  $16,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Σχήμα 66.** Ισοθερμική Ενθαλπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-12 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.

Στο UoC-12 και για προσρόφηση CH<sub>4</sub> στους 273K/298K και 1bar προσροφά περίπου  $14.3/9.6 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ . Συγκρίνοντάς το με την προσρόφηση CO<sub>2</sub> στις ίδιες θερμοκρασίες και πιέσεις προσροφά λιγότερο CH<sub>4</sub> σε σχέση με το CO<sub>2</sub>,  $53.3/33.8 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ . Αυτό φαίνεται και από την χαμηλότερη  $Q_{st}^0$  σε σχέση με αυτή του CO<sub>2</sub>, όπου στην περίπτωση του UoC-12 είναι  $14,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Αυτά τα δεδομένα μας βοηθάνε να υπολογίσουμε την εκλεκτικότητα του υλικού για προσρόφηση CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub>. Η εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> στους 273K/298K, χρησιμοποιώντας την IAST για 5/95 μοριακό μίγμα των αερίων, είναι 6,4/5. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμα μεγαλύτερες από τις τιμές του UoC-5<sub>HCl</sub> οι οποίες είναι 4,0/3,2. Η εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> είναι τυπική για μη-τροποποιημένα MOF που περιέχουν την  $Zr_6(\mu_3-OH)_4(\mu_3-O)_4(-CO_2)_{12}$  SBU.<sup>53</sup>

Αλλαγή κωδικού πεδίου



**Σχήμα 67.** Ισοθερική Ενθαλπία προσρόφησης H<sub>2</sub> του UoC-12 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.

Τέλος όσο αφορά το H<sub>2</sub>, το UoC-12 προσροφά λιγότερο H<sub>2</sub> σε σχέση με το UoC-5<sub>HCl</sub>, στους 77K είναι 1,0 wt% έναντι 1,2 wt%. Παρόλο που κατά βάρος το UoC-12 προσροφά λιγότερο H<sub>2</sub>, η Q<sub>st</sub><sup>o</sup> για την προσρόφηση του H<sub>2</sub> είναι εξίσου σημαντική παράμετρος. Στην περίπτωση του UoC-12 είναι 7,8 kJ·mol<sup>-1</sup>. Το UoC-5<sub>HCl</sub> έχει Q<sub>st</sub><sup>o</sup> 6,3kJ·mol<sup>-1</sup> τιμή η οποία είναι πολύ μικρότερη από το UoC-12. Το σχήμα που έχει η καμπύλη σε συνάρτηση με την επιφανειακή κάλυψη δεν είναι το αναμενόμενο. Αναμένεται καθώς προσροφάται το αέριο μέσα στο στερεό, η Q<sub>st</sub> να μειώνεται ελάχιστα και σταδιακά μέχρι ενός σημείου. Ιδανικά θα έπρεπε να παραμένει σταθερή. Όμως στο διάγραμμα, το γεγονός ότι φτάνει σε ένα ελάχιστο και στην συνέχεια ανεβαίνει, οφείλεται, πιθανώς, στο γεγονός ότι έχουν χρησιμοποιηθεί δύο μόνο ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub>, στους 273K και στους 298K.

### 3.4.5. Συμπεράσματα

Συντέθηκαν δύο νέα υλικά με Zr και τετρατοπικούς υποκαταστάτες, τα UoC-12 και UoC-13. Το πρώτο έχει τοπολογία itb και είναι η πρώτη φορά που προσροφητικές ιδιότητες περιγράφονται για υλικό με την συγκεκριμένη τοπολογία. Το UoC-13 που συντίθενται με τον τροποποιημένο με σουλφόνο και σουλφονικές ομάδες H<sub>4</sub>tbrtc καταλαμβάνει την flu

τοπολογία. Η επιφάνεια BET υπολογίστηκε ότι είναι  $1863,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Langmuir  $2060.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) από τα δεδομένα προσρόφησης Ar στους 87K.

Το UoC-12 έχει, επίσης, ενδιαφέρουσες προσροφητικές ιδιότητες ως προς την προσρόφηση  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{H}_2$ . Στους 273K και 1bar, το UoC-12 προσροφά  $53,3 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $2,38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), τιμή αρκετά υψηλή για μη τροποποιημένο υλικό που περιέχει Zr. Η τιμή της  $Q_{st}$  σε μηδενική κάλυψη ( $Q_{st}^0$ ) για το  $\text{CO}_2$  στο UoC-12 είναι  $23,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η εκλεκτικότητα  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  στους 273K/298K, χρησιμοποιώντας το IAST για 5/95 μοριακό μίγμα των αερίων, είναι 6,4/5, τυπική για μη τροποποιημένο MOF που περιέχει πλειάδες Zr. Από μελέτες προσρόφησης  $\text{H}_2$  φαίνεται ότι το UoC-12 προσροφά περίπου 1,0 wt% στους 77K έναντι 1,2 wt% στο UiO-67 στην ίδια θερμοκρασία.



### 3.5. Βιβλιογραφία

119. (a) Zhao, Y.; Wu, H.; Emge, T. J.; Gong, Q.; Nijem, N.; Chabal, Y. J.; Kong, L.; Langreth, D. C.; Liu, H.; Zeng, H.; Li, J., Enhancing Gas Adsorption and Separation Capacity through Ligand Functionalization of Microporous Metal–Organic Framework Structures. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (18), 5101-5109; (b) Biswas, S.; Ahnfeldt, T.; Stock, N., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518; (c) Chen, Z. X.; Xiang, S. C.; Arman, H. D.; Monda, J. U.; Li, P.; Zhao, D. Y.; Chen, B. L., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3442; (d) Chen, S. M.; Zhang, J.; Wu, T.; Feng, P. Y.; Bu, X. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16027; (e) Ahnfeldt, T.; Moellmer, J.; Guillerme, V.; Staudt, R.; Serre, C.; Stock, N., *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 6462; (f) Ahnfeldt, T.; Stock, N., *CrystEngComm* **2012**, *14*, 505; (g) Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Salles, F.; Maurin, G.; Moulin, B.; Heurtaux, D.; Clet, G.; Vimont, A.; Greneche, J. M.; Le Ouay, B.; Moreau, F.; Magnier, E.; Filinchuk, Y.; Marrot, J.; Lavalley, J. C.; Daturi, M.; Ferey, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127; (h) Zheng, S. T.; Zuo, F.; Wu, T.; Irfanoglu, B.; Chou, C.; Nieto, R. A.; Feng, P.; Bu, X., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1849.
120. (a) Himsl, D.; Wallacher, D.; Hartmann, M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4639; (b) Klontzas, E.; Mavrandonakis, A.; Tylisanakis, E.; Froudakis, G. E., *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1572; (c) Bae, Y. S.; Hauser, B. G.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q., *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 231.
121. Shigematsu, A.; Yamada, T.; Kitagawa, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2034.
122. (a) Yamada, T.; Kitagawa, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6312; (b) Yamada, T.; Kitagawa, H., *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 315.
123. (a) Tanabe, K. K.; Allen, C. A.; Cohen, S. M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9730; (b) Deshpande, R. K.; Waterhouse, G. I. N.; Jameson, G. B.; Telfer, S. G., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1574.
124. Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M., Ultrahigh Porosity in Metal–Organic Frameworks. *Science* **2010**, *329* (5990), 424-428.
125. Neofotistou, E.; D. Malliakas, C.; N. Trikalitis, P., Unprecedented Sulfone-Functionalized Metal–Organic Frameworks and Gas-Sorption Properties. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15* (18), 4523-4527.
126. Fang, Q.-R.; Yuan, D.-Q.; Sculley, J.; Li, J.-R.; Han, Z.-B.; Zhou, H.-C., Functional Mesoporous Metal–Organic Frameworks for the Capture of Heavy Metal Ions and Size-Selective Catalysis. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49* (24), 11637-11642.
127. (a) Burrows, A. D.; Frost, C. G.; Mahon, M. F.; Richardson, C., *Chem. Commun.* **2009**, 4218; (b) Burrows, A. D.; Frost, C. G.; Mahon, M. F.; Richardson, C., Post-Synthetic Modification of Tagged Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (44), 8482-8486; (c) Park, T.-H.; Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., Nonlinear Properties in Coordination Copolymers Derived from Randomly Mixed Ligands. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11* (6), 2059-2063.
128. (a) Nelson, A. P.; Farha, O. K.; Mulfort, K. L.; Hupp, J. T., Supercritical Processing as a Route to High Internal Surface Areas and Permanent Microporosity in Metal–Organic Framework Materials. *J Am Chem Soc* **2008**, *131* (2), 458-460; (b) Farha, O. K.; Hupp, J. T., Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials. *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43* (8), 1166-1175.
129. Babarao, R.; Coghlan, C. J.; Rankine, D.; Bloch, W. M.; Gransbury, G. K.; Sato, H.; Kitagawa, S.; Sumbly, C. J.; Hill, M. R.; Doonan, C. J., Does functionalisation enhance CO<sub>2</sub> uptake in interpenetrated MOFs? An examination of the IRMOF-9 series. *Chem Commun* **2014**, *50* (24), 3238-3241.
130. (a) Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Dubbeldam, D.; Walton, K. S., Molecular-level Insight into Unusual Low Pressure CO<sub>2</sub> Affinity in Pillared Metal–Organic Frameworks. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (19), 7172-7180; (b) Liu, L.; Konstantas, K.; Hill, M. R.; Telfer, S. G., Programmed Pore Architectures in Modular Quaternary Metal–Organic Frameworks. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (47), 17731-17734; (c) Schoedel, A.; Boyette, W.; Wojtas, L.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J., A Family of Porous Lonsdaleite Networks Obtained through Pillaring of Decorated Kagomé Lattice Sheets. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (38), 14016-14019.

131. Zhao, Y.; Wu, H.; Emge, T. J.; Gong, Q.; Nijem, N.; Chabal, Y. J.; Kong, L.; Langreth, D. C.; Liu, H.; Zeng, H.; Li, J., *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 5101.
132. Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D. W., *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782.
133. Sculley, J.; Yuan, D.; Zhou, H.-C., The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks—updated. *Energ Environ Sci* **2011**, *4* (8), 2721-2735.
134. Ol'khovik, V. K.; Pap, A. A.; Vasilevskii, V. A.; Galinovskii, N. A.; Tereshko, S. N., Synthesis and properties of luminophores derived from fluorinated biphenyls. *Russ J Org Chem* **2008**, *44* (8), 1172-1179.
135. Valenzano, L.; Civaleri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C., Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem Mater* **2011**, *23*.
136. Vermoortele, F.; Bueken, B.; Le Bars, G.; Van de Voorde, B.; Vandichel, M.; Houthoofd, K.; Vimont, A.; Daturi, M.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; Kirschhock, C.; De Vos, D. E., Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr). *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (31), 11465-11468.
137. Park, J.; Wang, Z. U.; Sun, L. B.; Chen, Y. P.; Zhou, H. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20110.
138. Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W., Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (28), 10525-10532.
139. Yang, Q.; Guillerm, V.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Zhong, C.; Devic, T.; Serre, C.; Maurin, G., CH<sub>4</sub> storage and CO<sub>2</sub> capture in highly porous zirconium oxide based metal-organic frameworks. *Chem Commun* **2012**, *48* (79), 9831-9833.
140. (a) Hon Lau, C.; Babarao, R.; Hill, M. R., A route to drastic increase of CO<sub>2</sub> uptake in Zr metal organic framework UiO-66. *Chem Commun* **2013**, *49* (35), 3634-3636; (b) Jiang, H.-L.; Feng, D.; Liu, T.-F.; Li, J.-R.; Zhou, H.-C., Pore Surface Engineering with Controlled Loadings of Functional Groups via Click Chemistry in Highly Stable Metal–Organic Frameworks. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (36), 14690-14693.
141. (a) Nugent, P.; Belmabkhout, Y.; Burd, S. D.; Cairns, A. J.; Luebke, R.; Forrest, K.; Pham, T.; Ma, S.; Space, B.; Wojtas, L.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J., Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO<sub>2</sub> separation. *Nature* **2013**, *495* (7439), 80-84; (b) Xue, D.-X.; Cairns, A. J.; Belmabkhout, Y.; Wojtas, L.; Liu, Y.; Alkordi, M. H.; Eddaoudi, M., Tunable Rare-Earth fcu-MOFs: A Platform for Systematic Enhancement of CO<sub>2</sub> Adsorption Energetics and Uptake. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (20), 7660-7667.
142. Xydias, P.; Spanopoulos, I.; Klontzas, E.; Froudakis, G. E.; Trikalitis, P. N., Drastic Enhancement of the CO<sub>2</sub> Adsorption Properties in Sulfone-Functionalized Zr- and Hf-UiO-67 MOFs with Hierarchical Mesopores. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (2), 679-681.
143. Wang, B.; Huang, H.; Lv, X.-L.; Xie, Y.; Li, M.; Li, J.-R., Tuning CO<sub>2</sub> Selective Adsorption over N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in UiO-67 Analogues through Ligand Functionalization. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (17), 9254-9259.
144. Abid, H. R.; Shang, J.; Ang, H.-M.; Wang, S., Amino-functionalized Zr-MOF nanoparticles for adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *International Journal of Smart and Nano Materials* **2012**, *4* (1), 72-82.
145. Huang, Y.; Qin, W.; Li, Z.; Li, Y., Enhanced stability and CO<sub>2</sub> affinity of a UiO-66 type metal-organic framework decorated with dimethyl groups. *Dalton T* **2012**, *41* (31), 9283-9285.
146. Yee, K.-K.; Reimer, N.; Liu, J.; Cheng, S.-Y.; Yiu, S.-M.; Weber, J.; Stock, N.; Xu, Z., Effective Mercury Sorption by Thiol-Laced Metal–Organic Frameworks: in Strong Acid and the Vapor Phase. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (21), 7795-7798.
147. Biswas, S.; Van Der Voort, P., A General Strategy for the Synthesis of Functionalised UiO-66 Frameworks: Characterisation, Stability and CO<sub>2</sub> Adsorption Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013* (12), 2154-2160.
148. Singh, A. K.; Ribas, M. A.; Yakobson, B. I., H-Spillover through the Catalyst Saturation: An Ab Initio Thermodynamics Study. *ACS Nano* **2009**, *3* (7), 1657-1662.

149. (a) Conner, W. C.; Falconer, J. L., Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **1995**, *95* (3), 759-788; (b) Sinfelt, J. H.; Lucchesi, P. J., Kinetic Evidence for the Migration of Reactive Intermediates in Surface Catalysis. *J Am Chem Soc* **1963**, *85* (21), 3365-3367.
150. Li, Y.; Yang, R. T., Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover. *Aiche J* **2008**, *54* (1), 269-279.
151. Liu, Y.-Y.; Zeng, J.-L.; Zhang, J.; Xu, F.; Sun, L.-X., Improved hydrogen storage in the modified metal-organic frameworks by hydrogen spillover effect. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (16), 4005-4010.
152. Li, Y.; Yang, R. T., Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (25), 8136-8137.
153. Li, Y.; Yang, R. T., Gas Adsorption and Storage in Metal–Organic Framework MOF-177. *Langmuir* **2007**, *23* (26), 12937-12944.
154. Bloch, E. D.; Britt, D.; Lee, C.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Furukawa, H.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Metal Insertion in a Microporous Metal–Organic Framework Lined with 2,2'-Bipyridine. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (41), 14382-14384.
155. Caputo, R.; Alavi, A. L. I., Where do the H atoms reside in PdH x systems? *Molecular Physics* **2003**, *101* (11), 1781-1787.
156. Zlotea, C.; Campesi, R.; Cuevas, F.; Leroy, E.; Dibandjo, P.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Latroche, M., Pd Nanoparticles Embedded into a Metal–Organic Framework: Synthesis, Structural Characteristics, and Hydrogen Sorption Properties. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (9), 2991-2997.
157. Meilikhov, M.; Yusenko, K.; Esken, D.; Turner, S.; Van Tendeloo, G.; Fischer, R. A., Metals@MOFs – Loading MOFs with Metal Nanoparticles for Hybrid Functions. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010* (24), 3701-3714.
158. Proch, S.; Herrmannsdörfer, J.; Kempe, R.; Kern, C.; Jess, A.; Seyfarth, L.; Senker, J., Pt@MOF-177: Synthesis, Room-Temperature Hydrogen Storage and Oxidation Catalysis. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14* (27), 8204-8212.
159. Zieliński, M.; Wojcieszak, R.; Monteverdi, S.; Mercy, M.; Bettahar, M. M., Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. *Catalysis Communications* **2005**, *6* (12), 777-783.
160. Zacharia, R.; Kim, K. Y.; Fazle Kibria, A. K. M.; Nahm, K. S., Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles. *Chemical Physics Letters* **2005**, *412* (4–6), 369-375.
161. Morris, W.; Doonan, C. J.; Yaghi, O. M., Postsynthetic Modification of a Metal–Organic Framework for Stabilization of a Hemiaminal and Ammonia Uptake. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50* (15), 6853-6855.
162. Ockwig, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176.
163. Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M., Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (11), 4369-4381.
164. Bon, V.; Senkovskyy, V.; Senkovska, I.; Kaskel, S., Zr(IV) and Hf(IV) based metal-organic frameworks with reo-topology. *Chem Commun* **2012**, *48* (67), 8407-8409.
165. Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M., Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (12), 6443-6445.
166. (a) Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Three-periodic nets and tilings: edge-transitive binodal structures. *Acta Crystallographica Section A* **2006**, *62* (5), 350-355; (b) Blatov, V. A.; Proserpio, D. M., Periodic-Graph Approaches in Crystal Structure Prediction. In *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010; pp 1-28; (c) Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Taxonomy of periodic nets and the design of materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9* (9), 1035-1043.

167. Zhang, M.; Chen, Y.-P.; Bosch, M.; Gentle, T.; Wang, K.; Feng, D.; Wang, Z. U.; Zhou, H.-C., Symmetry-Guided Synthesis of Highly Porous Metal–Organic Frameworks with Fluorite Topology. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (3), 815-818.
168. Ganesan, P.; Yang, X.; Loos, J.; Savenije, T. J.; Abellon, R. D.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R., Tetrahedral n-Type Materials: Efficient Quenching of the Excitation of p-Type Polymers in Amorphous Films. *J Am Chem Soc* **2005**, *127* (42), 14530-14531.
169. (a) Lu, W.; Yuan, D.; Zhao, D.; Schilling, C. I.; Plietzsch, O.; Muller, T.; Bräse, S.; Guenther, J.; Blümel, J.; Krishna, R.; Li, Z.; Zhou, H.-C., Porous Polymer Networks: Synthesis, Porosity, and Applications in Gas Storage/Separation. *Chem Mater* **2010**, *22* (21), 5964-5972; (b) Ng, M. C. C.; Craig, D. J.; Harper, J. B.; van-Eijck, L.; Stride, J. A., The Central Atom Size Effect on the Structure of Group 14 Tetratolyls. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15* (27), 6569-6572.
170. (a) Mondloch, J. E.; Katz, M. J.; Isley Iii, W. C.; Ghosh, P.; Liao, P.; Bury, W.; Wagner, G. W.; Hall, M. G.; DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Snurr, R. Q.; Cramer, C. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Destruction of chemical warfare agents using metal–organic frameworks. *Nat Mater* **2015**, *14* (5), 512-516; (b) Planas, N.; Mondloch, J. E.; Tussupbayev, S.; Borycz, J.; Gagliardi, L.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Cramer, C. J., Defining the Proton Topology of the Zr<sub>6</sub>-Based Metal–Organic Framework NU-1000. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5* (21), 3716-3723; (c) Deria, P.; Mondloch, J. E.; Tylianakis, E.; Ghosh, P.; Bury, W.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Perfluoroalkane Functionalization of NU-1000 via Solvent-Assisted Ligand Incorporation: Synthesis and CO<sub>2</sub> Adsorption Studies. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (45), 16801-16804.
171. Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Li, J.-R.; Jiang, H.-L.; Wei, Z.; Zhou, H.-C., Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (41), 10307-10310.
172. Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Chen, Y.-P.; Park, J.; Wei, Z.; Sun, Y.; Bosch, M.; Yuan, S.; Zhou, H.-C., A Highly Stable Porphyrinic Zirconium Metal–Organic Framework with shp-a Topology. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (51), 17714-17717.
173. Wang, S.; Wang, J.; Cheng, W.; Yang, X.; Zhang, Z.; Xu, Y.; Liu, H.; Wu, Y.; Fang, M., A Zr metal-organic framework based on tetrakis(4-carboxyphenyl) silane and factors affecting the hydrothermal stability of Zr-MOFs. *Dalton T* **2015**, *44* (17), 8049-8061.
174. Moellmer, J.; Celer, E. B.; Luebke, R.; Cairns, A. J.; Staudt, R.; Eddaoudi, M.; Thommes, M., Insights on Adsorption Characterization of Metal-Organic Frameworks: A Benchmark Study on the Novel soc-MOF. *Micropor Mesopor Mat* **2010**, *129* (3), 345-353.

## 4. Τελικά Συμπεράσματα και Μελλοντικοί Στόχοι

### 4.1. Συμπεράσματα.

Για να επιτευχθεί ο σκοπός της παρούσας διατριβής συντέθηκαν μια σειρά μεταλοργανικών πολυμερών τα οποία περιέχουν διαφορετικούς υποκαταστάτες και μεταλλικές πλειάδες και μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες των περισσότερων εξ αυτών.

Η έρευνα γύρω από τα -OH τροποποιημένα υλικά προσέφερε νέες κατευθύνσεις για την έρευνα των MOF. Απέδειξε ότι η τροποποίηση με πολικές -OH ομάδες των υποκαταστατών επιφέρει αύξηση της προσρόφησης CO<sub>2</sub> συνολικά συγκρινόμενο με το μη τροποποιημένο IRMOF-9, όπως αναπτύχθηκε στο σκοπό της παρούσας διατριβής. Παράλληλα η Q<sub>st</sub> αυξάνεται συγκρινόμενη με το αρχικό υλικό αλλά και με το τροποποιημένο υλικό με δύο υδροξυλομάδες που έχει περιγραφεί στην βιβλιογραφία υποδεικνύοντας ότι παράγοντες προσβασιμότητας του CO<sub>2</sub> προς τις λειτουργικές ομάδες μπορούν να επηρεάσουν τις προσροφητικές ιδιότητες. Αντίθετα τα -OH δεν αυξάνουν την προσρόφηση του H<sub>2</sub> παρόλο που η Q<sub>st</sub> αυξάνεται συγκριτικά με το αρχικό υλικό.

Η θετική επιρροή των πολικών ομάδων αποδεικνύεται και στην περίπτωση των υλικών με πλειάδες Zr<sup>4+</sup> (UiO-67) όπως αναπτύσσεται στο κεφάλαιο που περιγράφει τον σκοπό της παρούσας διατριβής. Οι τροποποιήσεις με -SO<sub>2</sub> και -NO<sub>2</sub> ομάδες μπορούν να επιφέρουν περίπου 100% αύξηση στην προσρόφηση CO<sub>2</sub> σε σχέση με το αρχικό υλικό και αύξηση περίπου 55% στην ενθαλία προσρόφησης. Παράλληλα παρουσιάζουν σχεδόν διπλάσια εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> έναντι του μεθανίου σε αέρια μίγματα και αύξηση στην προσρόφηση του H<sub>2</sub> και της αντίστοιχης Q<sub>st</sub> σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό όπως προβλέπεται από τον σκοπό της παρούσας διατριβής. Σημαντικό αποτέλεσμα της συγκεκριμένης έρευνας είναι η απόδειξη ότι μπορούν να υπάρχουν ελαττώματα στην δομή κυρίως με την μορφή συναρμοσμένων μορίων οξικών ή υδροξυλικών ανιόντων πάνω στις πλειάδες Zr (ή Hf). Αυτή η απόδειξη συμβάλλει σημαντικά στην μελέτη υλικών που φέρουν μεταλλικές πλειάδες Zr<sup>4+</sup>. Η συγκεκριμένη έρευνα δεν απέδειξε ότι οι συγκεκριμένες ομάδες μπορούν να αυξήσουν την προσρόφηση CH<sub>4</sub> όπως αναμενόταν κυρίως λόγω της μικρής αλληλεπίδρασης με το υλικό.

Η έρευνα που αναπτύχθηκε στο τρίτο κομμάτι του πειραματικού μέρους και αφορά την αύξηση της προσρόφησης  $H_2$  μέσω του φαινομένου spillover αποτελεί σημαντικό βήμα προς την χρήση σωματιδίων μετάλλων μέσα σε MOFs. Όπως αναμενόταν η εισαγωγή των σωματιδίων  $Pd^0$  αυξάνει την προσρόφηση  $H_2$  σε θερμοκρασία δωματίου τόσο σε πιέσεις ως 1 bar όσο και σε υψηλότερες πιέσεις. Η συγκεκριμένη έρευνα δεν μπορεί να αποδείξει πλήρως τον μηχανισμό του φαινομένου spillover δεδομένου ότι δεν υποδεικνύει την φύση του μηχανισμού προσρόφησης του ατομικού  $H$  πάνω στις επιφάνειες των υλικών. Παρόλα αυτά η παρουσία των σωματιδίων αναμφίβολα μπορεί να αυξήσει την προσρόφηση του  $H_2$  σε θερμοκρασία δωματίου.

Τέλος η σύνθεση του UoC-12 με τοπολογία *itb* προσφέρει εύφορο έδαφος στην έρευνα των υλικών με  $Zr^{4+}$  πλειάδες για περαιτέρω τροποποίηση των υλικών. Παρόλο που συντέθηκε τροποποιημένο υλικό με  $-SO_2$  και  $-SO_3H$  ομάδες (UoC-13) δεν κατέστη δυνατή η εκκένωση του από τους περιεχόμενους διαλύτες, καθώς καταρρέει.

Συνολικά η συγκεκριμένη διατριβή πέτυχε τους στόχους της να συνθέσει υλικά τα οποία μπορούν να αυξήσουν την προσρόφηση αερίων  $CO_2$ ,  $CH_4$  και  $H_2$ . Οι στόχοι που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 2 επετεύχθησαν σε μεγάλο βαθμό κυρίως ως προς την αύξηση της αλληλεπιδράσεις του  $CO_2$  και του  $H_2$  με το πλέγμα των MOFs. Όσο αφορά το  $CH_4$  δεν υπήρξε σημαντική βελτίωση όμως οι εκλεκτικότητα των υλικών για μίγμα  $CO_2/CH_4$  όπως περιγράφηκε αυξήθηκε.

#### **4.2. Προτεινόμενοι Μελλοντικοί Στόχοι.**

- Η  $-OH$ ,  $-SO_2$ ,  $NO_2$  κ.τ.λ. είναι πολικές ομάδες οι οποίες μπορούν να επιφέρουν σημαντική αύξηση στις προσροφητικές ιδιότητες των υλικών που τις φέρουν πάνω στους υποκαταστάτες. Θα ήταν πολύ ενδιαφέρον να εισαχθούν αυτές οι τροποποιήσεις σε άλλα υλικά (π.χ.) τύπου MIL τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα από τα υλικά που φέρουν την " $Zn_4O$ " μεταλλική πλειάδα.
- Οι  $-OH$  ομάδες μπορούν να τροποποιηθούν προ και μετασυνθετικά με αντιδράσεις αλκυλίωσης και να εισαχθούν με αυτό τον τρόπο νέες λειτουργικότητες μέσα στους πόρους που τους φέρουν .

- Τα άζωτα του ισοκυανουρικού και του άμινο τμήματος στον υποκαταστάτη H<sub>3</sub>tatab αποτελεί ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον περιβάλλον πάνω στο οποίο μπορούν να συναρμοστούν κατιόντα μετάλλων. Σε αυτές τις θέσεις μπορούν να συναρμοστούν μεταλλικά σύμπλοκα όπως στην περίπτωση των υλικών που περιγράφηκαν στο 3 μέρος και να λειτουργήσουν ως σημεία αλληλεπίδρασης με το H<sub>2</sub> και το CO<sub>2</sub>. Επίσης αυτά τα κατιόντα μπορούν εν συνεχεία να αναχθούν ανάλογα με τα UoC-11 υλικά και να δημιουργηθούν έτσι μεταλλικές επιφάνειες μέσα στους πόρους των υλικών.
- Θα ήταν ενδιαφέρον να συντεθούν και να μελετηθούν υλικά με Zr<sup>4+</sup> τα οποία έχουν μεγαλύτερο μήκος υποκαταστατών και φέρουν τις τροποποιήσεις που χρησιμοποιήθηκαν εκμεταλλευόμενοι το μεγαλύτερο μέγεθος του πόρου και της μεγαλύτερης επιφάνειας που προκύπτει.
- Πραγματοποιήθηκαν μελέτες προσρόφησης στο υλικό με χαμηλή φόρτωση σε Pd<sup>0</sup> σε θερμοκρασία δωματίου και ως 30bar. Πρέπει να πραγματοποιηθούν μελέτες σε υψηλές πιέσεις σε υλικά με άλλους βαθμούς φόρτωσης ώστε να διασαφηνιστεί η επίδραση της φόρτωσης στην προσρόφηση του H<sub>2</sub> και να προσδιοριστεί ποια είναι η βέλτιστη φόρτωση. Επίσης δεδομένου ότι δεν έχει διασαφηνιστεί το φαινόμενο του spillover θα πρέπει να πραγματοποιηθούν in situ πειράματα PXRD ώστε να αποδειχτεί η δημιουργία του ατομικού H. Αυτή η έρευνα μπορεί να προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για την διαλεύκανση του φαινομένου spillover δεδομένου ότι ο μηχανισμός δεν είναι ξεκάθαρος ακόμα.
  - Το υλικό UoC-12 παρουσιάζει μια νέα τοπολογία για υλικά που φέρουν μεταλλικές πλειάδες Zr<sup>4+</sup>. Είναι ενδιαφέρον σε πρώτο βαθμό να επιτευχθεί άδειασμα του τροποποιημένου UoC-13 και να μελετηθούν οι προσροφητικές του ιδιότητες το οποίο δεν κατέστη δυνατό λόγω της αστάθειας του στον αέρα και τους διαλύτες. Επίσης θα είναι ενδιαφέρον να εισαχθούν και άλλες τροποποιήσεις στον τετρατοπικό υποκαταστάτη και να μελετηθεί η σύνθεση υλικών με Zr<sup>4+</sup> με αυτούς. Μάλιστα πρώτα πειράματα δείχνουν ότι ο H<sub>4</sub>tbrtc έχει συντεθεί τροποποιημένος με 8 –NO<sub>2</sub> ομάδες, εξ αιτίας της χαμηλής απόδοσης όμως, δεν έχει ως τώρα συντεθεί κάποιο υλικό. Θα είναι ενδιαφέροντα και τα δύο αυτά υλικά καθότι με ίδιο τρόπο που αυξάνουν την προσρόφηση CO<sub>2</sub> και την Qst οι δύο συγκεκριμένες τροποποιήσεις στα UiO-67

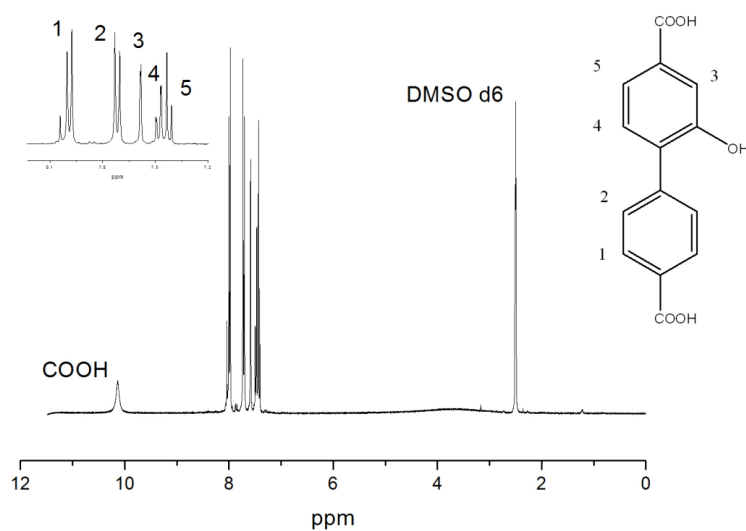
τροποποιημένα υλικά, αναμένεται να προσφέρουν βελτίωση των προσροφητικών ιδιοτήτων λόγω των περισσότερων λειτουργικών ομάδων ανά υποκαταστάτη



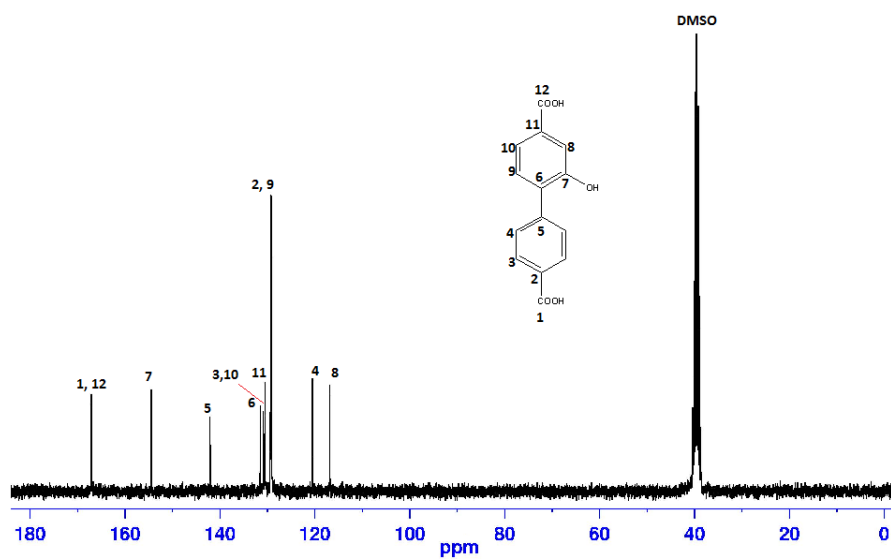
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο παράρτημα περιλαμβάνονται 233 σχήματα και 1 πίνακας. Ο πίνακας αφορά τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του UoC-1b. Τα σχήματα είναι φάσματα NMR των υποκαταστατών και των διαλυμένων παρουσία οξέος υλικών μετά την προσρόφηση. Επίσης περιλαμβάνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> όπου αυτές δεν έχουν διχθεί στο κείμενο. Παράλληλα απεικονίζονται τα διαγράμματα BET και Langmuir καθώς και όσα NLDFT μελέτες δεν περιλαμβάνονται στο κείμενο. Για την μελέτη των Qst και των εκλεκτικότητων τα αντίστοιχα fit απεικονίζονται επίσης εδώ. Περιλαμβάνονται επίσης διαγράμματα XRD σε διαφορετικές φάσεις έκθεσης στον αέρα και στους διαλύτες. Τέλος συμπληρωματικά περιλαμβάνονται τα φάσματα EDS, 1 διάγραμμα SAED, μελέτες IR και εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM. Τέλος αναφέρονται περιληπτικά πληροφορίες για τα αντιδραστήρια και τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.

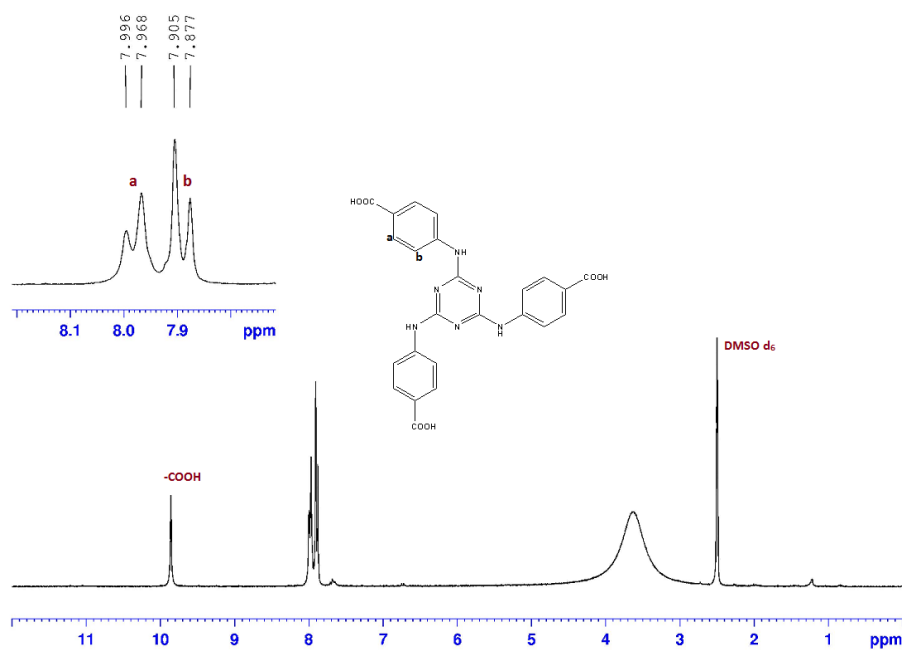
### 1. Μέρος 1<sup>ο</sup>



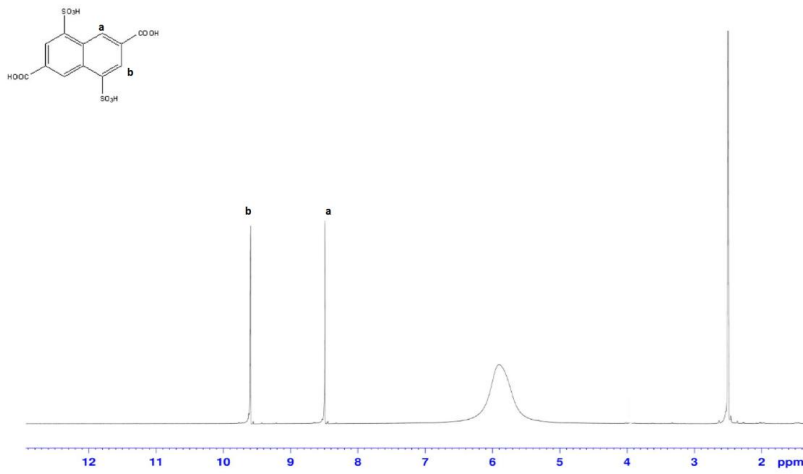
Σχήμα 68. Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>bbbh.



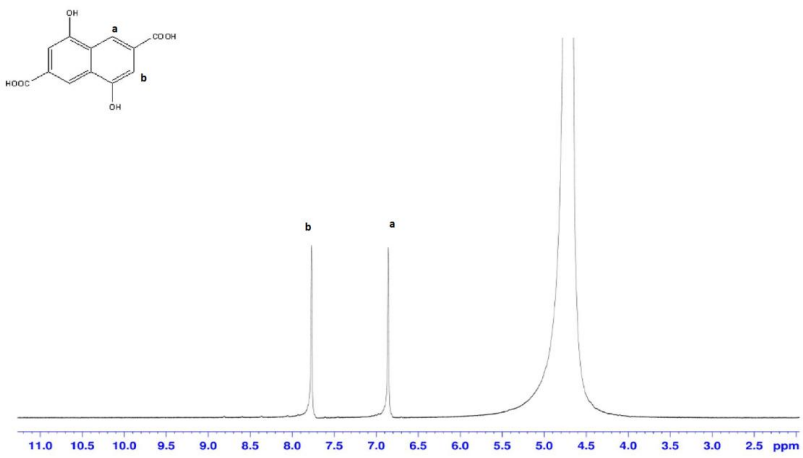
Σχήμα 69. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{bboh}$ .



Σχήμα 70. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{tatab}$ .



**Σχήμα 71.** Φάσμα  $^1H$  NMR του υποκαταστάτη  $H_2ndcs$ .

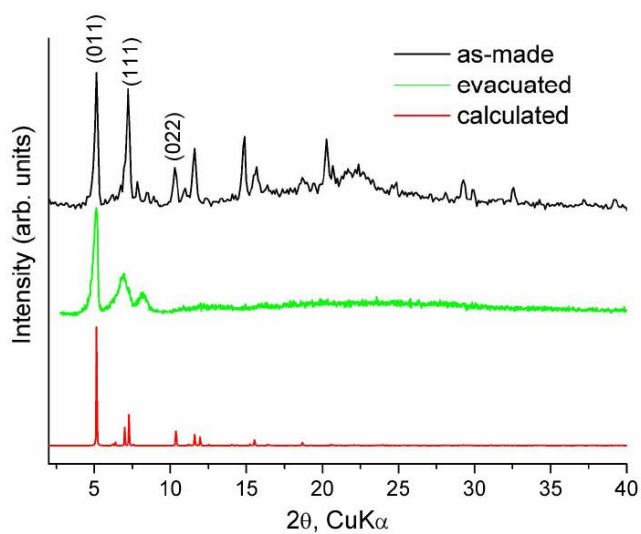


**Σχήμα 72.** Φάσμα  $^1H$  NMR του υποκαταστάτη  $H_2ndcoh$ .

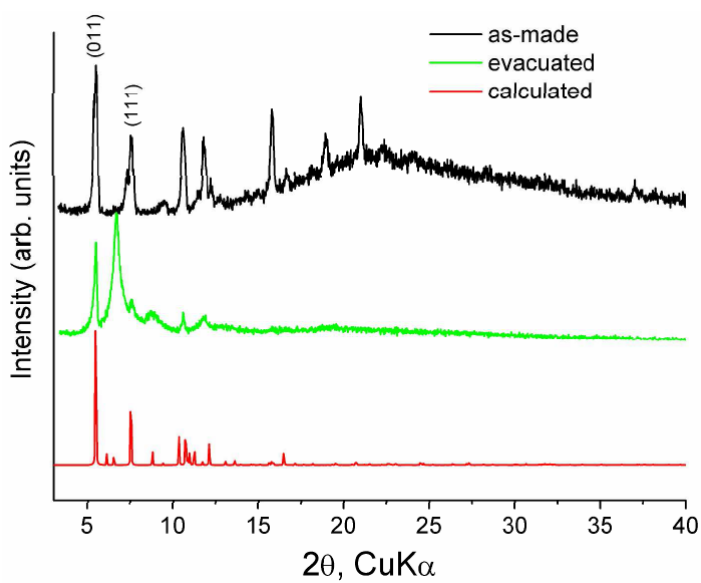
**Πίνακας 14.** Δεδομένα περίθλασης ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου του UoC-1b.

Formula	C <sub>42</sub> H <sub>24</sub> O <sub>15</sub> Zn <sub>4</sub>
fw	1030.09
temp. (K)	100(2)
Wavelength (Å)	0.44280
crys. syst.	Orthorhombic
Space group	<i>Pnma</i>
Unit cell (Å)	α= 17,1238(11) b= 20.1150(13) c= 27.1291(16)
vol (Å <sup>3</sup> )	9344.5(10)
Z	4
density (g/cm <sup>3</sup> )	0.732
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.551
cryst. size	0.4·0.4·0.4
ϑ <sub>min</sub> -ϑ <sub>max</sub> (deg)	1.26-13.31
reflns collected	146774
independent reflns	5691
	[R <sub>int</sub> = 0.0730]
completeness to ϑ	100% (13.31°)
data/ restrains/ params	5691/13/298
goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034
final R indices	R <sub>obs.</sub> = 0.0704
[>2σ(I)]	wR <sub>obs.</sub> = 0.1959
R indices (all data)	R <sub>all</sub> = 0.0816
	wR <sub>all</sub> = 0.2051
max/min peak (eÅ <sup>-3</sup> )	1.536/-0.584

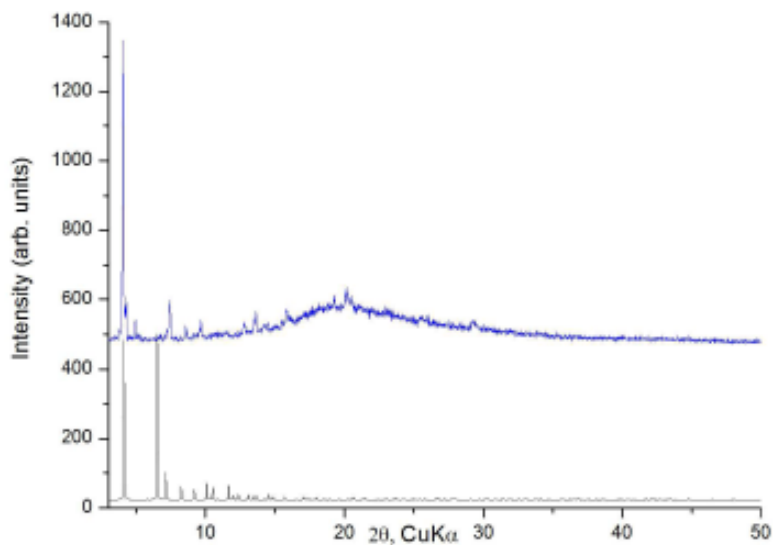
$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR = [\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)] / \sum [w(|F_o|^4)]]^{1/2}$  and calc.  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1295P)^2 + 21.0536P]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ .



**Σχήμα 73.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή και του κενού διαλυτών του UoC-1a σε παράθεση με το υπολογισμένο από τη δομή διάγραμμα του IRMOF-9 (κοκκίνη γραμμή).



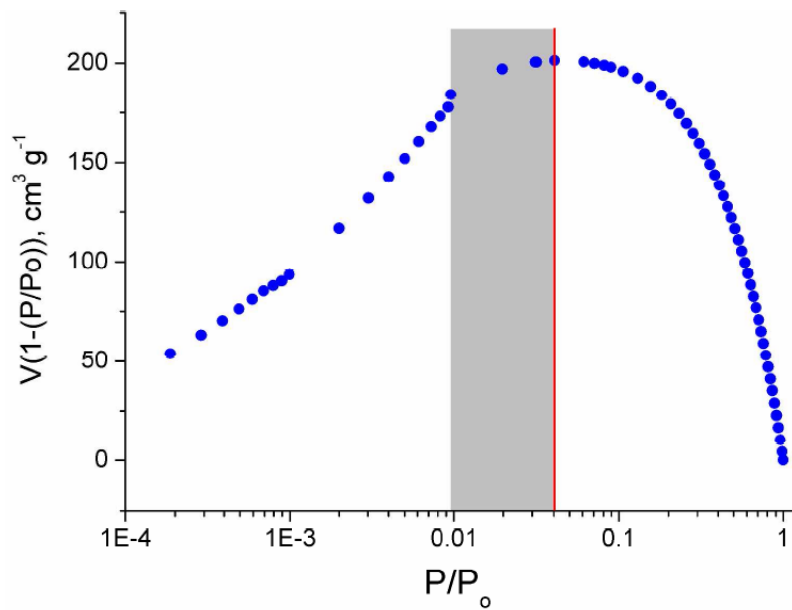
**Σχήμα 74.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή και του κενού διαλυτών του UoC-1b σε παράθεση με το υπολογισμένο από τη δομή διάγραμμα του IRMOF-9 (κόκκινη γραμμή).



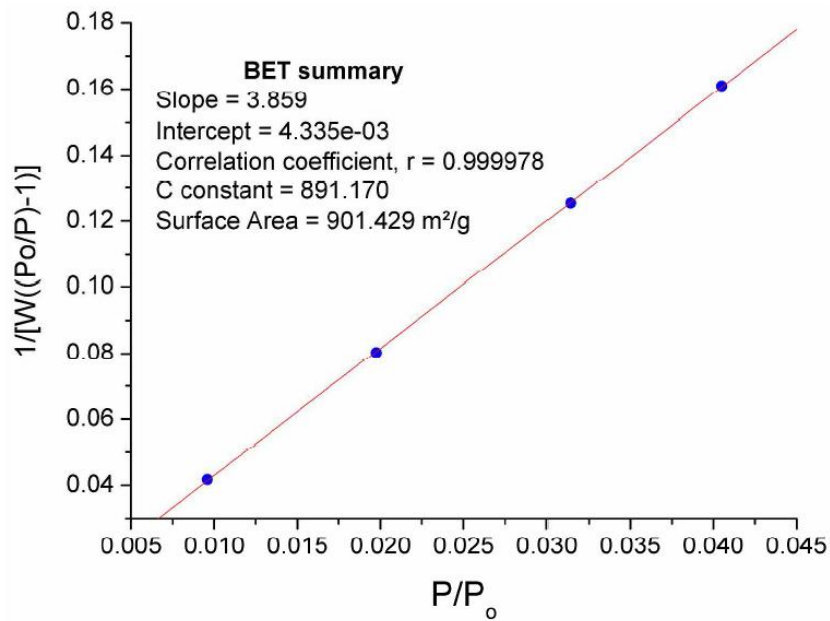
**Σχήμα 75.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή του UoC-2b σε παράθεση με το υπολογισμένο από τη δομή διάγραμμα του MOF-205 (μαύρη γραμμή).

Η ειδική επιφάνεια BET υπολογίστηκε με κριτήρια συνέπειας, το οποίο σημαίνει ότι όχι μόνο η ποσότητα του C πρέπει να είναι θετική αλλά και ότι η εφαρμογή της εξίσωση BET πρέπει να περιορίζεται σε εύρος πιέσεων τέτοιο ώστε ο όρος  $V(1-(P/P_0))$  (όπου V είναι η ποσότητα που προσροφάται σε  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) να αυξάνεται συνεχώς ως συνάρτηση του  $P/P_0$ . Αυτή η διαδικασία είναι η σωστή μέθοδος για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας BET στα MOFs<sup>174</sup> και προτάθηκε πρόσφατα από την **ISO (International Standard Organization)**.<sup>i</sup>

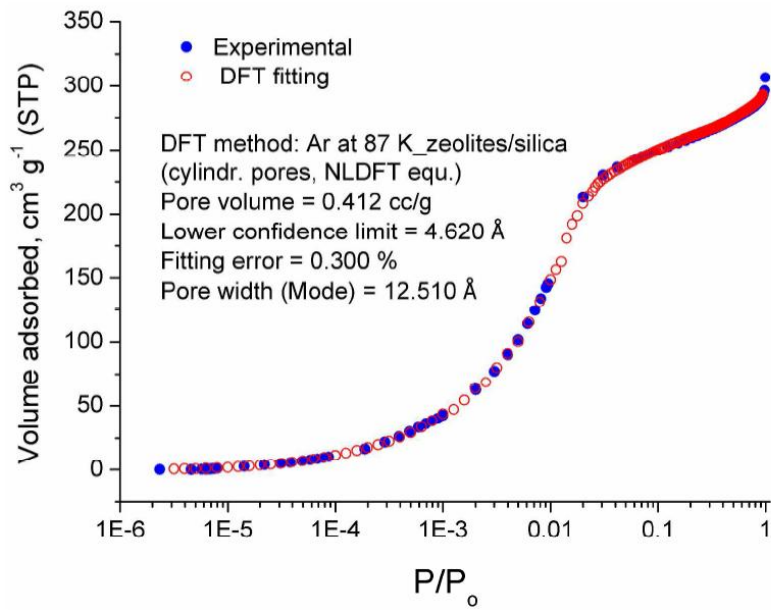
<sup>i</sup> ISO 9277:2010(en) Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. 2010.



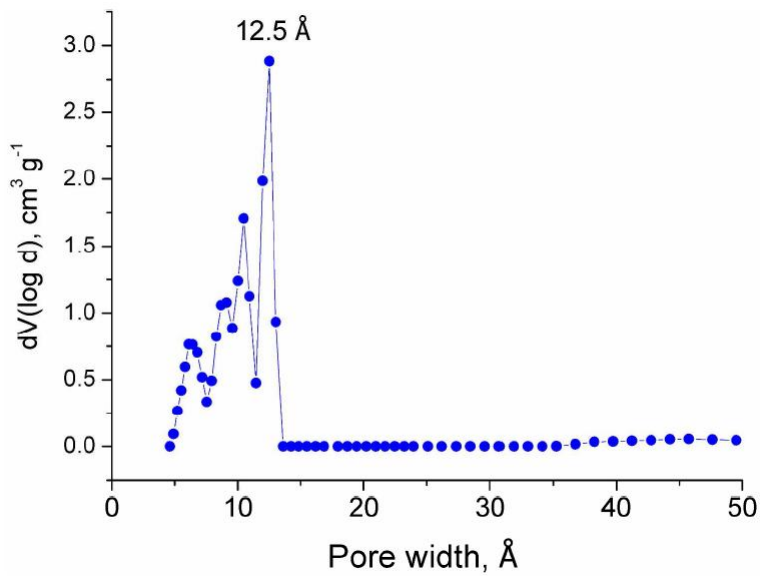
**Σχήμα 76.** Διάγραμμα του  $V(1-(P/P_0))$  συναρτήσει του  $P/P_0$  για το UoC-1a υπολογισμένο από την αντίστοιχη ισόθερμο προσρόφησης  $N_2$  στους 77K. Μονο τα δεδομένα στην γκρι περιοχή ληφθησαν υπόψη για τον υπολογισμό της επιφάνειας BET.



**Σχήμα 77.** Διάγραμμα BET για το UoC-1a από την ισόθερμο προσρόφησης  $N_2$  στους 77K.

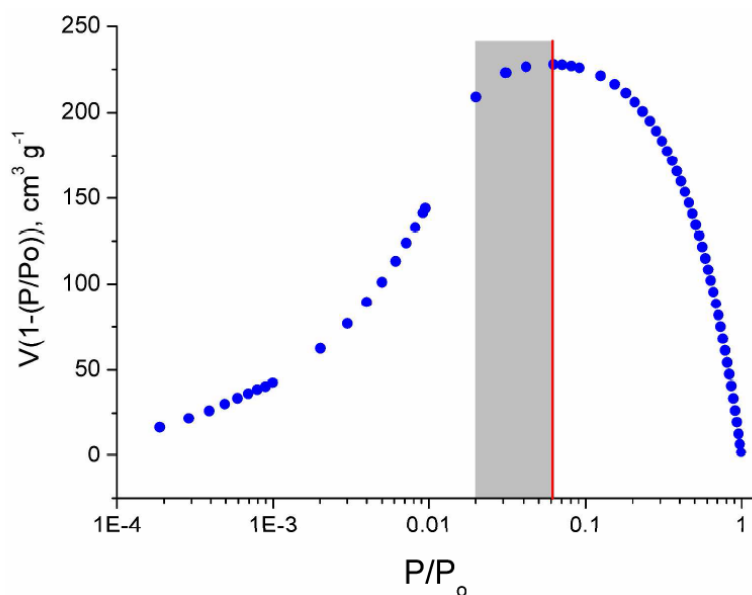


**Σχήμα 78.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-1a και η αντίστοιχη NLDFT προσαρμογή.

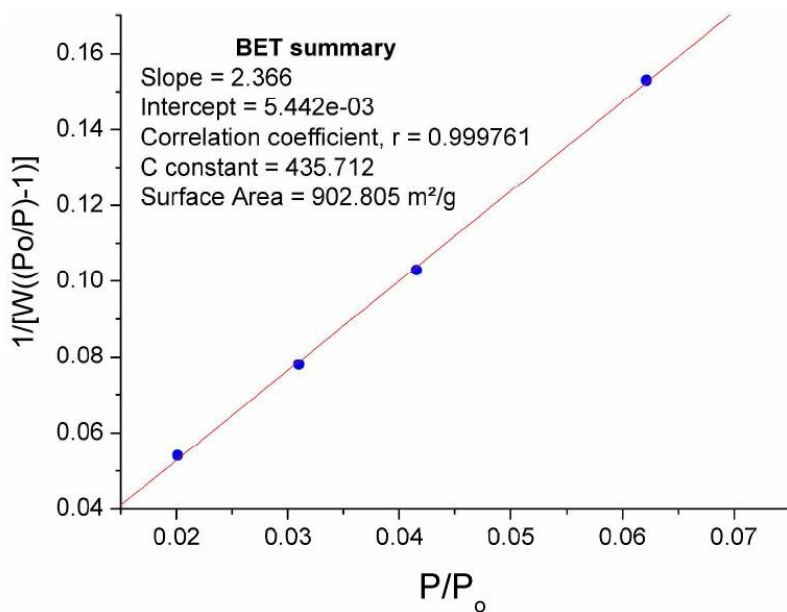


**Σχήμα 79.** Κατανομή μεγέθους πόρων για το UoC-1a υπολογισμένο από την ανάλυση NLDFT.

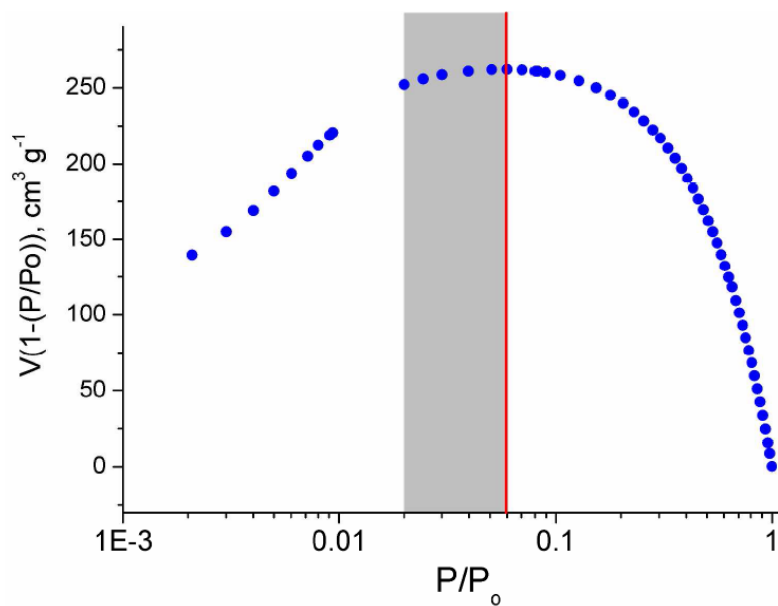




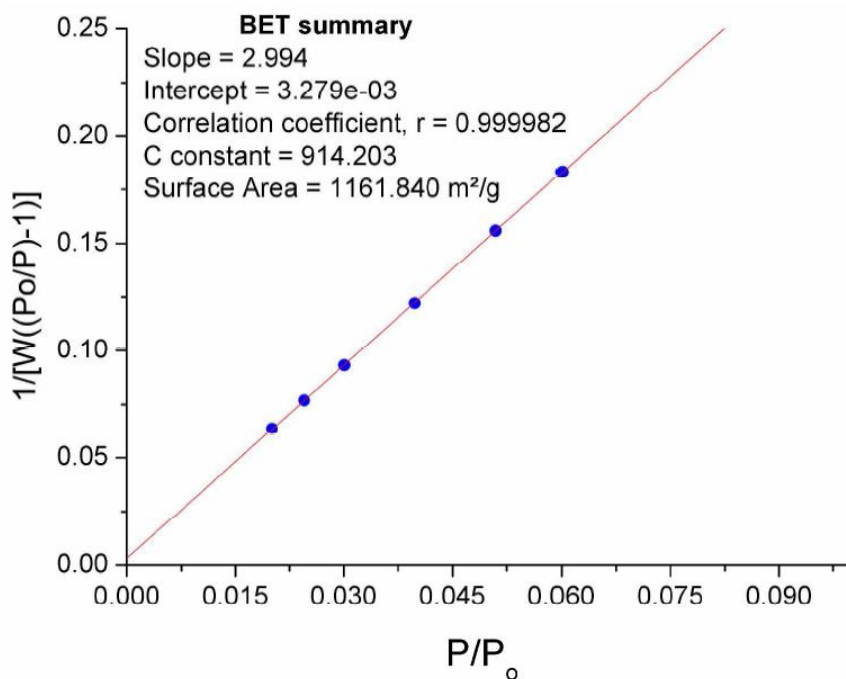
**Σχήμα 80.** Διάγραμμα του  $V(1-(P/P_0))$  συναρτήσεως του  $P/P_0$  για το UoC-1a υπολογισμένο από την αντίστοιχη ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K. Μόνο τα δεδομένα στην γκρι περιοχή εληφθησαν υπόψη για τον υπολογισμό της επιφάνειας BET.



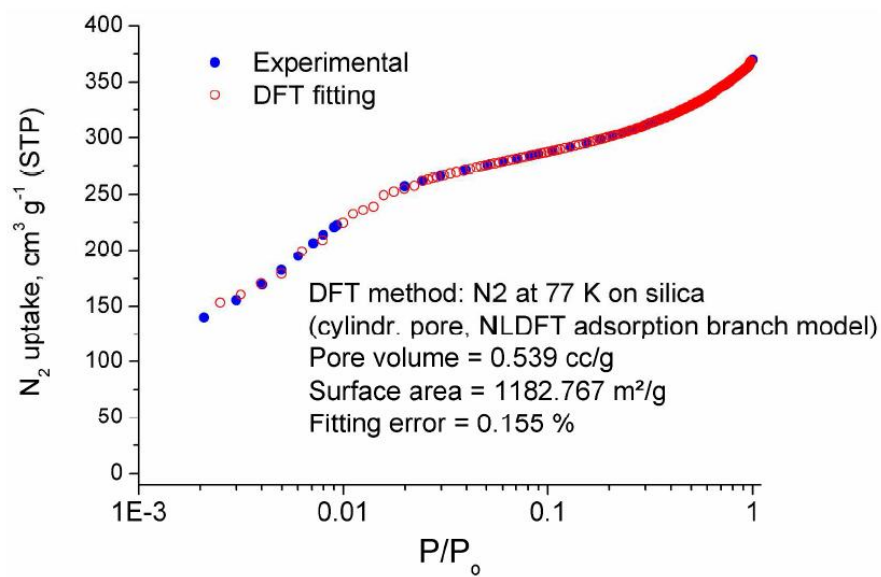
**Σχήμα 81.** Διάγραμμα BET για το UoC-1a από την ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K.



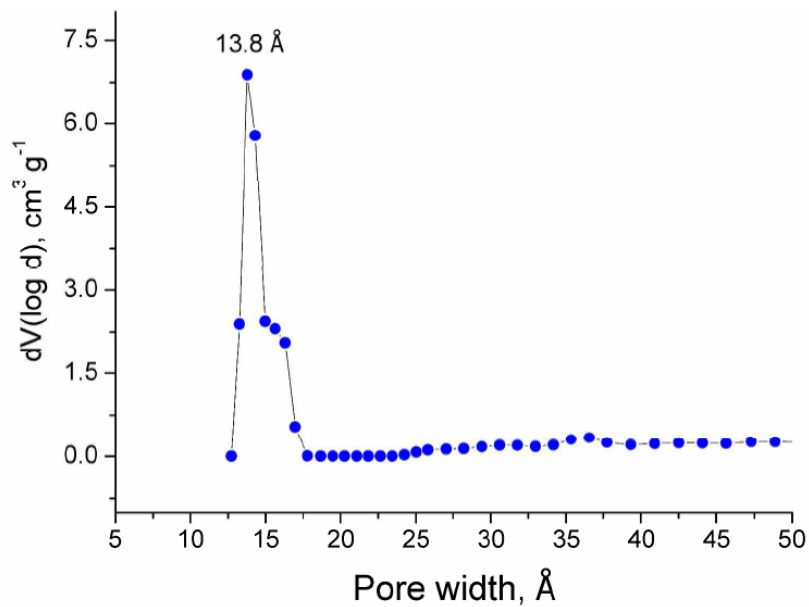
**Σχήμα 82.** Διάγραμμα του  $V(1-(P/P_o))$  συναρτήσει του  $P/P_o$  για το UoC-1b υπολογισμένο από την αντίστοιχη ισόθερμο προσρόφησης  $N_2$  στους 77K. Μονο τα δεδομένα στην γκρι περιοχή ληφθησαν υπόψη για τον υπολογισμό της επιφάνειας BET.



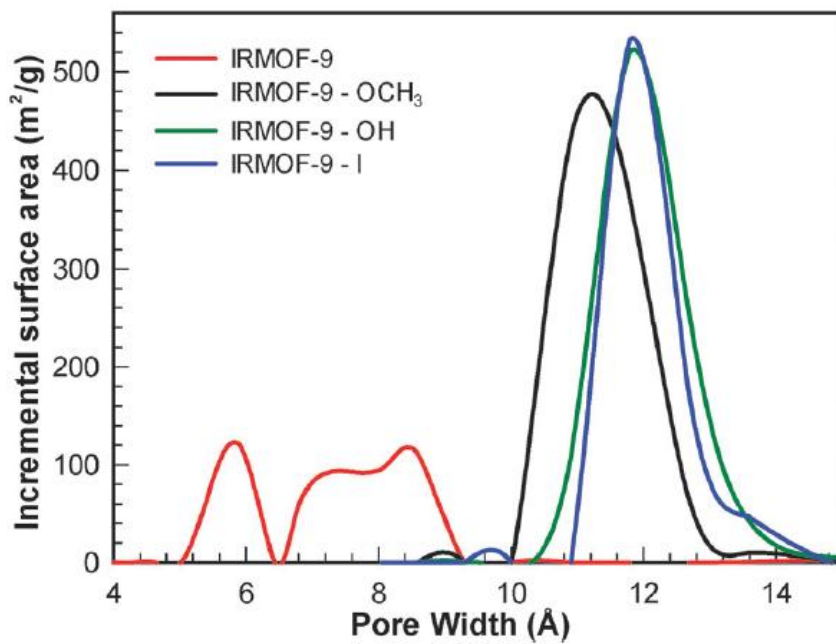
**Σχήμα 83.** Διάγραμμα BET για το UoC-1b από την ισόθερμο προσρόφησης  $N_2$  στους 77K.



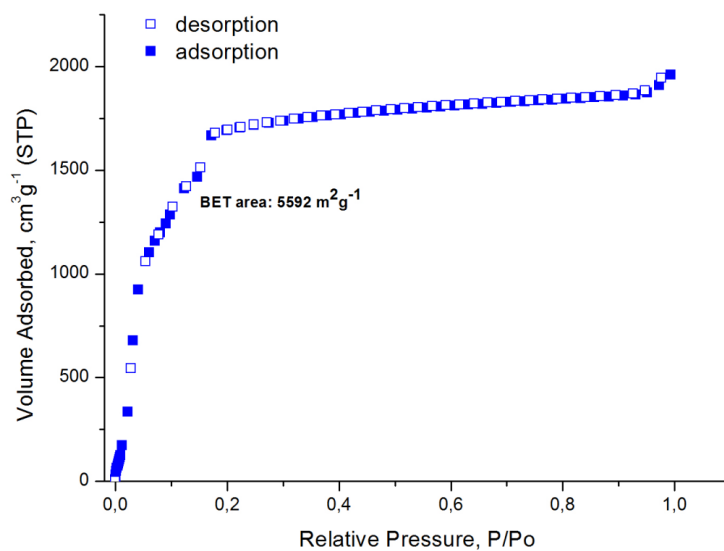
**Σχήμα 84.** Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-1b και η αντίστοιχη NLDFT προσαρμογή.



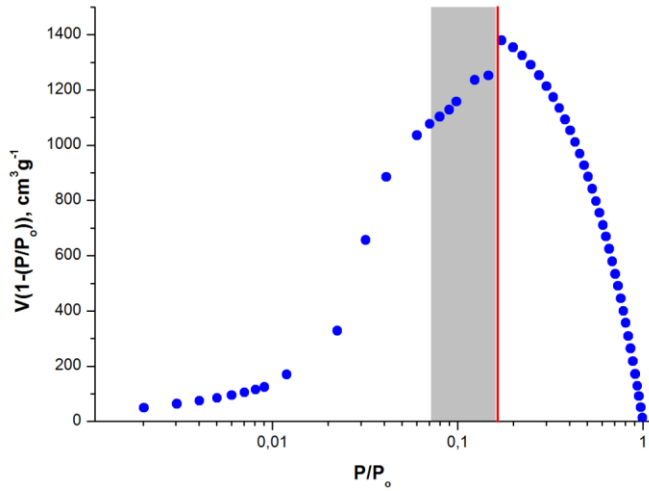
**Σχήμα 85.** Κατανομή μεγέθους πόρων για το UoC-1b υπολογισμένο από την ανάλυση NLDFT.



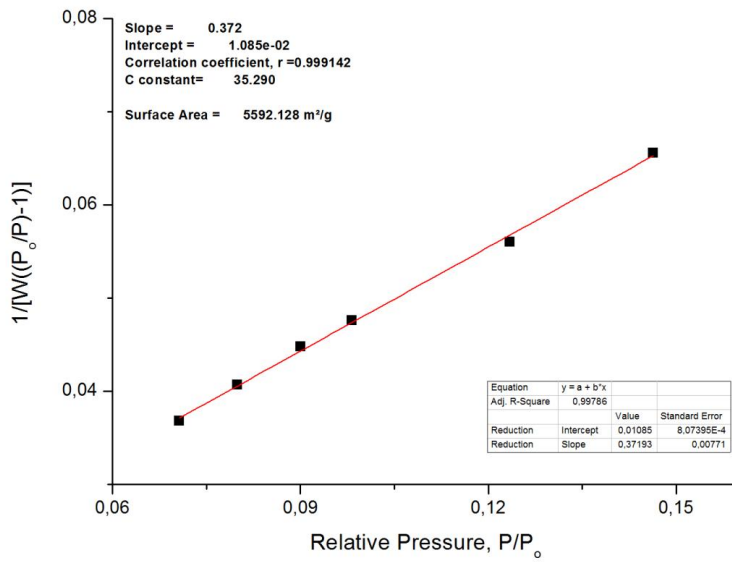
**Σχήμα 86.** Μελέτη κατανομής μεγέθους πόρων, βασισμένο σε ισόθερμους  $N_2$  για διαφορετικά τροποποιημένα IRMOF-9 σύμφωνα με την βιβλιογραφία.<sup>129</sup>



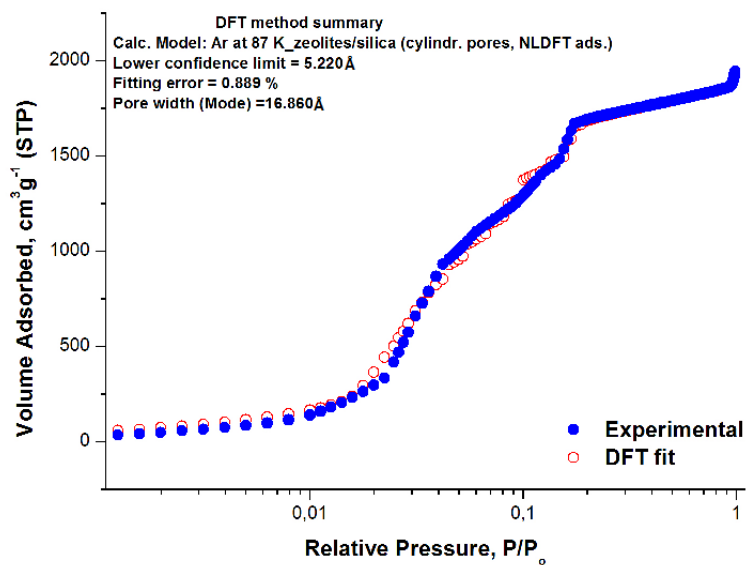
**Σχήμα 87.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-2a.



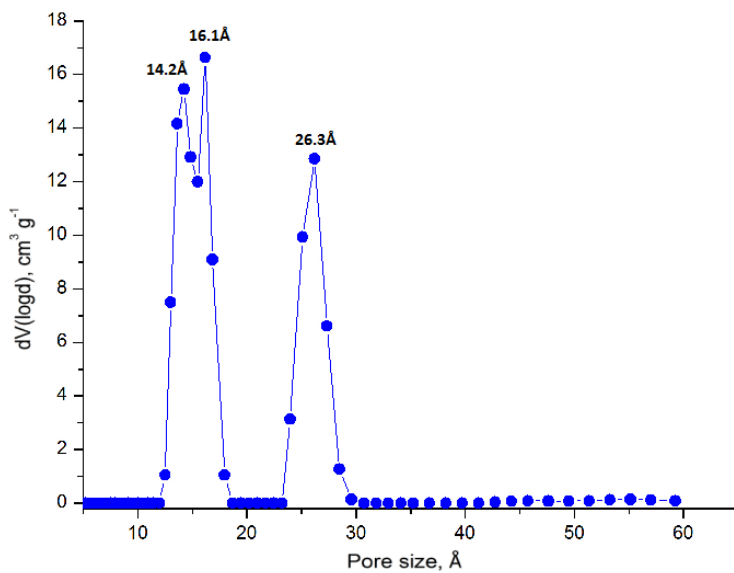
**Σχήμα 88.** Διάγραμμα του  $V(1-(P/P_0))$  συναρτήσει του  $P/P_0$  για το UoC-2a υπολογισμένο από την αντίστοιχη ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K. Μονο τα δεδομένα στην γκρι περιοχή ληφθησαν υπόψη για τον υπολογισμό της επιφάνειας BET.



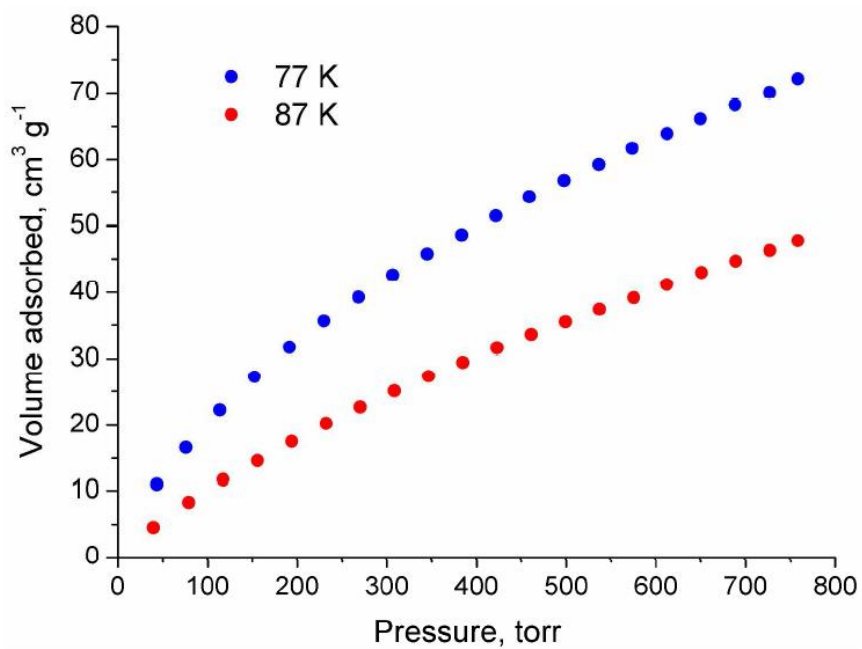
**Σχήμα 89.** Διάγραμμα BET από την ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-2a.



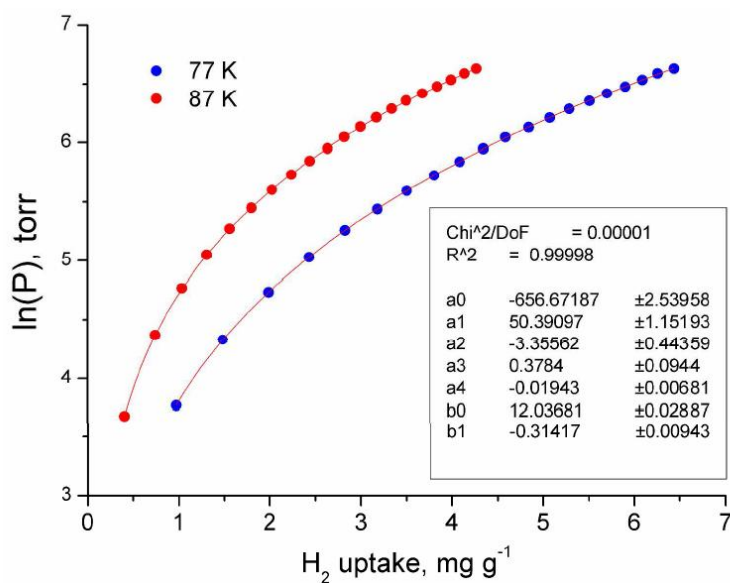
**Σχήμα 90.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-2a και η αντίστοιχη NLDFT προσαρμογή.



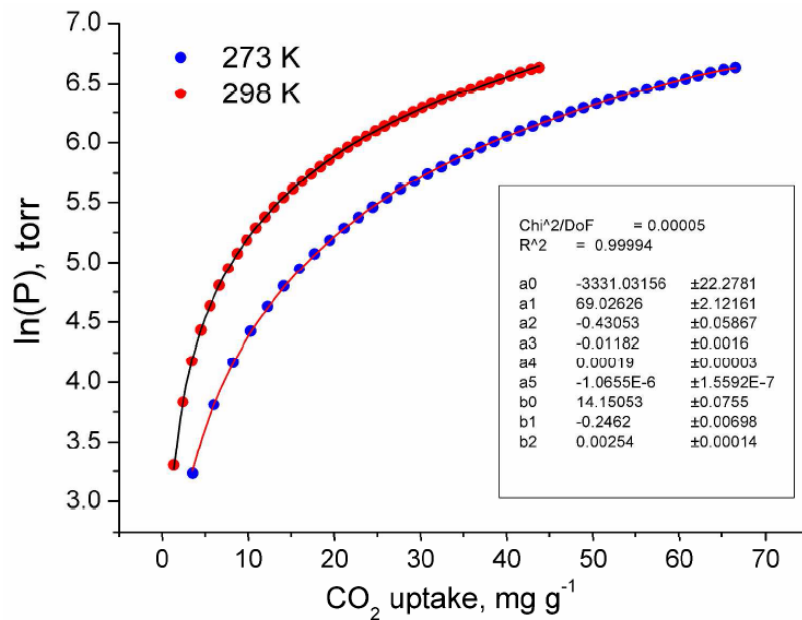
**Σχήμα 91.** Κατανομή μεγέθους πόρων για το UoC-2a υπολογισμένο από την ανάλυση NLDFT.



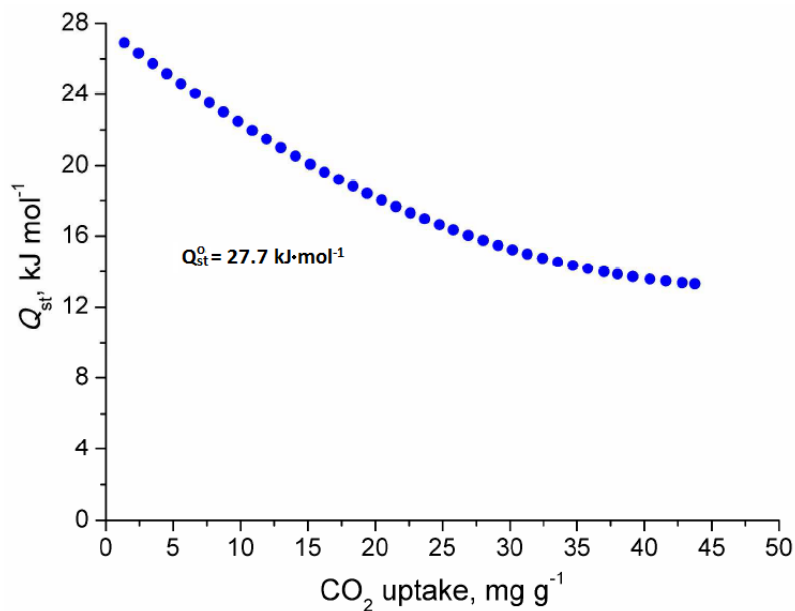
Σχήμα 92. Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-1a.



Σχήμα 93. Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-1a σύμφωνα με την Εξίσωση 6.

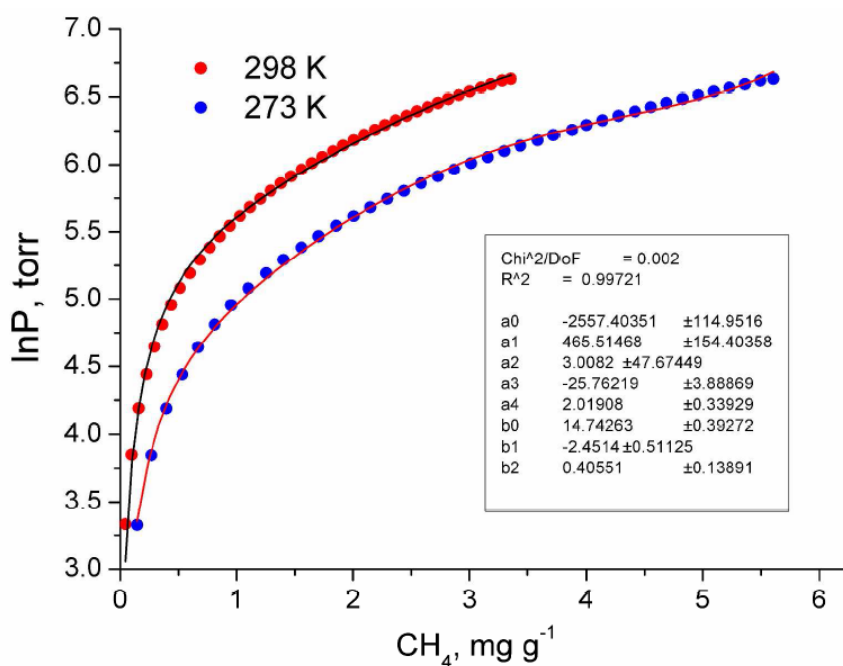


**Σχήμα 94.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K και 298K για το UoC-1a σύμφωνα με την Εξίσωση 6.

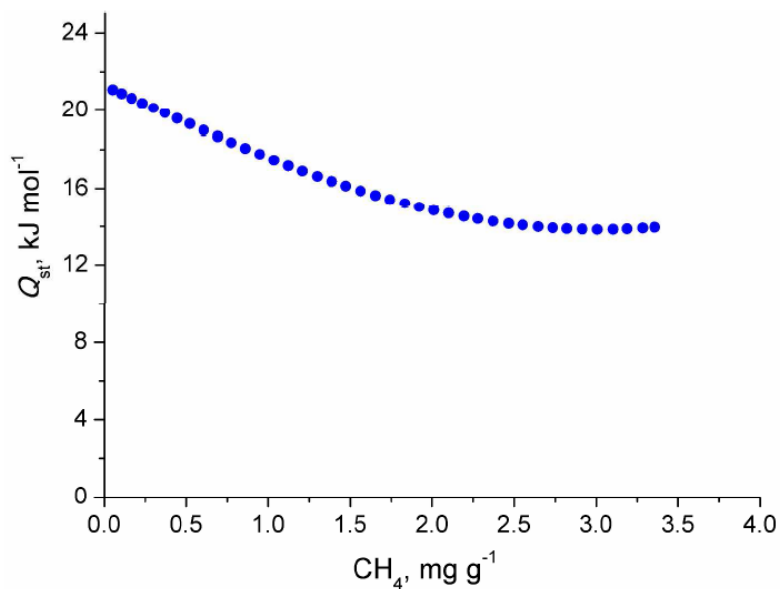


**Σχήμα 95.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-1a σε συνάρτηση με την κάλυψη επιφάνειας.

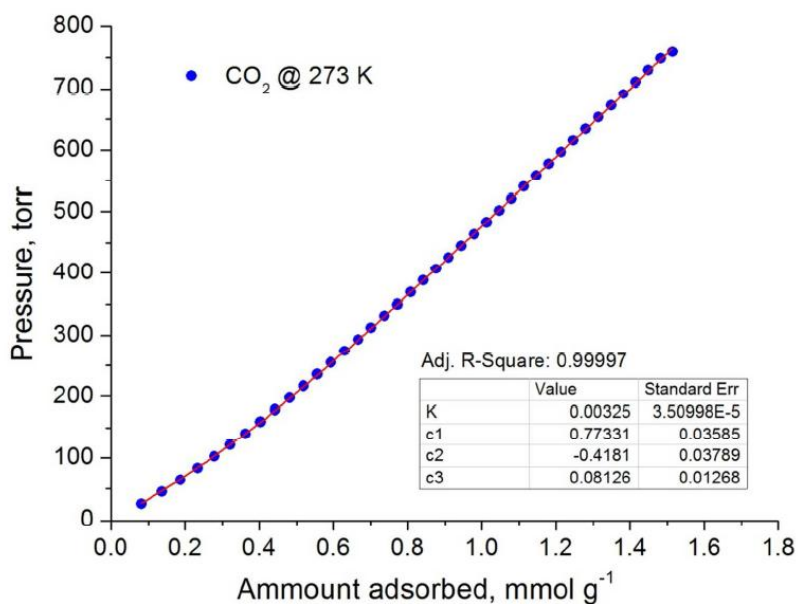




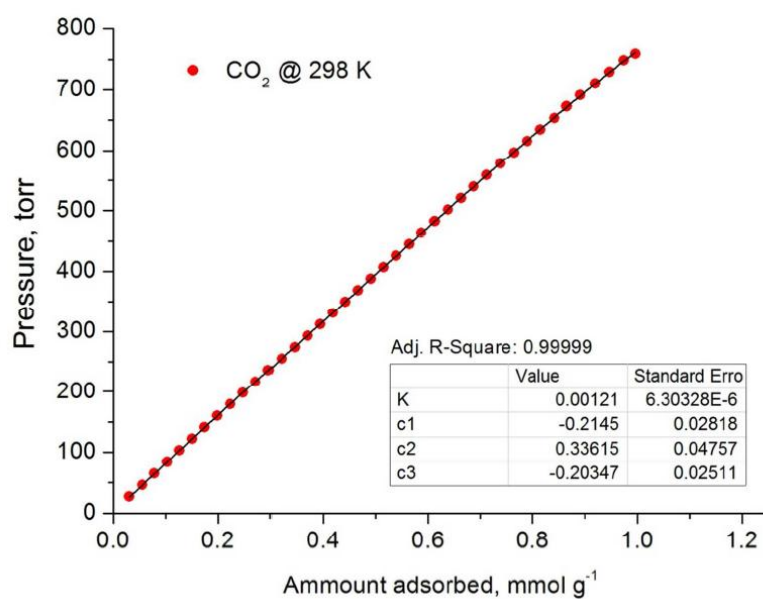
**Σχήμα 96.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CH<sub>4</sub> στους 273K και 298K για το UoC-1a σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



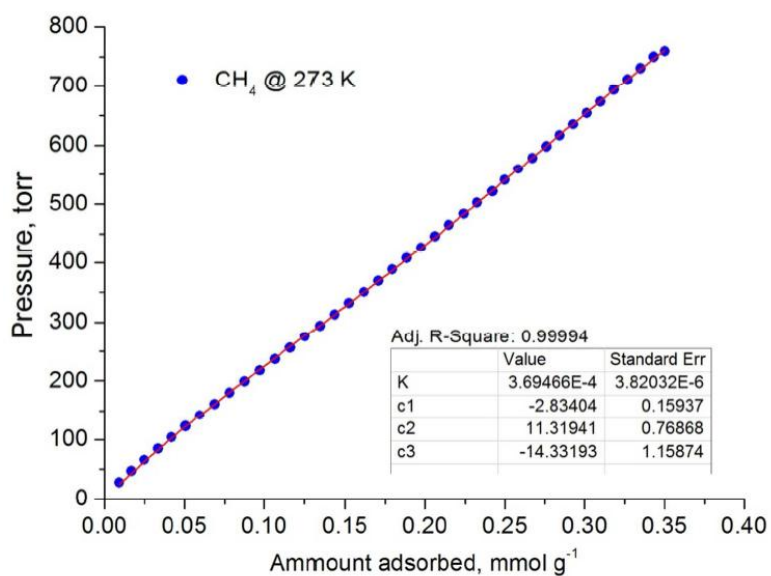
**Σχήμα 97.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-1a σε συνάρτηση με την κάλυψη επιφάνειας.



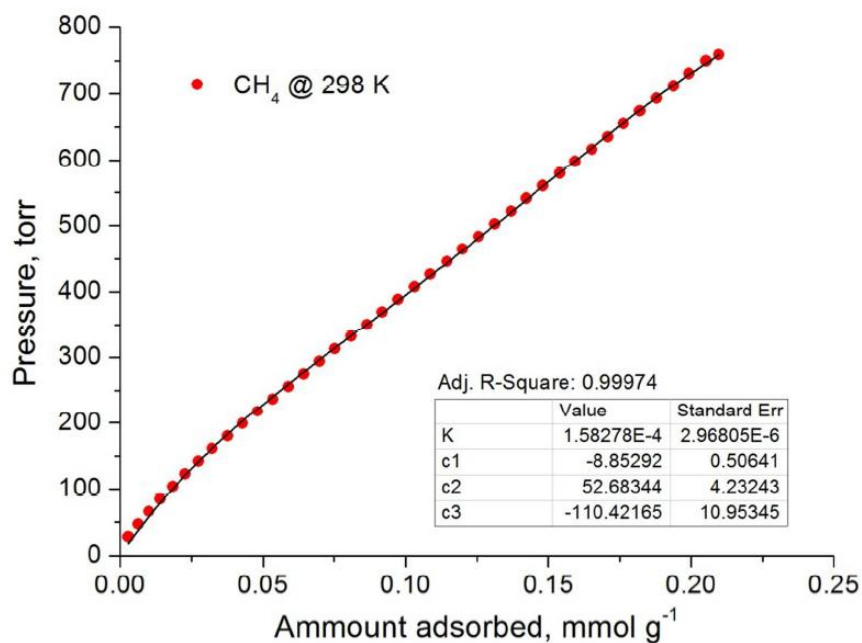
**Σχήμα 98.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-1a στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



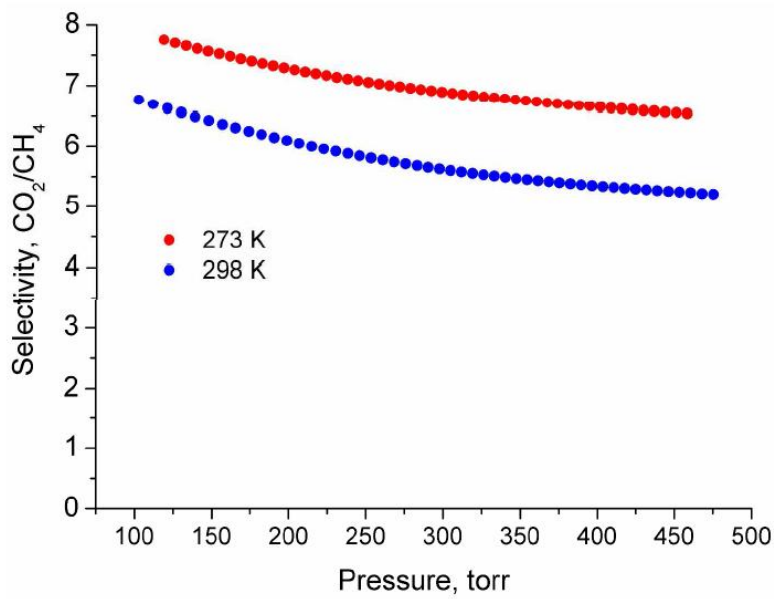
**Σχήμα 99.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-1a στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



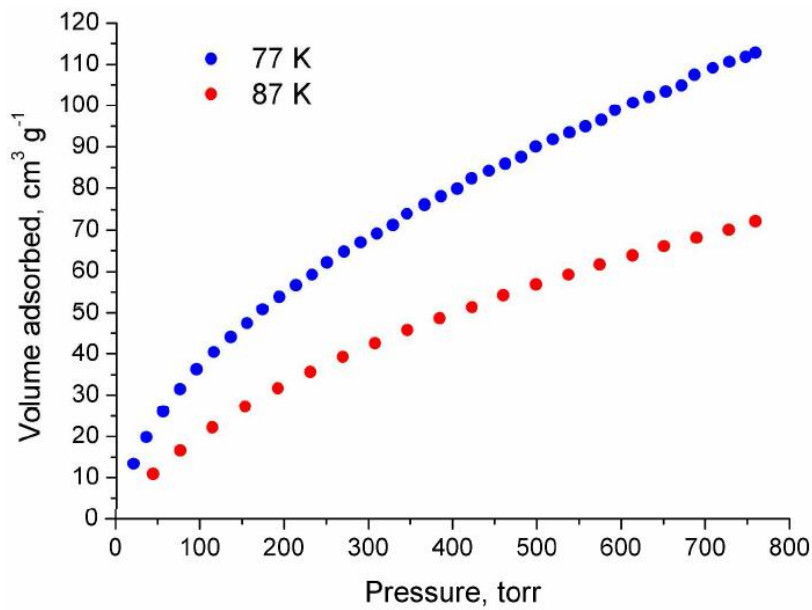
**Σχήμα 100.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-1a στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



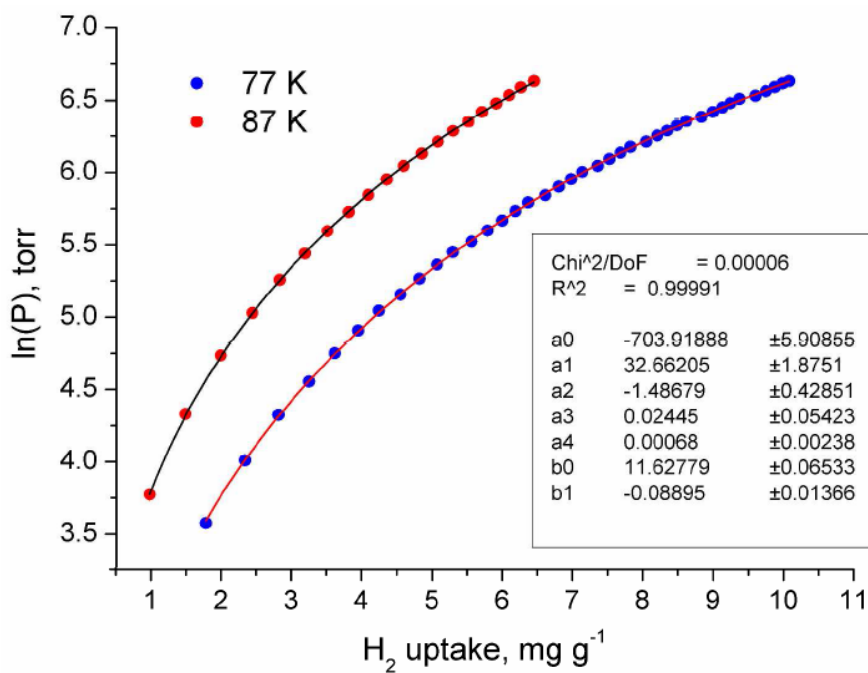
**Σχήμα 101.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-1a στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



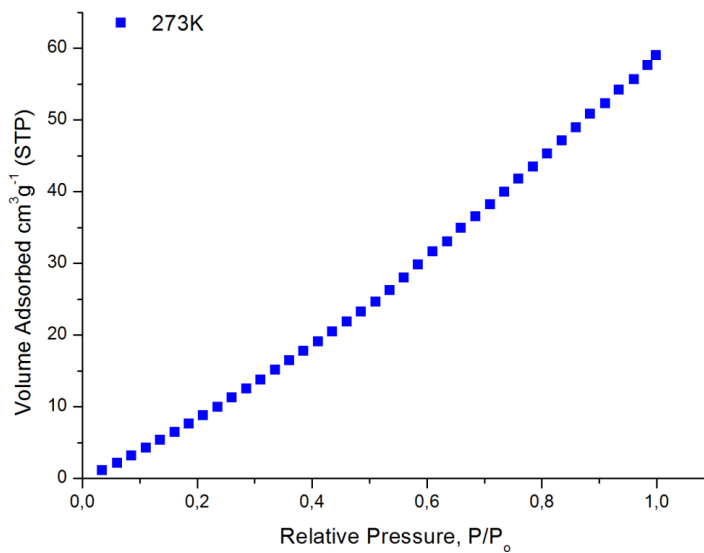
**Σχήμα 102.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 273K και 298K για το UoC-1a, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



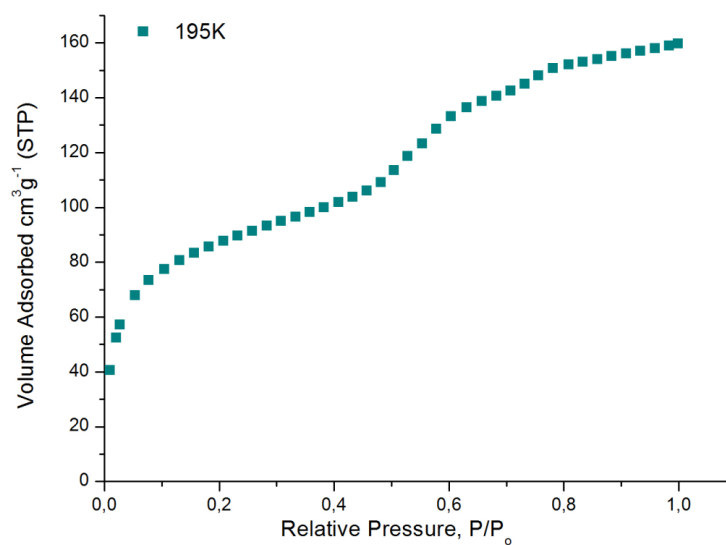
**Σχήμα 103.** Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-1b.



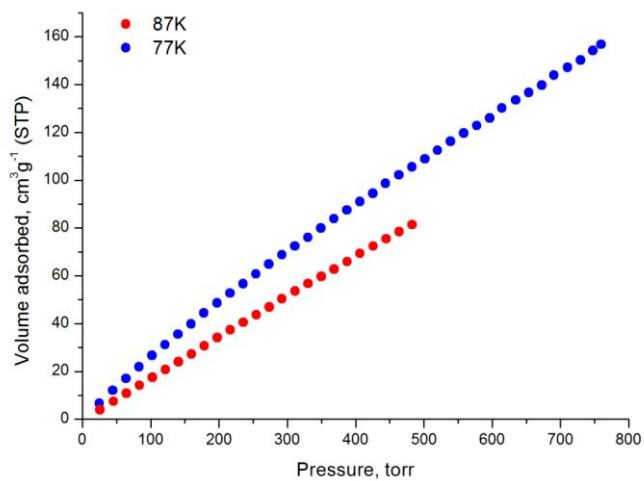
**Σχήμα 104.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-1b σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



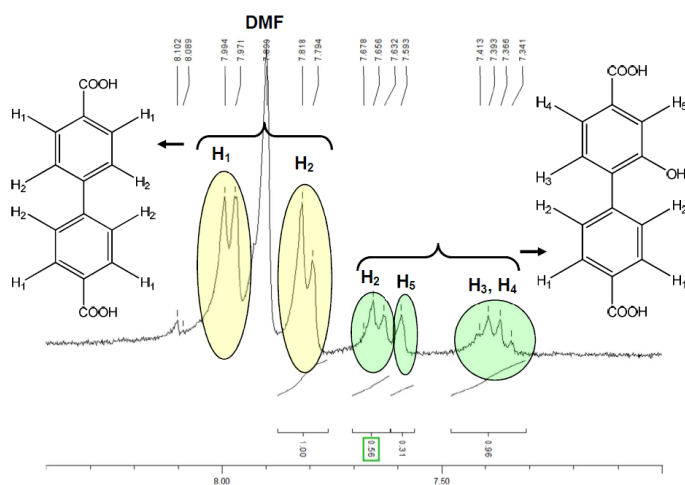
**Σχήμα 105.** Ισόθερμος προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K για το UoC-2a.



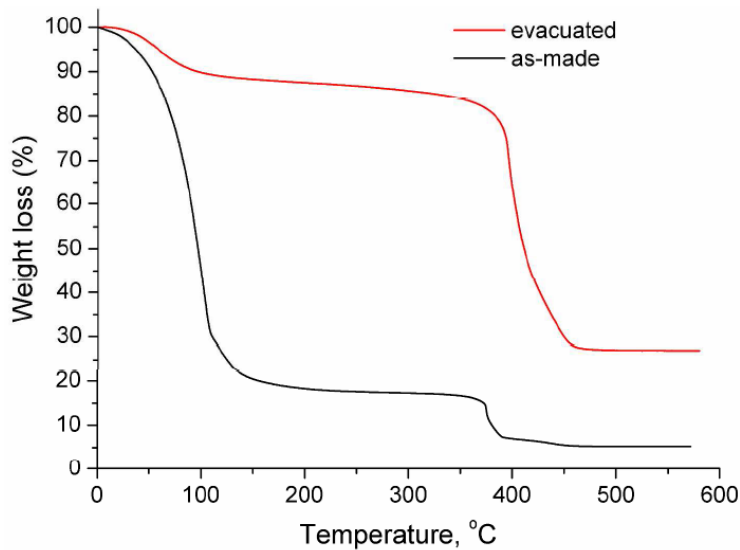
**Σχήμα 106.** Ισόθερμος προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 195K για το UoC-2a.



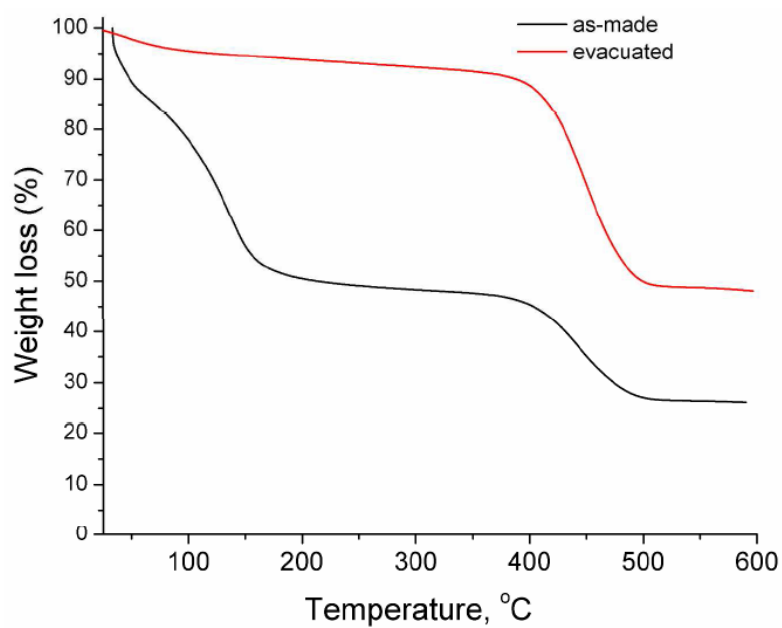
**Σχήμα 107.** Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-2a.



**Σχήμα 108.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του UoC-1b κατά την παρασκευή μετά την διάλυσή του σε διάλυμα HCl/DMSO- $d_6$ . Μετά την ολοκλήρωση των αρωματικών  $^1\text{H}$  (διπλή κορυφή στην κίτρινη περιοχή περίπου στα 7,9 ppm) και H3-H4 (δύο διπλές στις πράσινες περιοχές περίπου στα 7,4 ppm) από τους υποκαταστάτες  $\text{H}_2\text{brdc}$  και  $\text{H}_2\text{bbob}$  αντίστοιχα, η σχέση μεταξύ τους είναι 1:2, σε καλή συμφωνία με τον τύπο  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{brdc})(\text{bbob})_2$  που προέκυψε από τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου.

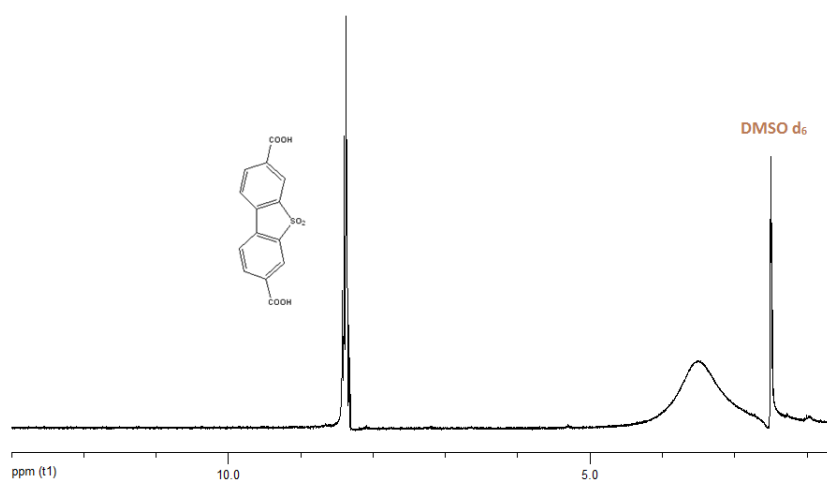


**Σχήμα 109.** Διαγράμματα TGA του υλικού κατά την παρασκευή και του κενού διαλυτών UoC-1a, καταγεγραμμένο με ρυθμό  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  υπό ροή Ar.



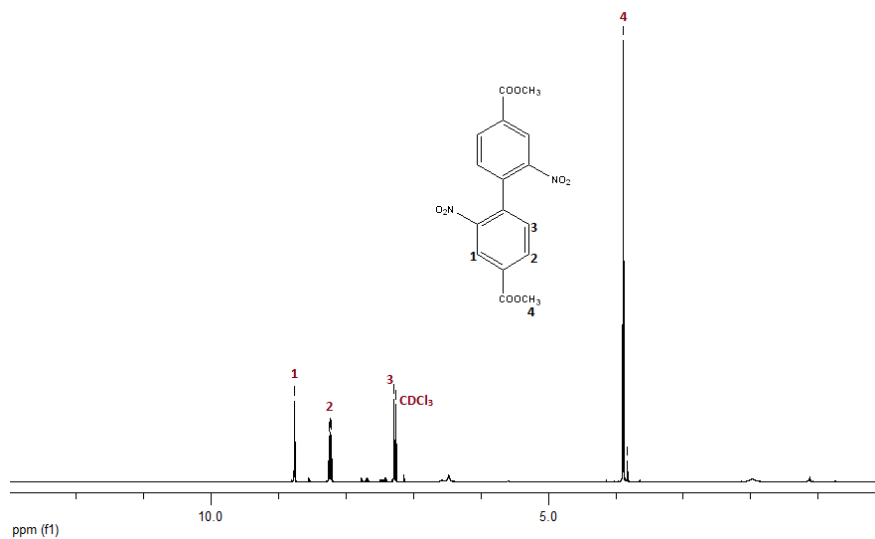
**Σχήμα 110.** Διαγράμματα TGA του υλικού κατά την παρασκευή και του κενού διαλυτών UoC-1b, καταγεγραμμένο με ρυθμό 5 °C/min υπό ροή Ar.

## 2. Μέρος 2°

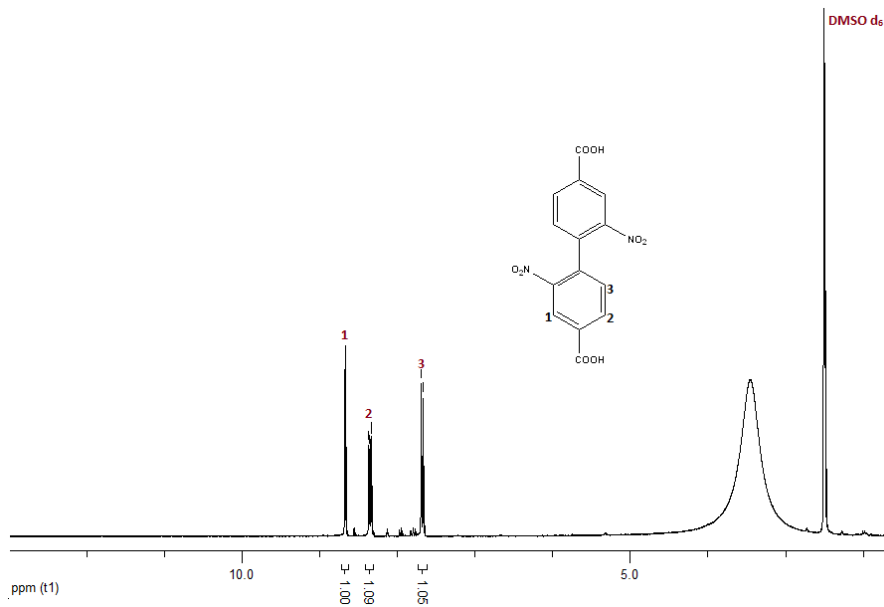


**Σχήμα 111.** Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>bbs.

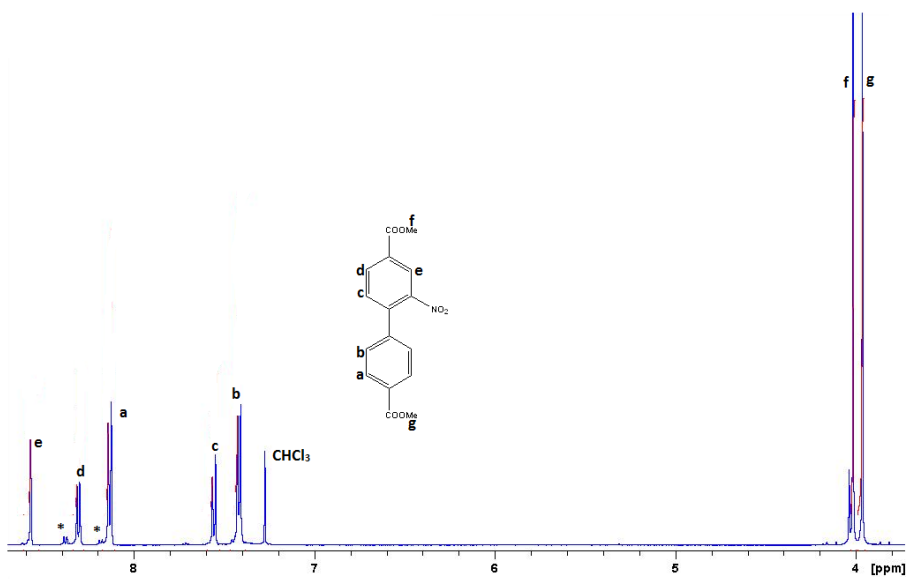




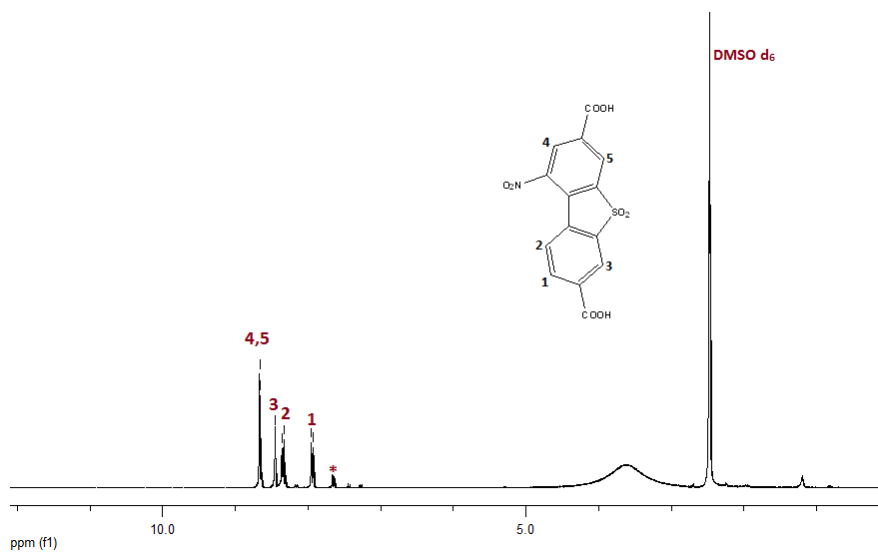
Σχήμα 112. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{Me}_2\text{bbn}_2$ .



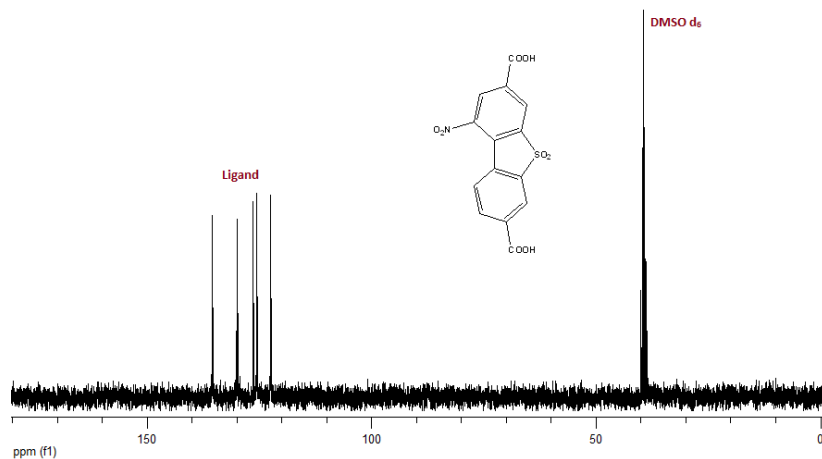
Σχήμα 113. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{bbn}_2$ .



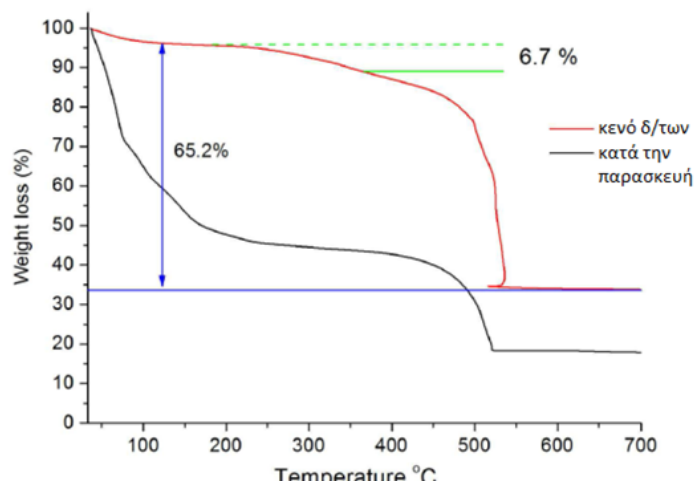
**Σχήμα 114.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{Me}_2\text{bbn}_2$ . Οι κορυφές με αστερίσκο αντιστοιχούν στο  $\text{Me}_2\text{bbn}_2$ .



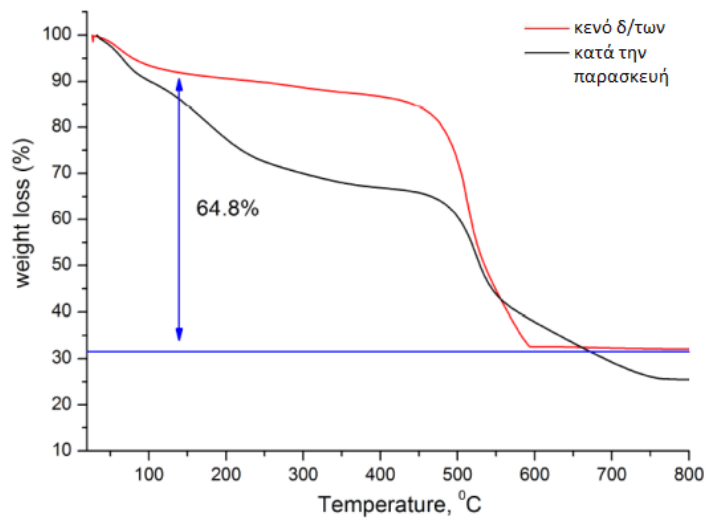
**Σχήμα 115.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{bbns}$ .



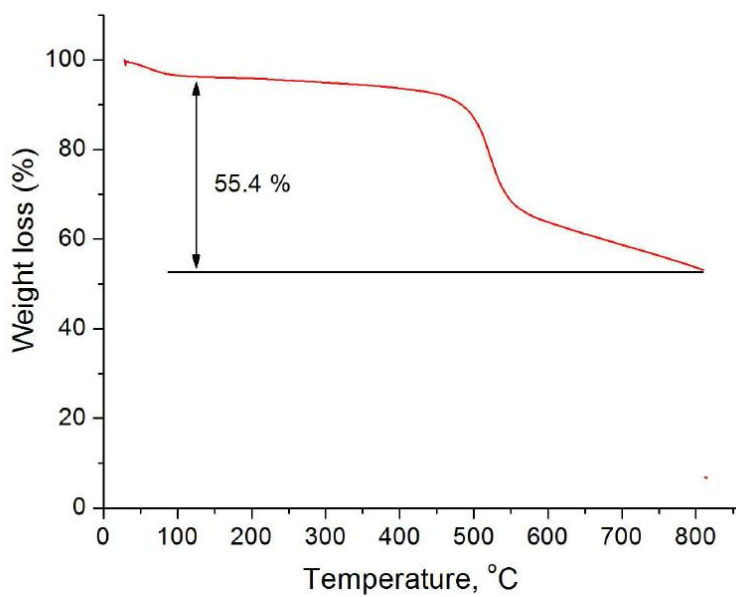
Σχήμα 116. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{bbns}$ .



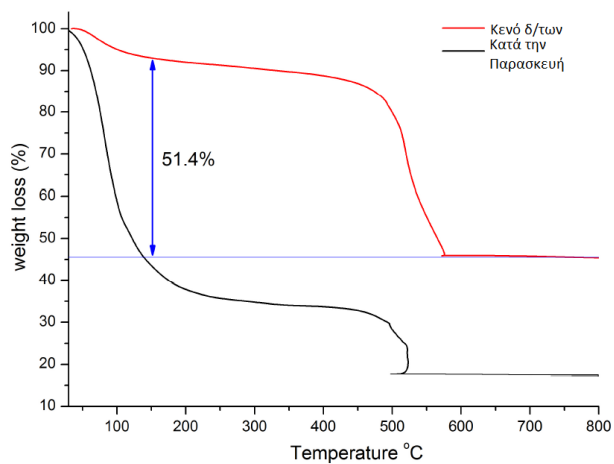
Σχήμα 117. Διαγράμματα TGA του υλικού κατά την Παρασκευή και του κενού διαλυτών  $\text{UoC-3}_{\text{AcOH}}$ , καταγεγραμμένο με ρυθμό  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  υπό ροή αέρα. Στο διάγραμμα κενού διαλυτών παρατηρείται ένα βήμα μεταξύ 100 και  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , το οποίο αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους 6,7% και αποδίδεται στην απώλεια 2 μορίων νερού ανά πλειάδα (απουδροξυλίωση της  $\text{Zr}_6^-$  πλειάδας) και την απομάκρυνση συναρμοσμένων οξικών ανιόντων.



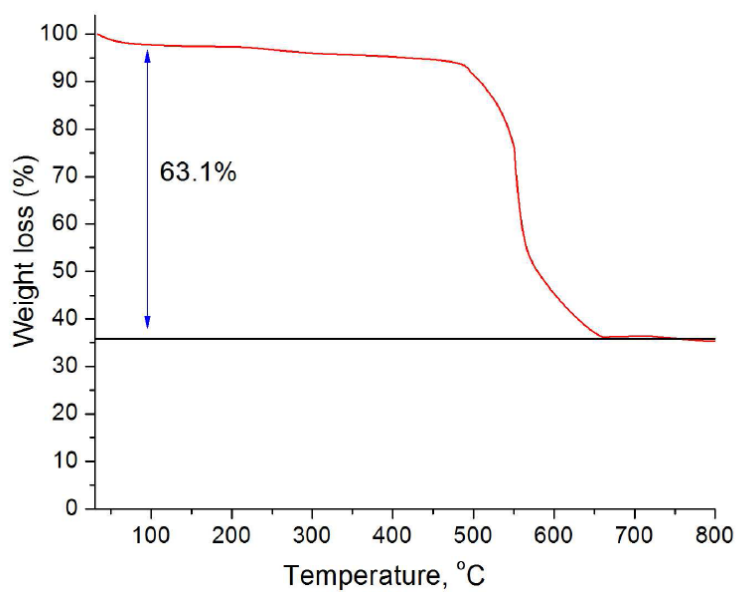
**Σχήμα 118.** Διαγράμματα TGA του υλικού κατά την παρασκευή και του κενού διαλυτών  $\text{UoC-3}_{\text{HCl}}$ , καταγεγραμμένο με ρυθμό  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  υπό ροή αέρα.



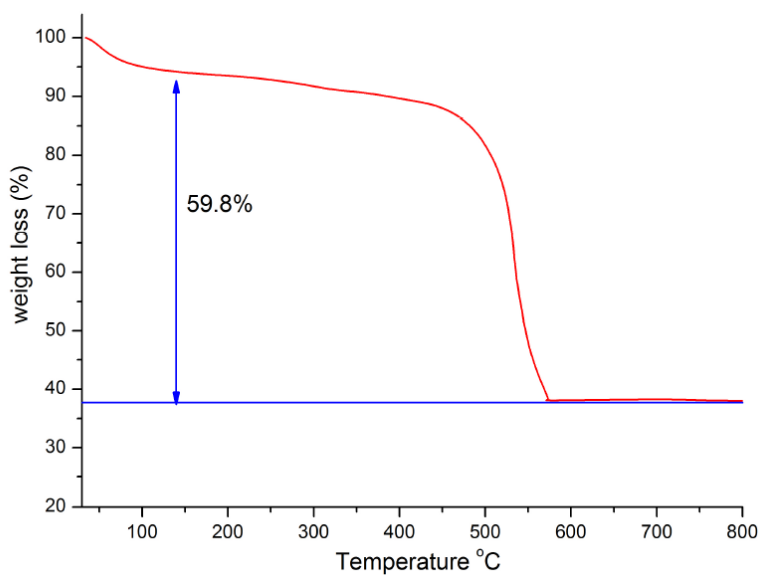
**Σχήμα 119.** Διάγραμμα TGA του κενού διαλυτών  $\text{UoC-4}_{\text{AcOH}}$ , καταγεγραμμένο με ρυθμό  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  υπό ροή αέρα.



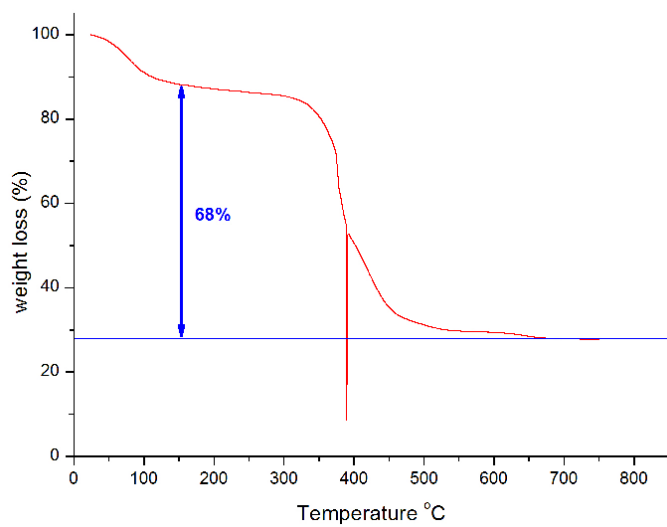
**Σχήμα 120.** Διαγράμματα TGA του υλικού κατά την παρασκευή και του κενού διαλυτών  $\text{UoC-4}_{\text{HCl}}$ , καταγεγραμμένο με ρυθμό  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  υπό ροή αέρα.



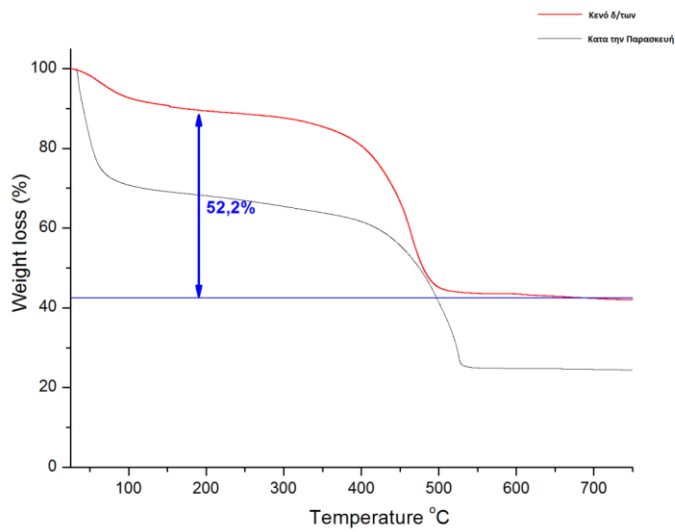
**Σχήμα 121.** Διάγραμμα TGA του κενού διαλυτών  $\text{UoC-5}_{\text{AcOH}}$ , καταγεγραμμένο με ρυθμό  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  υπό ροή αέρα.



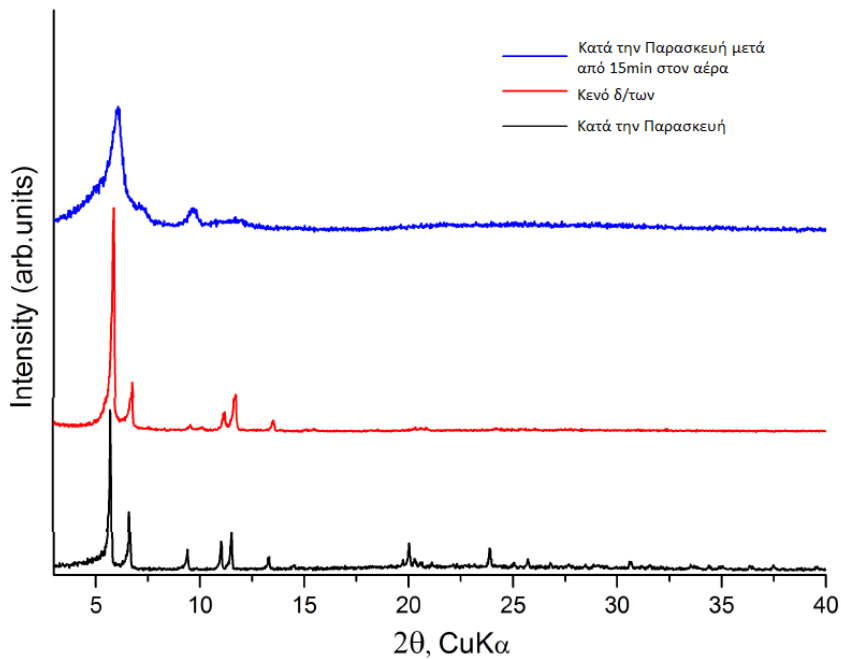
**Σχήμα 122.** Διάγραμμα TGA του κενού διαλυτών  $UoC-5_{HCl}$ , καταγεγραμμένο με ρυθμό  $5\text{ }^{\circ}C/min$  υπό ροή αέρα.



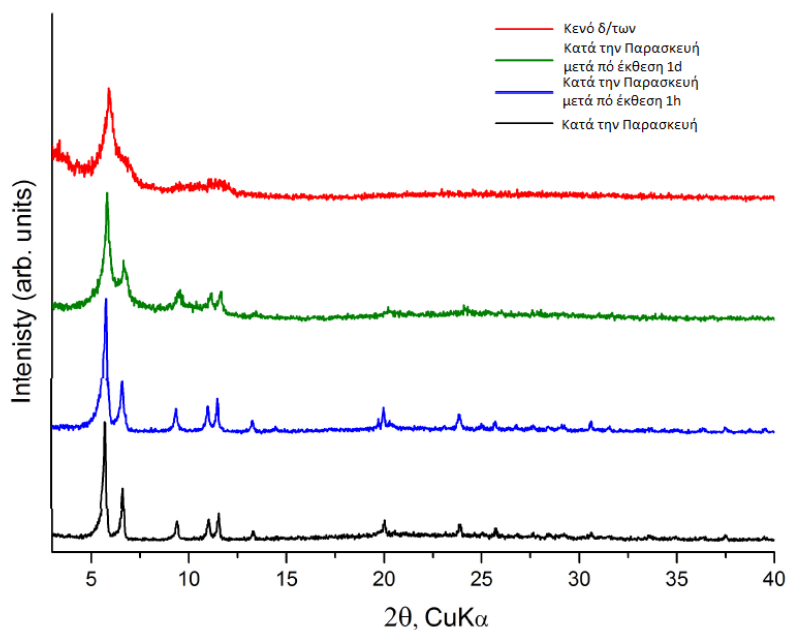
**Σχήμα 123.** Διάγραμμα TGA του κενού διαλυτών  $UoC-6$ , καταγεγραμμένο με ρυθμό  $5\text{ }^{\circ}C/min$  υπό ροή αέρα.



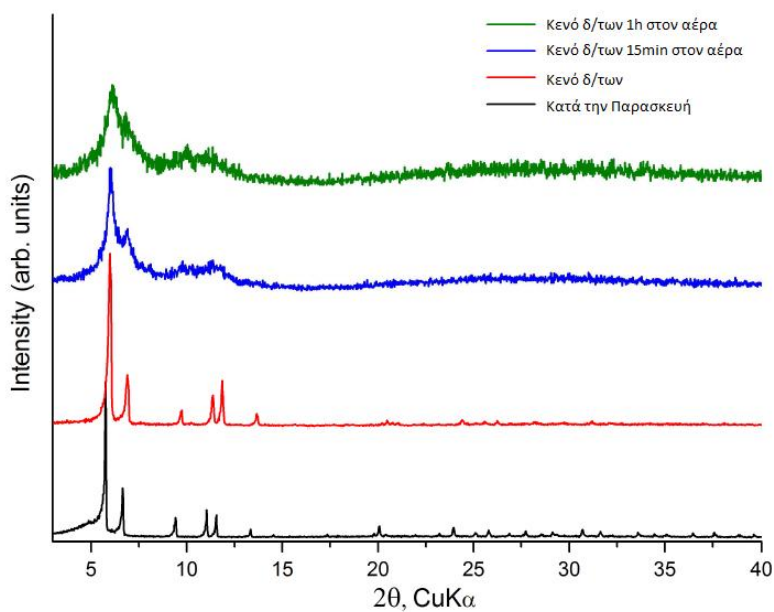
**Σχήμα 124.** Διάγραμμα TGA του κενού διαλυτών και κατά την παρασκευή UoC-7, καταγεγραμμένο με ρυθμό 5 °C/min υπό ροή αέρα.



**Σχήμα 125.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σκόνης κατά την παρασκευή, του κενού διαλυτών και μετά από έκθεση 15 min στον αέρα του UoC-3<sub>AcOH</sub>.

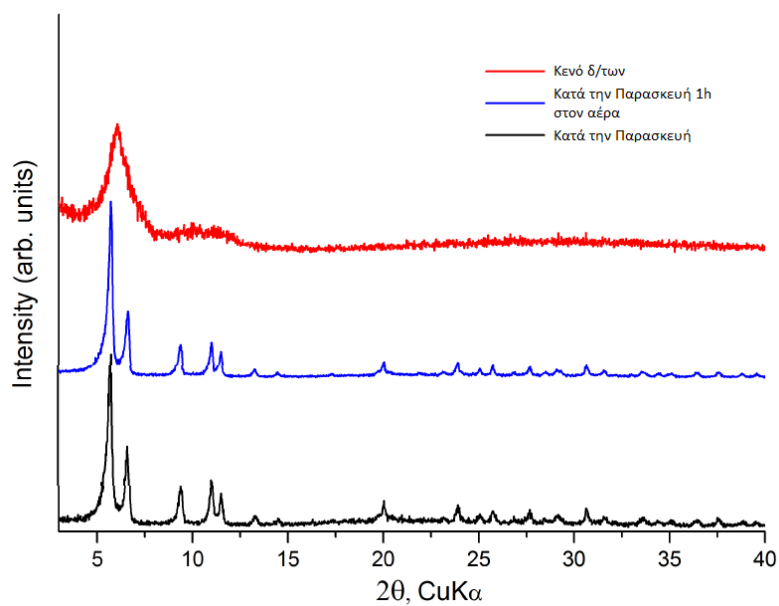


**Σχήμα 126.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, μετά από έκθεση 1h στον αέρα του, 1d στον αέρα και του κενού δ/των  $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

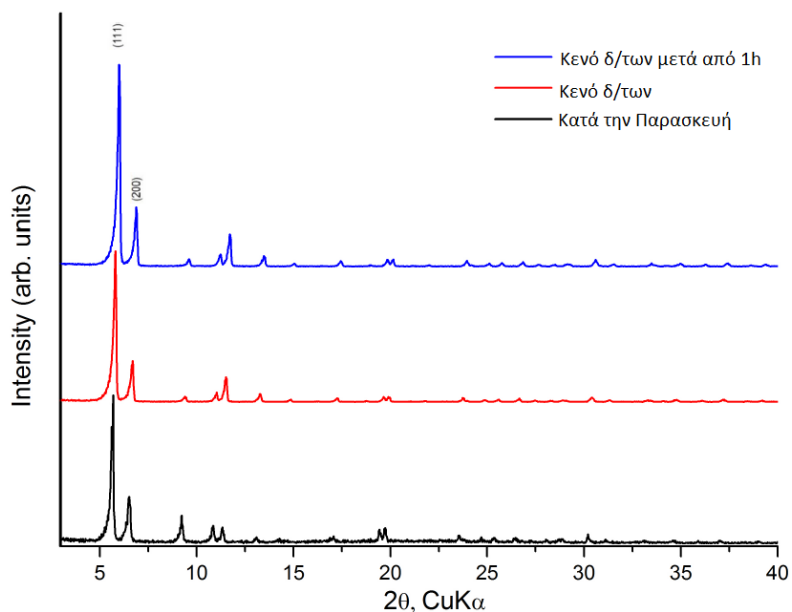


**Σχήμα 127.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, του κενού δ/των, μετά από έκθεση 15min στον αέρα και 1h στον αέρα του  $\text{UO}_2 \cdot 4\text{AcOH}$ .

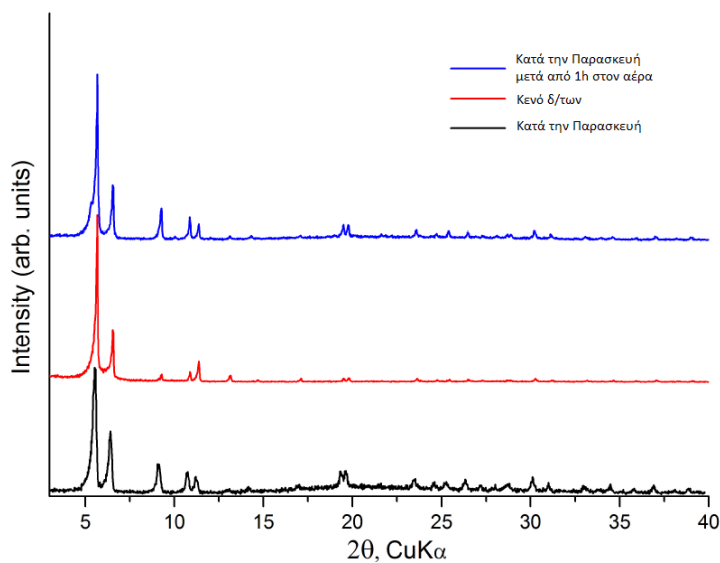




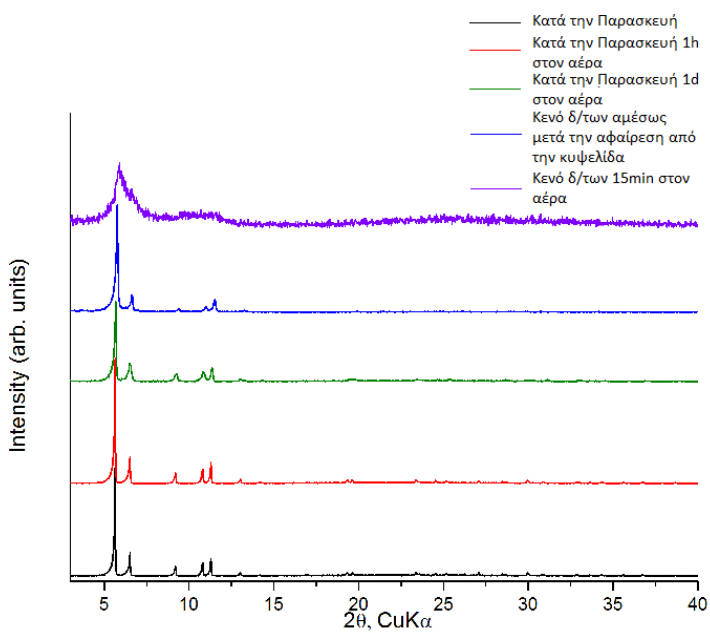
**Σχήμα 128.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, μετά από έκθεση 1h στον αέρα του και του κενού δ/των  $\text{UO}_2\text{-4HCl}$ .



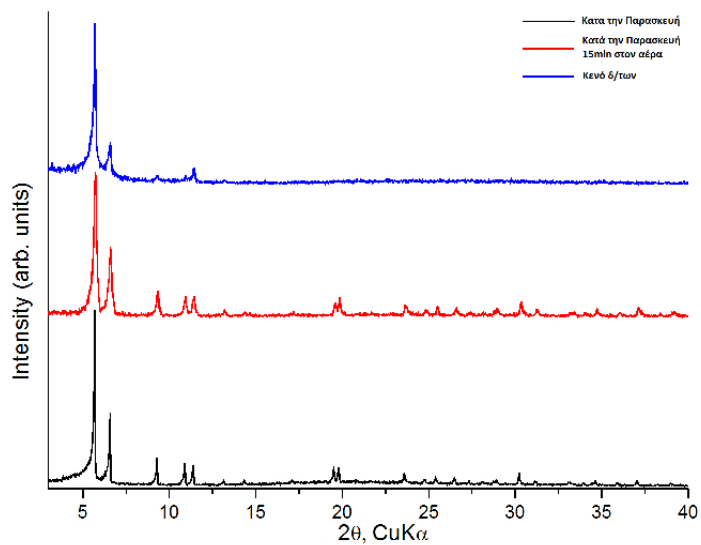
**Σχήμα 129.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, του κενού διαλυτών και μετά από έκθεση 1h στον αέρα του  $\text{UO}_2\text{-5AcOH}$ . Η χαρακτηριστική διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στις ανακλάσεις (111) και (200) παραμένει ουσιαστικά αναλλοίωτη.



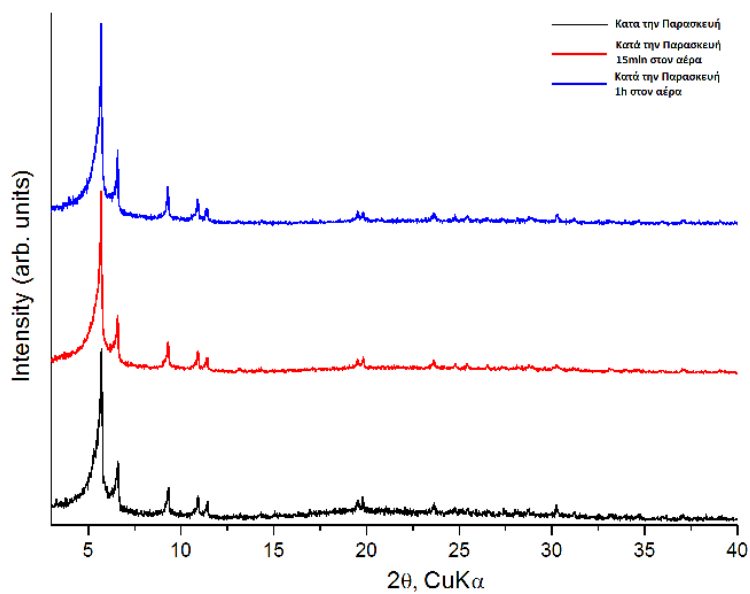
**Σχήμα 130.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, του κενού διαλυτών και μετά από έκθεση 1h στον αέρα του UoC-5<sub>HCl</sub>.



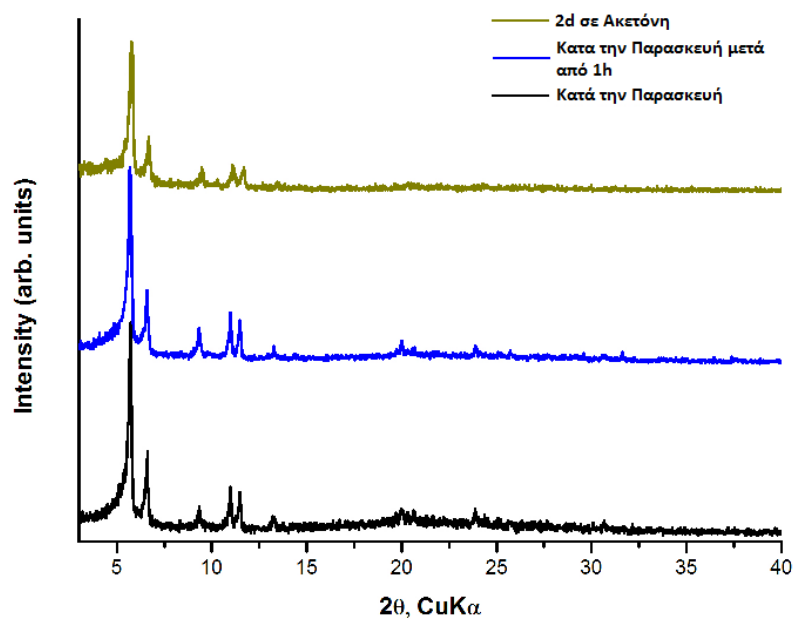
**Σχήμα 131.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, μετά από 1h, μετά από 1d, του κενό δ/των αμέσως μετά την αφαίρεση από την κυψελίδα και μετά από έκθεση 15min στον αέρα του UoC-6.



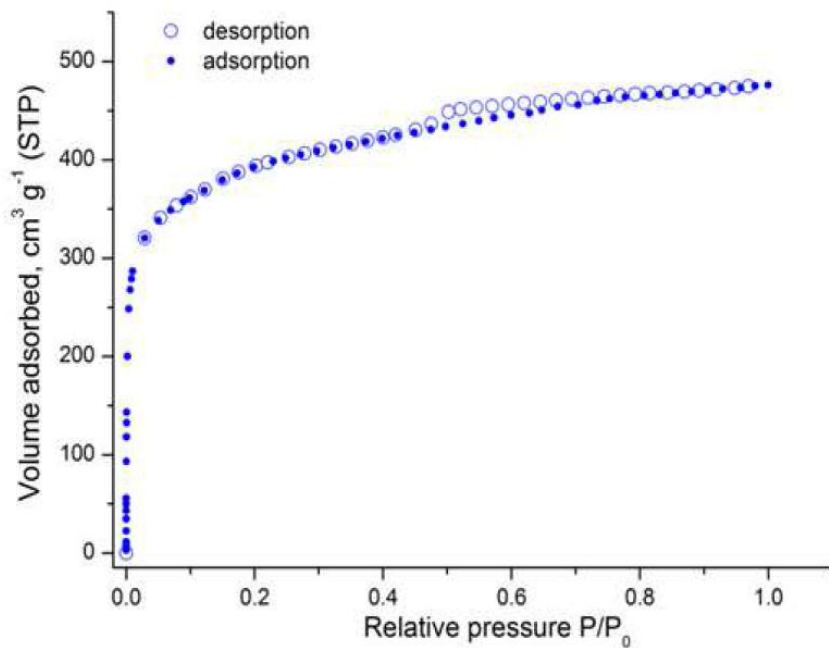
**Σχήμα 132.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σκόνης κατά την παρασκευή, μετά από 15min και του κενού δ/των αμέσως μετά την αφαίρεση από την κυψελίδα του  $\text{UO}_2\text{-7AcOH}$ .



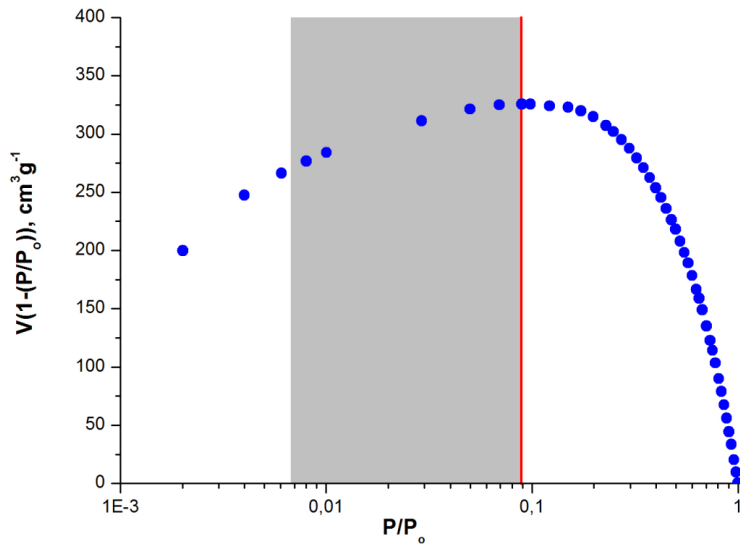
**Σχήμα 133.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σκόνης κατά την παρασκευή, μετά από 15min και μετά από 1h του  $\text{UO}_2\text{-7HCl}$ .



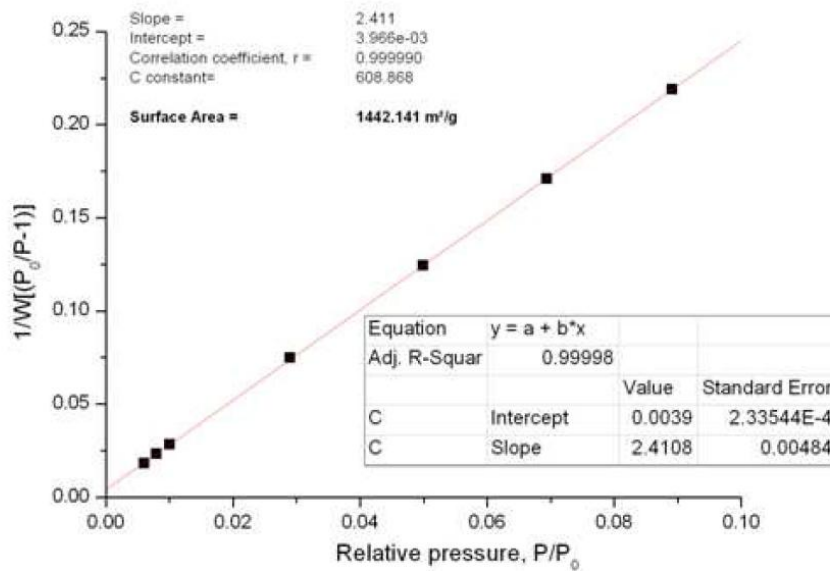
**Σχήμα 134.** Πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης κατά την παρασκευή, μετά από 15min και μετά από 1h του UoC-8.



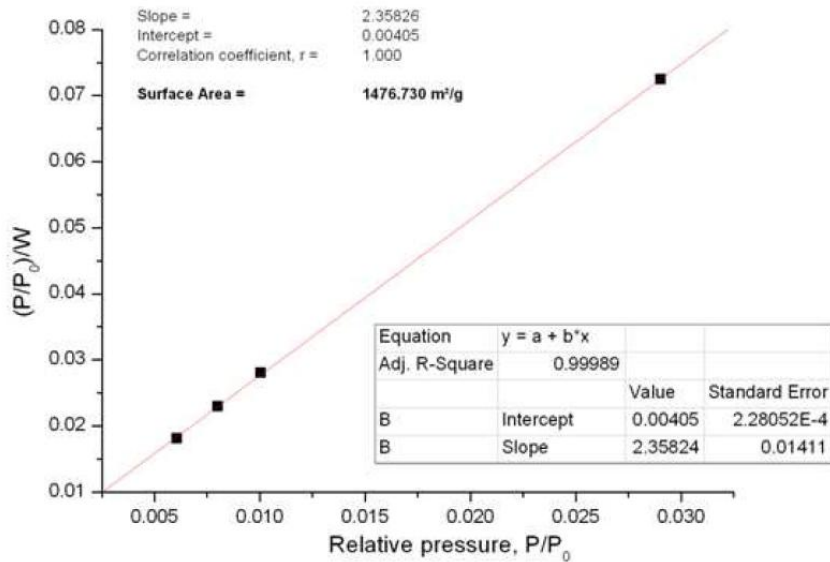
**Σχήμα 135.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K UoC-3<sub>AcOH</sub>.



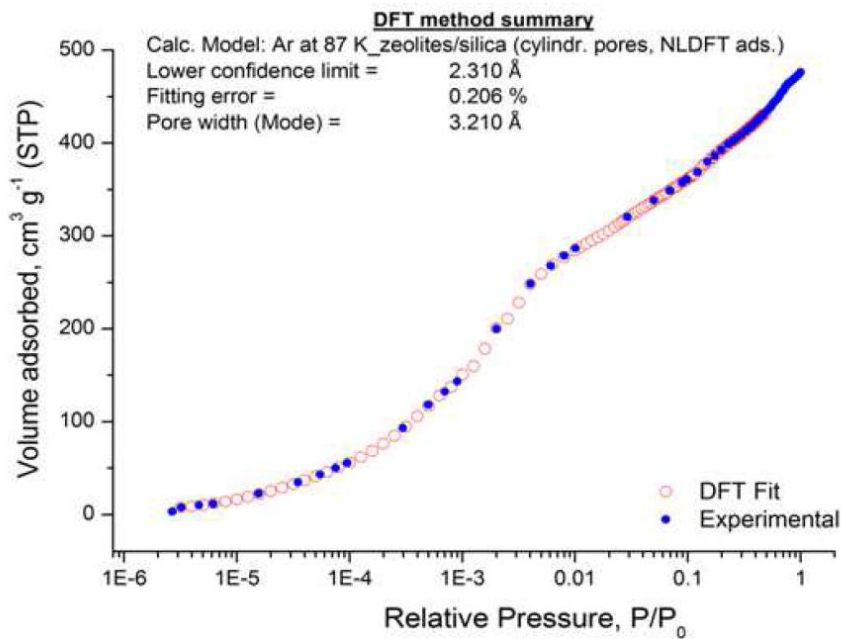
**Σχήμα 136.** Διάγραμμα του  $V(1-(P/P_0))$  συναρτήσει του  $P/P_0$  για το  $UoC-3_{AcOH}$  υπολογισμένο από την αντίστοιχη ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K. Μονο τα δεδομένα στην γκρι περιοχή ληφθησαν υπόψη για τον υπολογισμό της επιφάνειας BET.



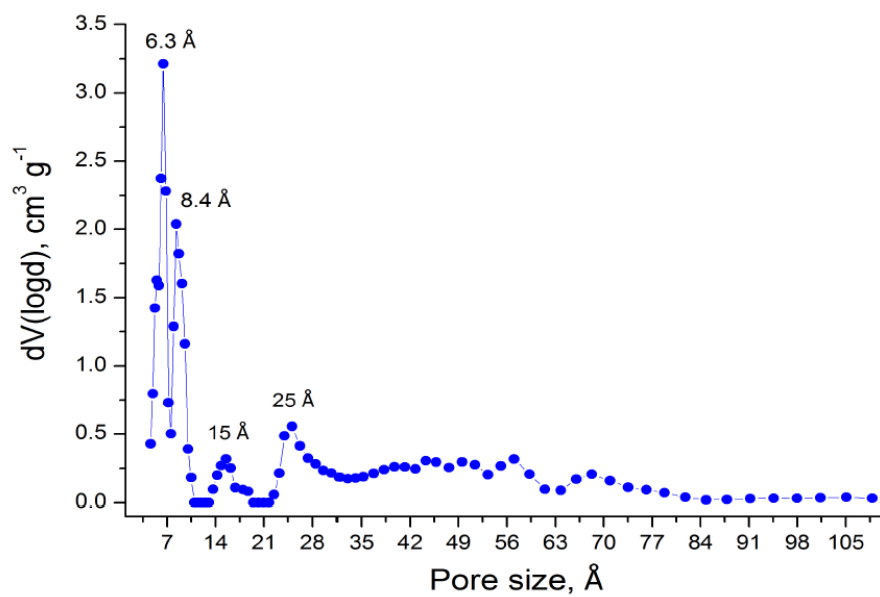
**Σχήμα 137.** Διάγραμμα BET από την ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K για το  $UoC-3_{AcOH}$ .



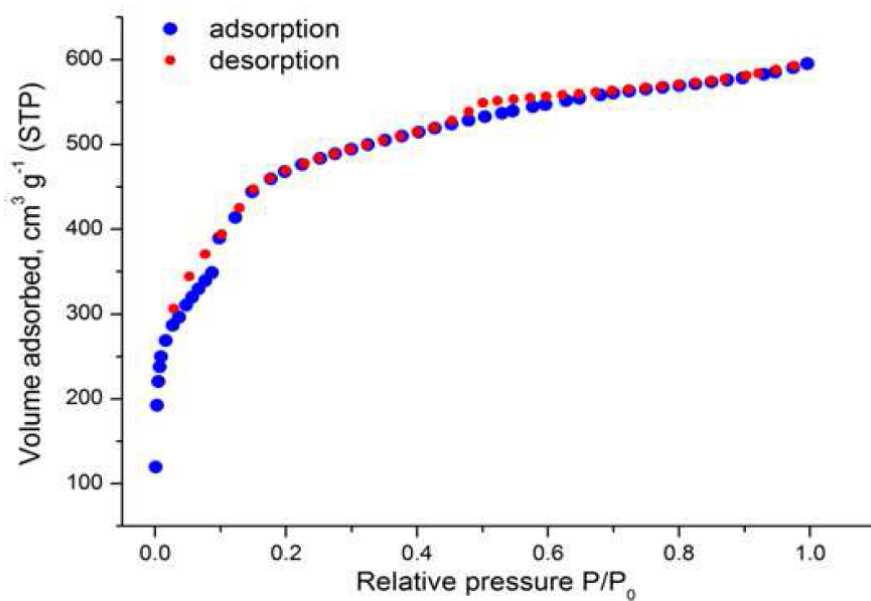
Σχήμα 138. Διάγραμμα Langmuir από την ισοθερμo προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-3<sub>AcOH</sub>.



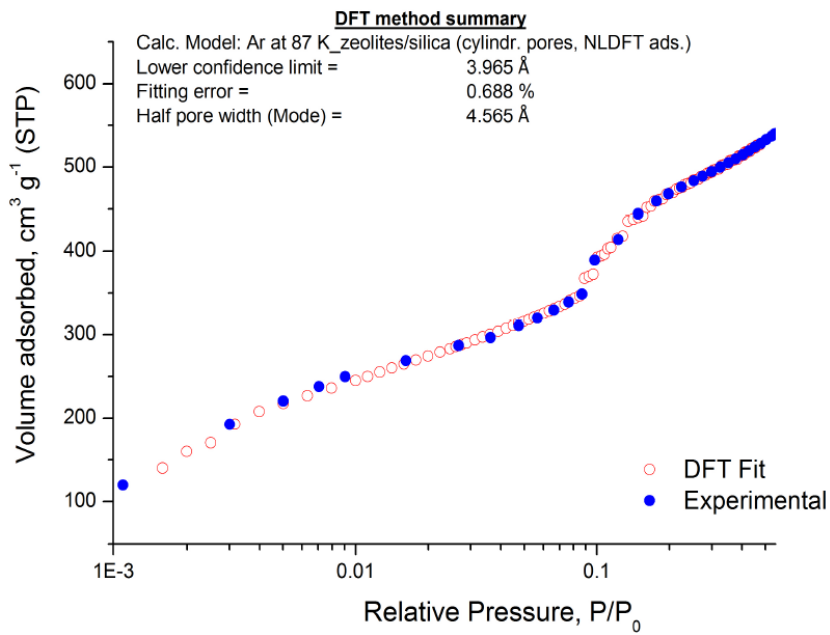
Σχήμα 139. Ισοθερμoς προσρόφησης Ar στους 87K UoC-3<sub>AcOH</sub> και το αντίστοιχο fitting NLDFT.



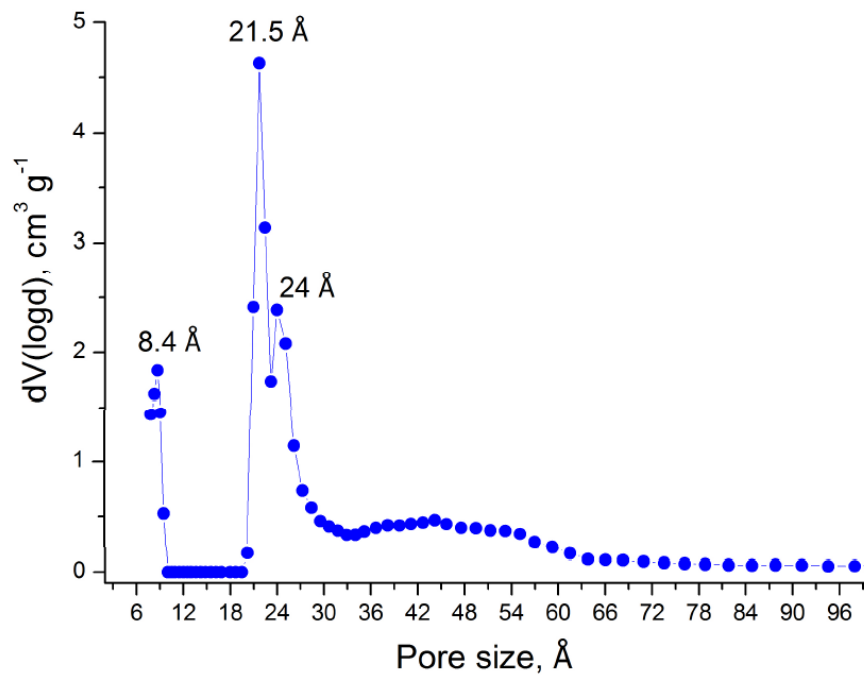
Σχήμα 140. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων του UoC-3<sub>AcOH</sub> υπολογισμένο μέσω NLDFT.



Σχήμα 141. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K UoC-3<sub>HCl</sub>.

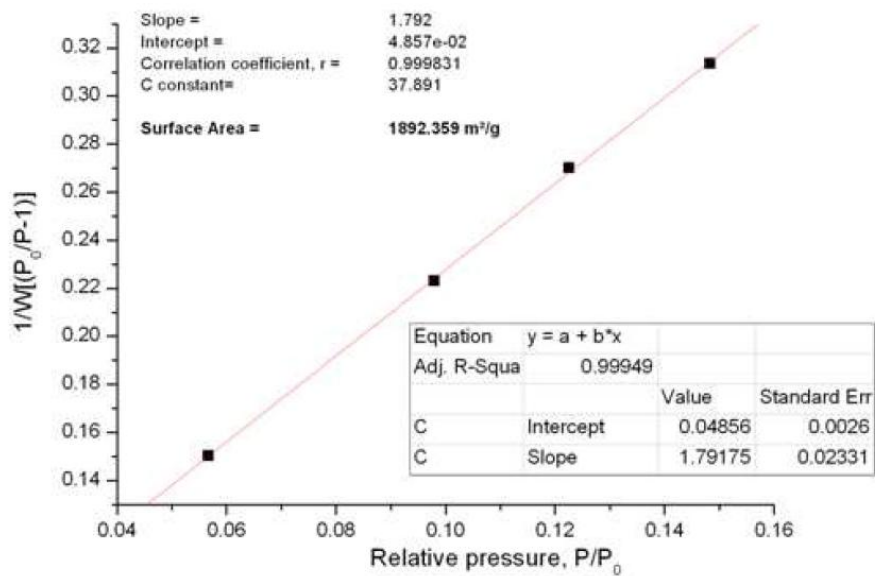


**Σχήμα 142.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K UoC-3<sub>HCl</sub> και το αντίστοιχο fitting NLDFT.

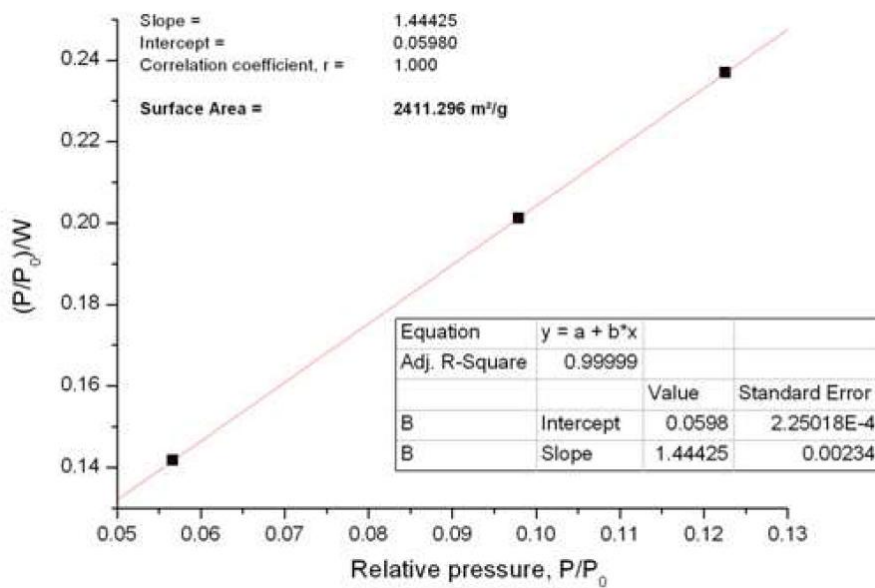


**Σχήμα 143.** Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων του UoC-3<sub>HCl</sub> υπολογισμένο μέσω NLDFT.

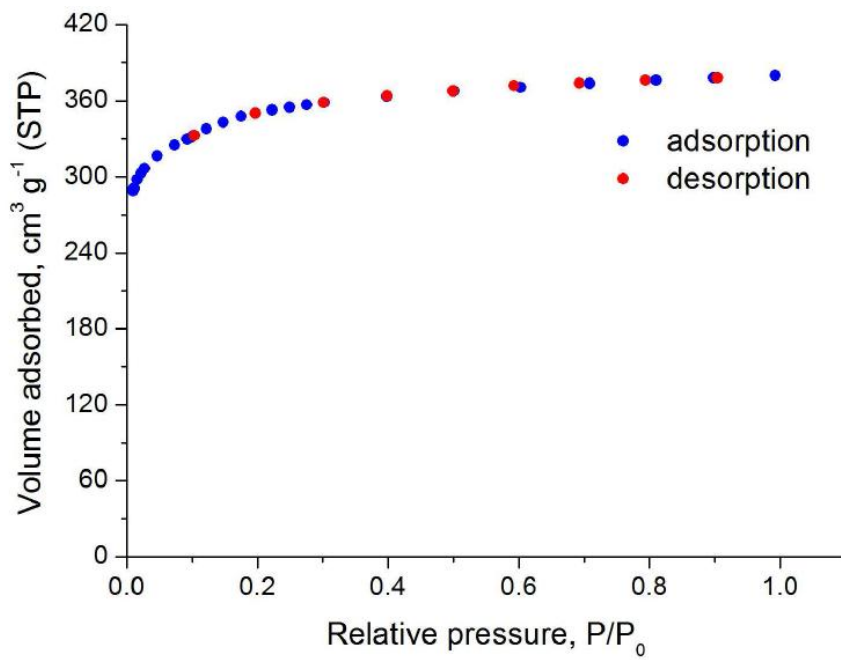




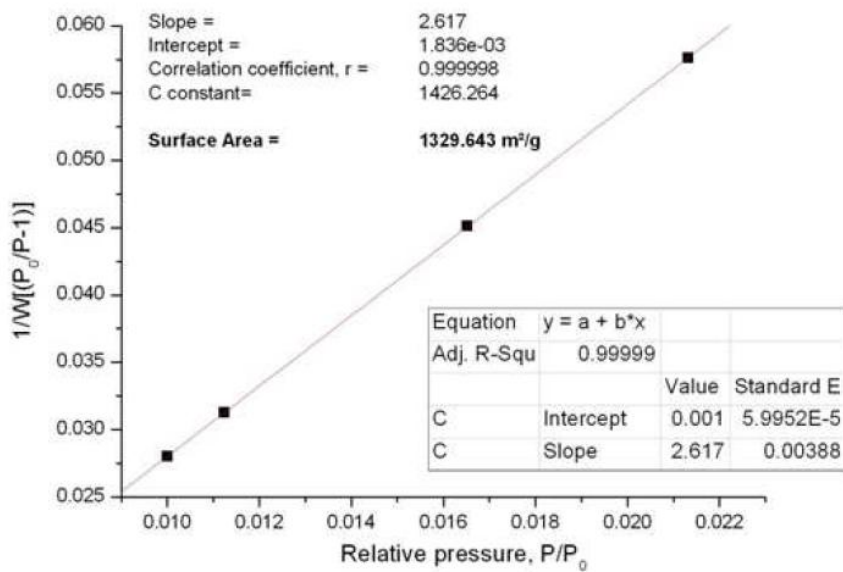
Σχήμα 144. Διάγραμμα BET από την ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-3HCl.



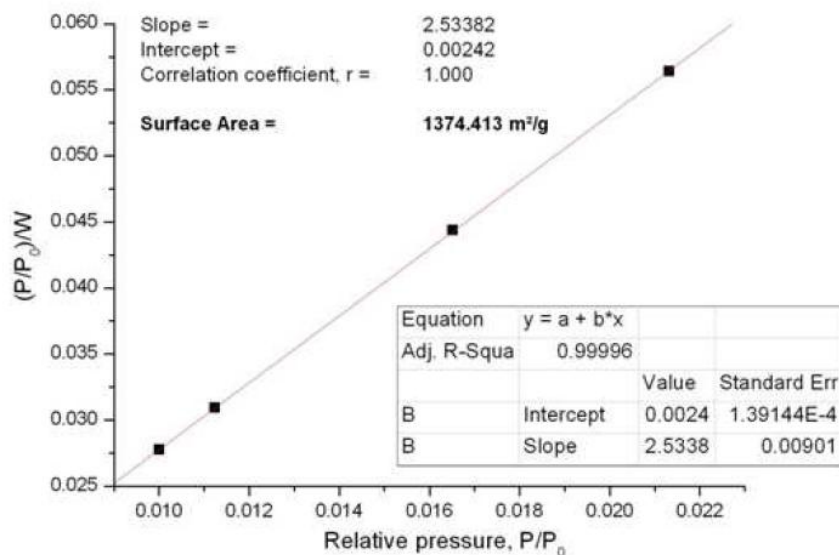
Σχήμα 145. Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-3HCl.



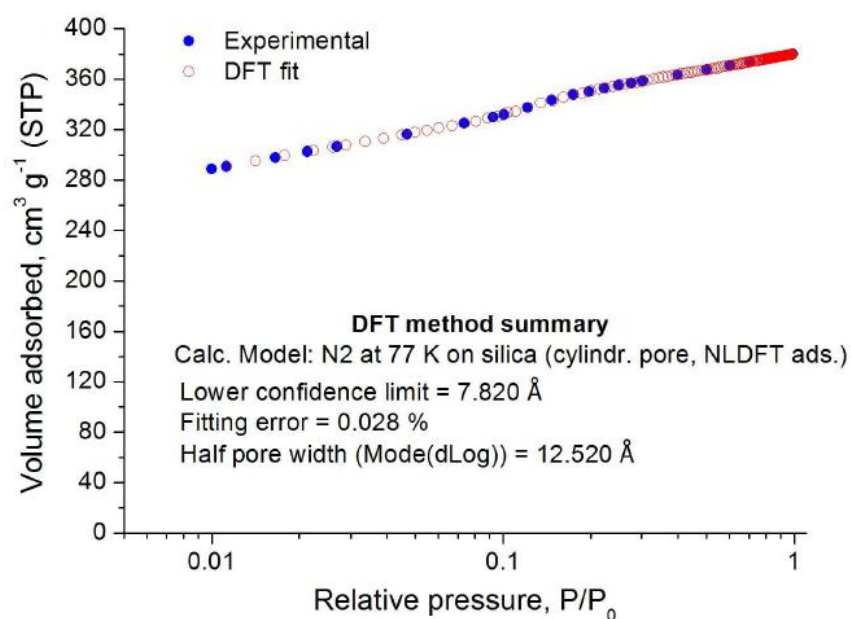
Σχήμα 146. Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K UoC-4<sub>AcOH</sub>.



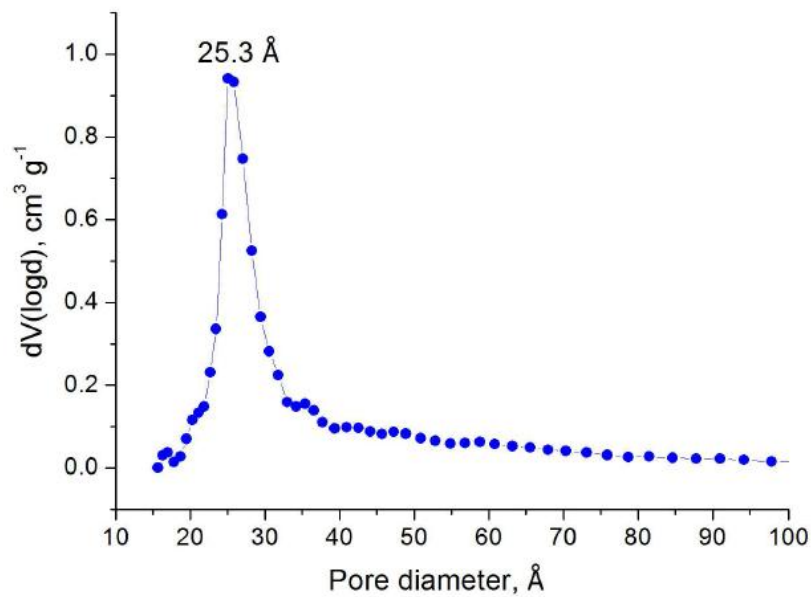
Σχήμα 147. Διάγραμμα BET από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-4<sub>AcOH</sub>.



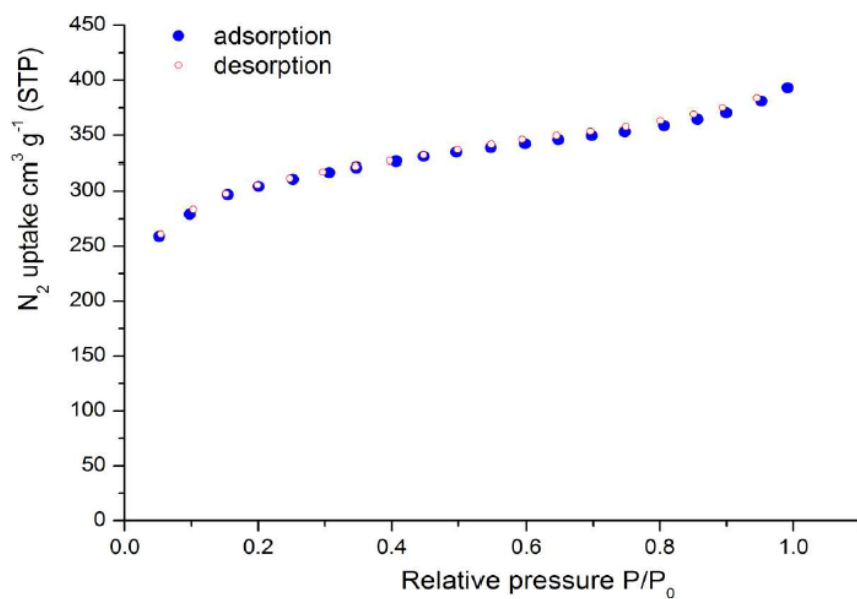
Σχήμα 148. Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-4<sub>AcOH</sub>.



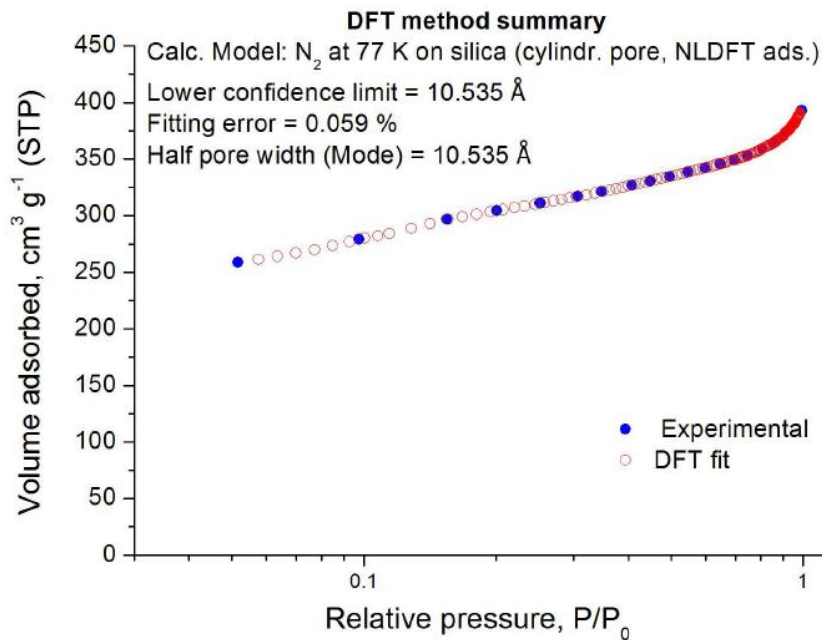
Σχήμα 149. Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K UoC-4<sub>AcOH</sub> και το αντίστοιχο fitting NLDFT.



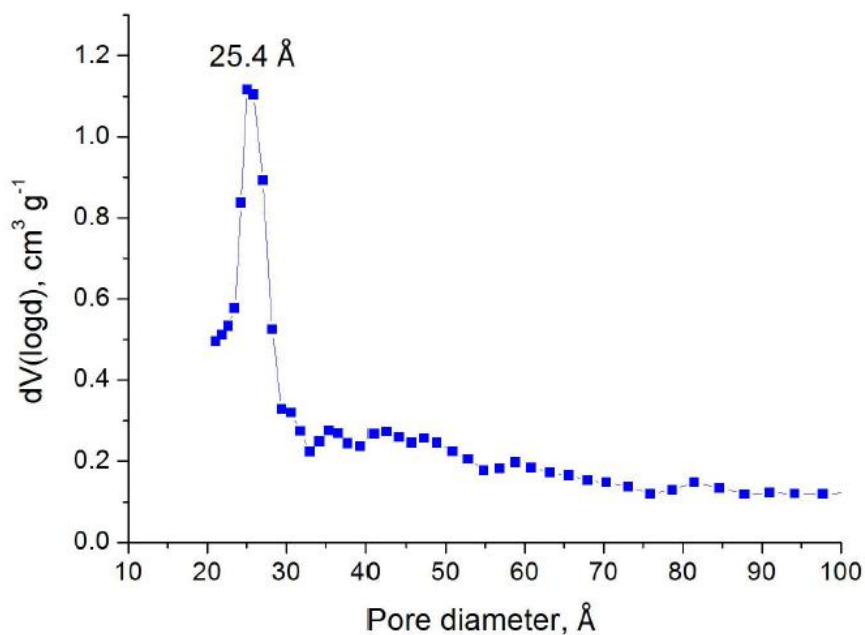
Σχήμα 150. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων του UoC-4<sub>AcOH</sub> υπολογισμένο μέσω NLDFT.



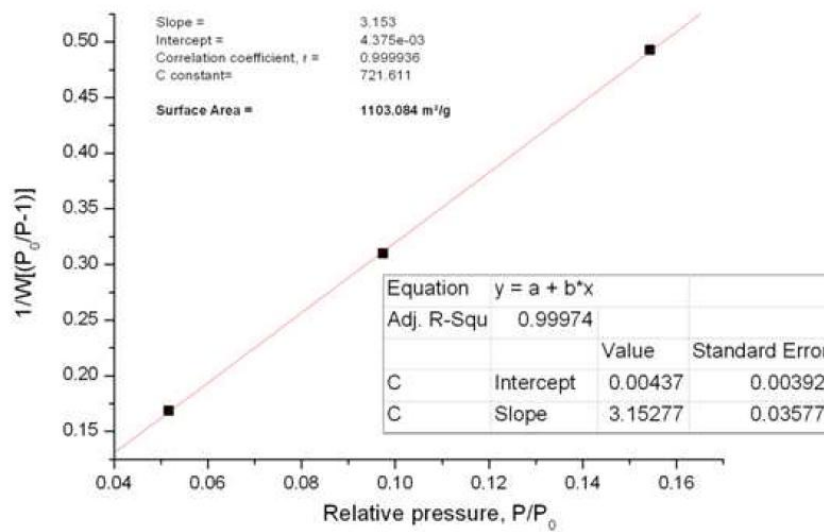
Σχήμα 151. Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K UoC-4<sub>HCl</sub>.



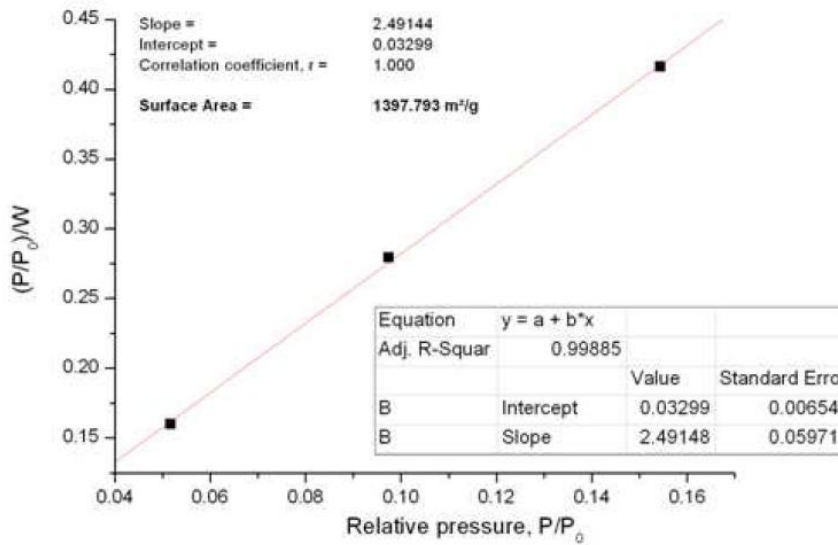
**Σχήμα 152.** Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K UoC-4<sub>HCl</sub> και το αντίστοιχο fitting NLDFT.



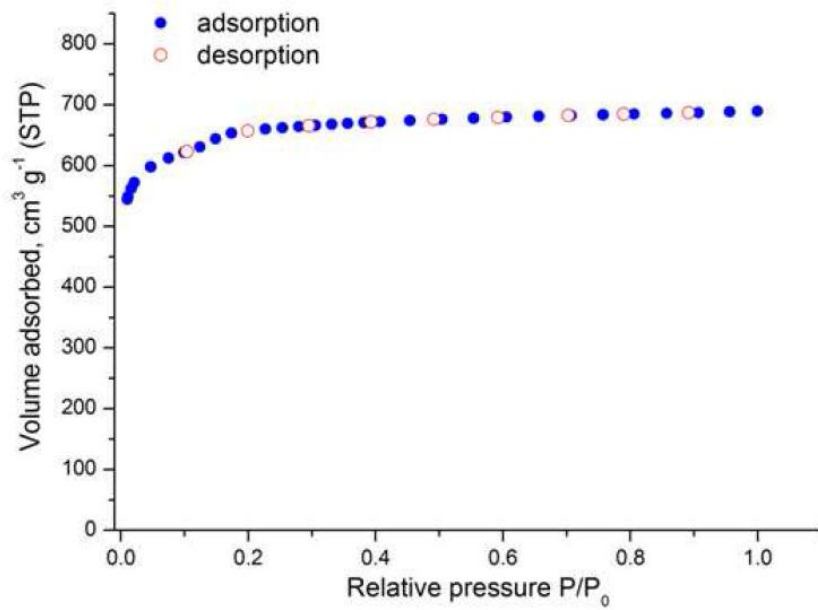
**Σχήμα 153.** Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων του UoC-4<sub>HCl</sub> υπολογισμένο μέσω NLDFT.



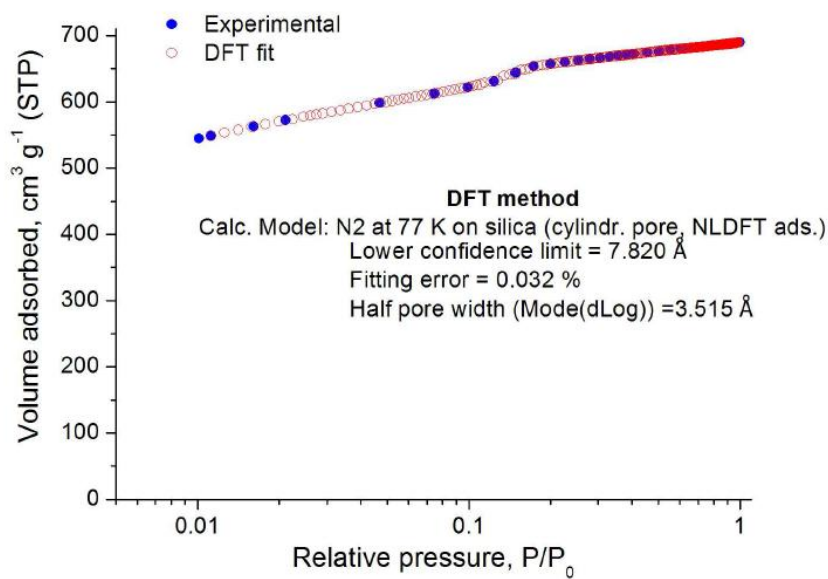
Σχήμα 154. Διάγραμμα BET από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-4<sub>HCl</sub>.



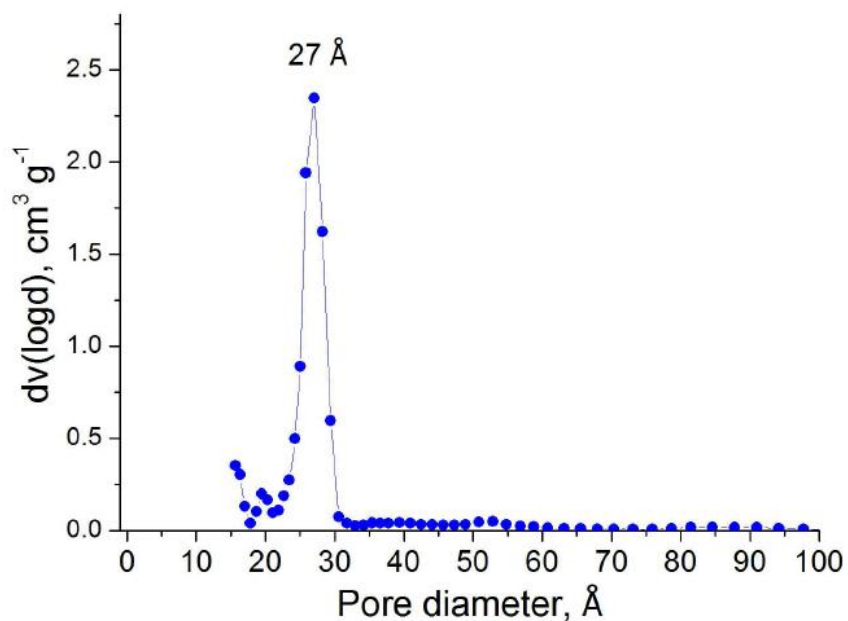
Σχήμα 155. Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-4<sub>HCl</sub>.



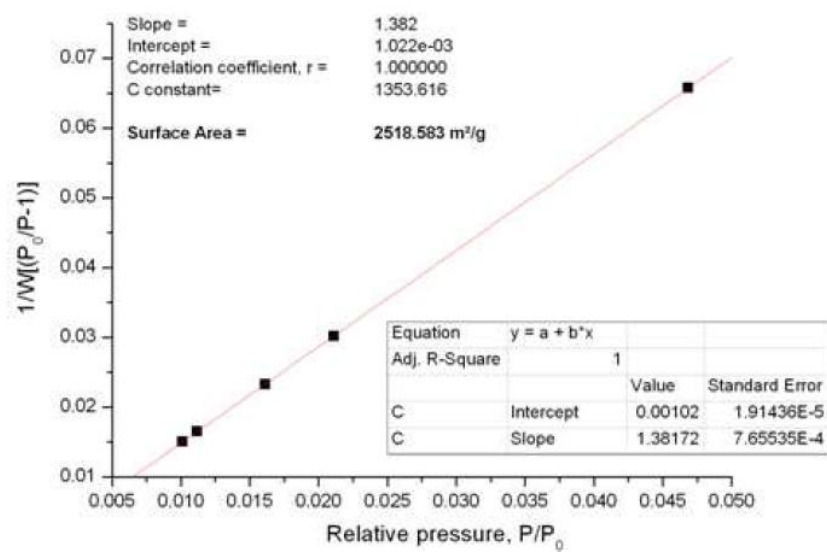
Σχήμα 156. Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K UoC-5<sub>AcOH</sub>.



Σχήμα 157. Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K UoC-5<sub>AcOH</sub> και το αντίστοιχο fitting NLDFT.

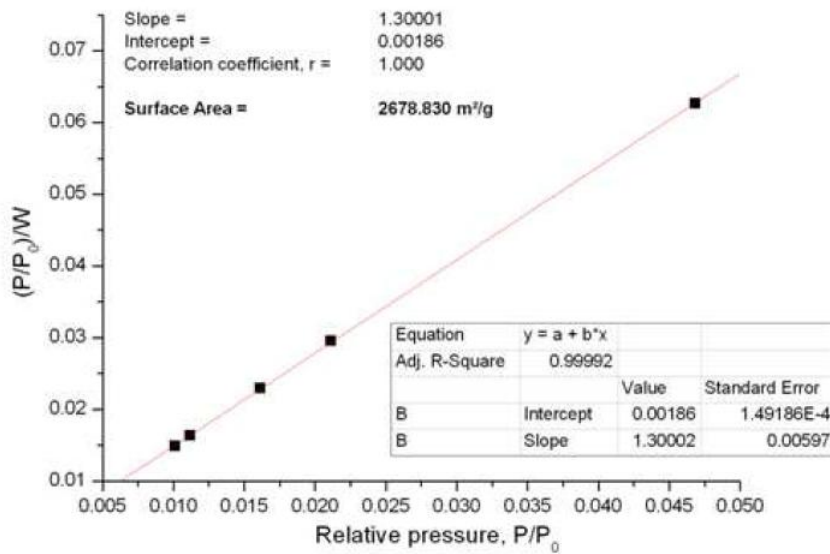


Σχήμα 158. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων του UoC-5<sub>AcOH</sub> υπολογισμένο μέσω NLDFT.

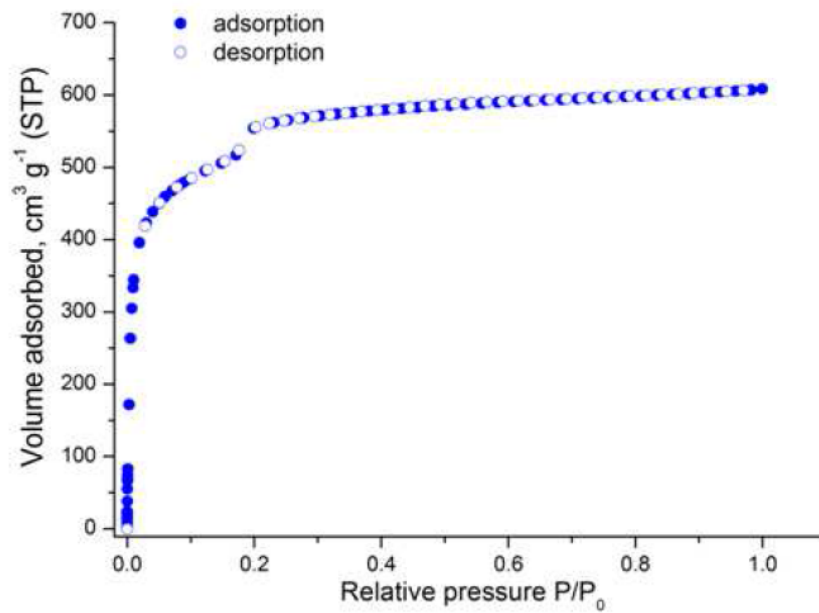


Σχήμα 159. Διάγραμμα BET από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-5<sub>AcOH</sub>.

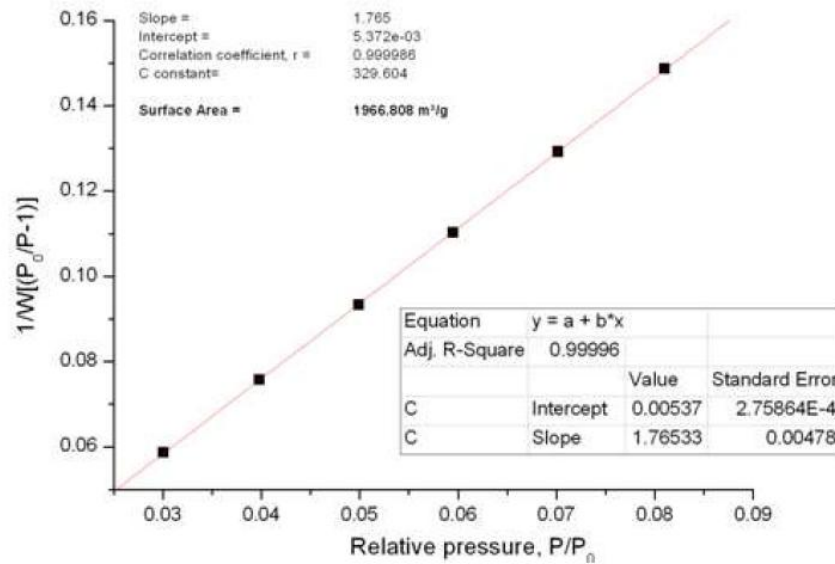




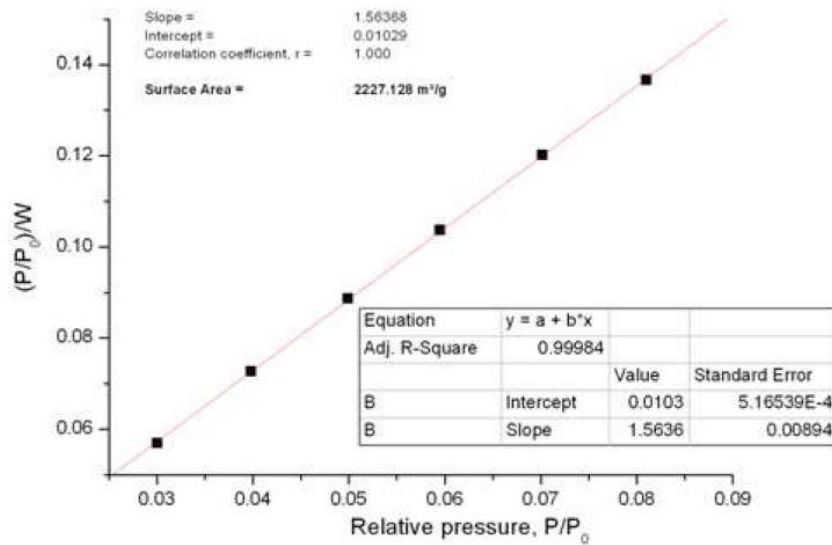
Σχήμα 160. Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-5AcOH.



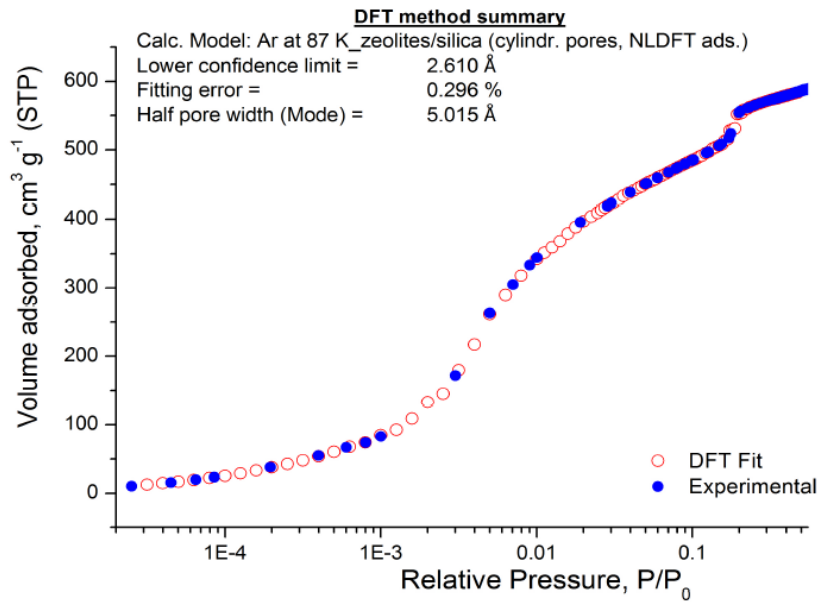
Σχήμα 161. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K UoC-5HCl.



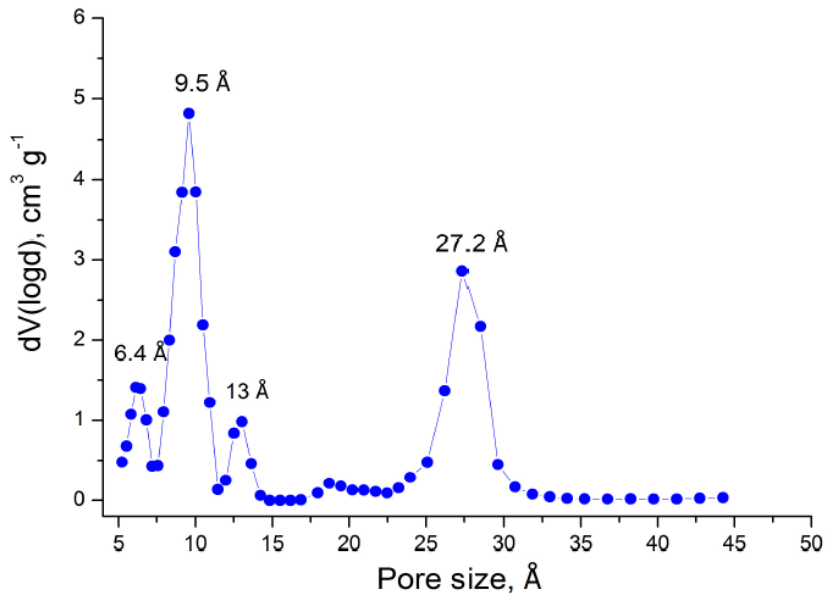
Σχήμα 162. Διάγραμμα BET από την ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-5<sub>HCl</sub>.



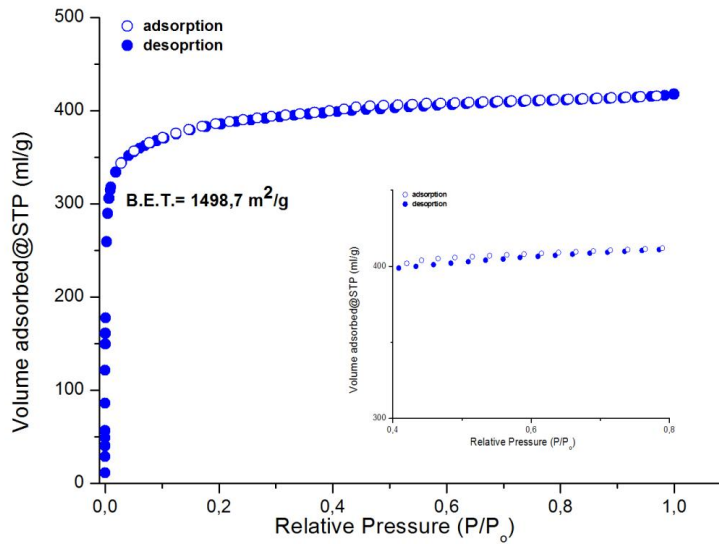
Σχήμα 163. Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-5<sub>HCl</sub>.



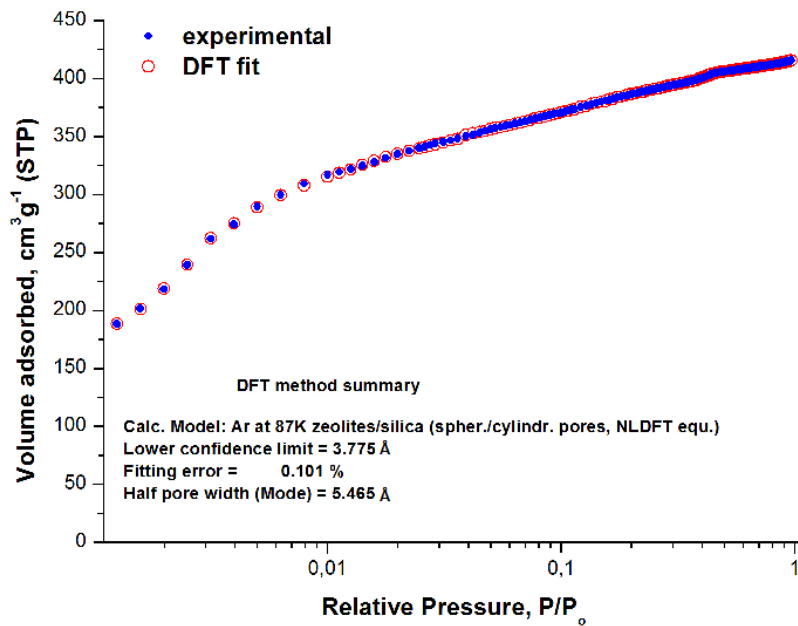
**Σχήμα 164.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$  και το αντίστοιχο fitting NLDFT.



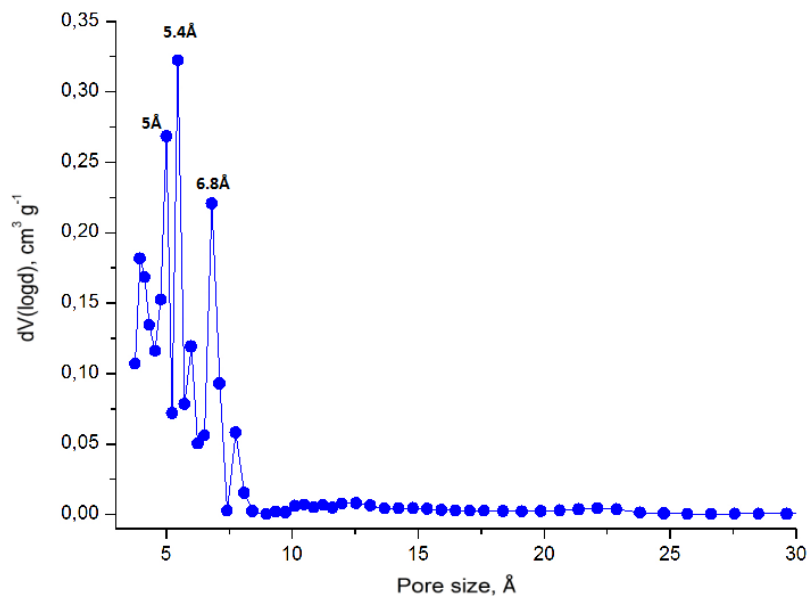
**Σχήμα 165.** Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων του  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$  υπολογισμένο μέσω NLDFT.



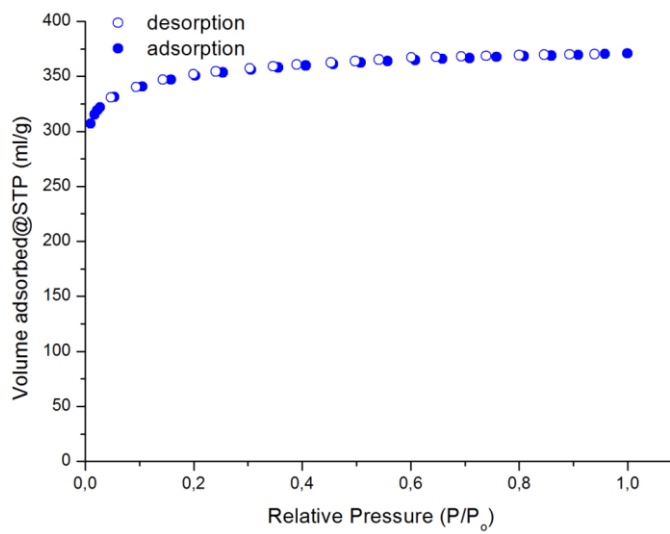
**Σχήμα 166.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K UoC-6. Σε παράθεση η περιοχή  $P/P_0$  περίπου όπου διακρίνεται ένα βήμα υστέρησης; κατά την εκρόφιση.



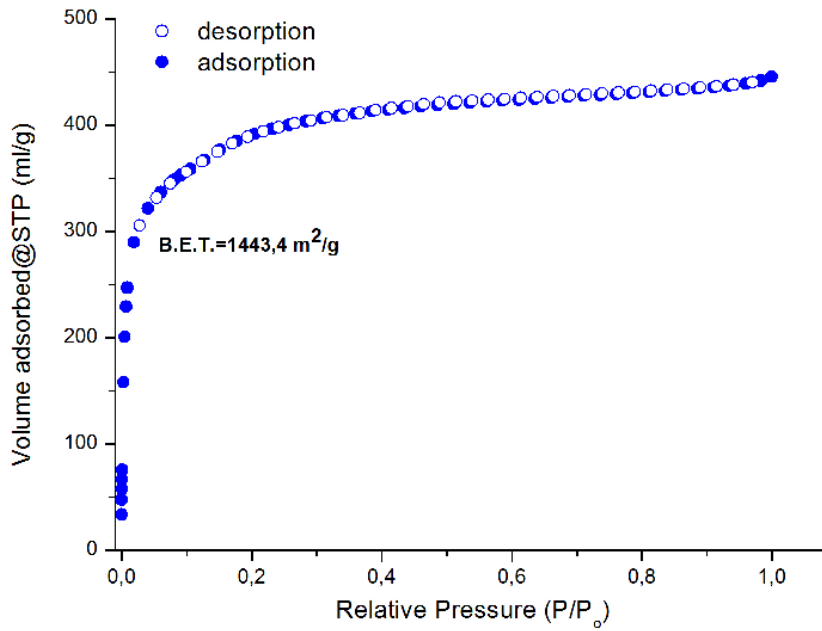
**Σχήμα 167.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K UoC-6 και το αντίστοιχο fitting NLDFT.



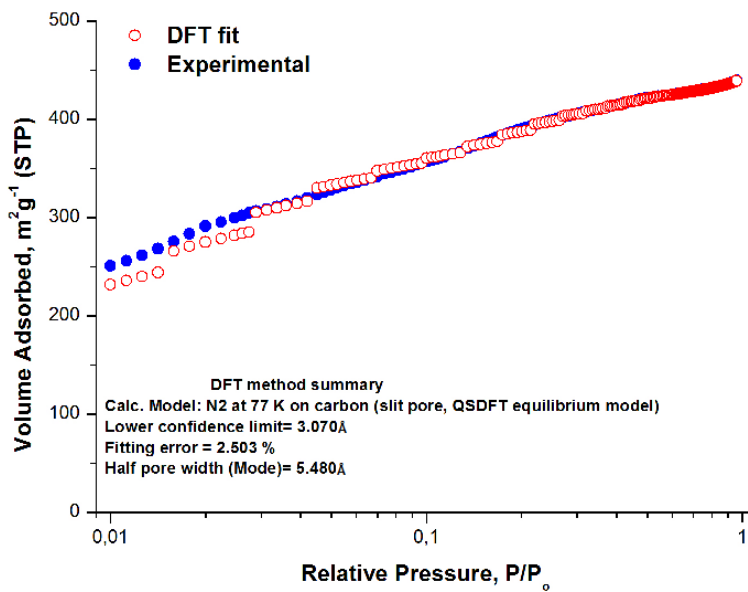
Σχήμα 168. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων του UoC-6 υπολογισμένο μέσω NLDFT.



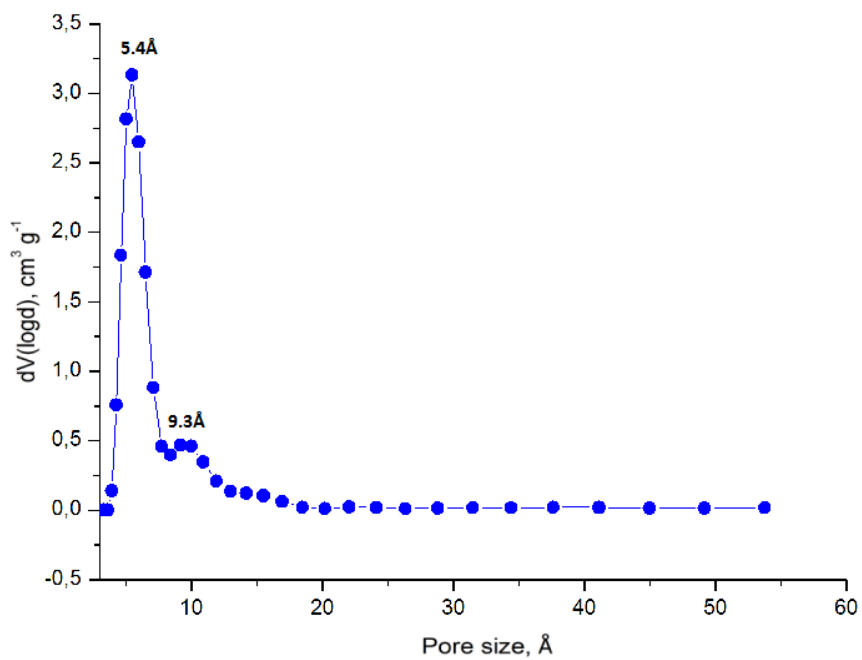
Σχήμα 169. Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K UoC-6.



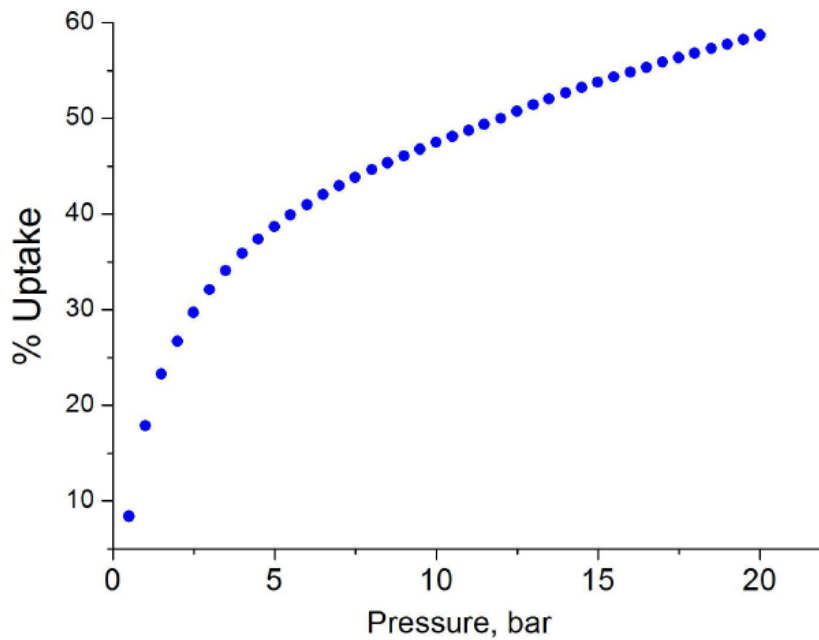
Σχήμα 170. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K UoC-7.



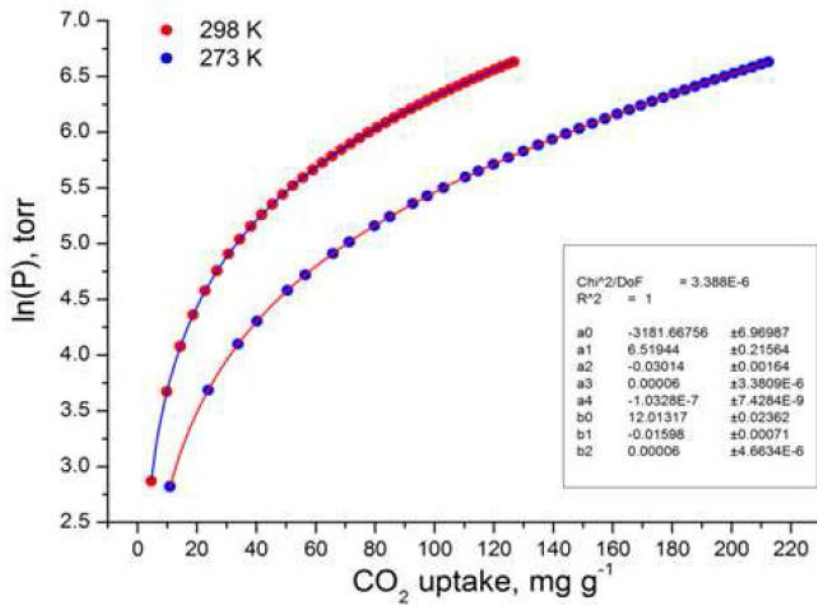
Σχήμα 171. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K UoC-7 και το αντίστοιχο fitting NLDFT.



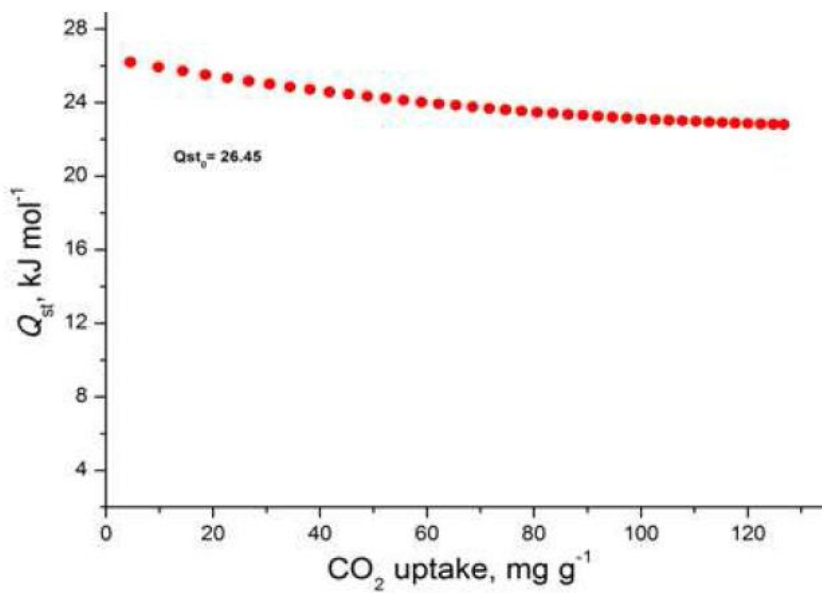
Σχήμα 172. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων του UoC-7 υπολογισμένο μέσω NLDFT.



Σχήμα 173. Ισόθερμοι προσρόφησης υψηλής πίεσης  $\text{CO}_2$  για το UoC-3<sub>AcOH</sub> στους 273K.

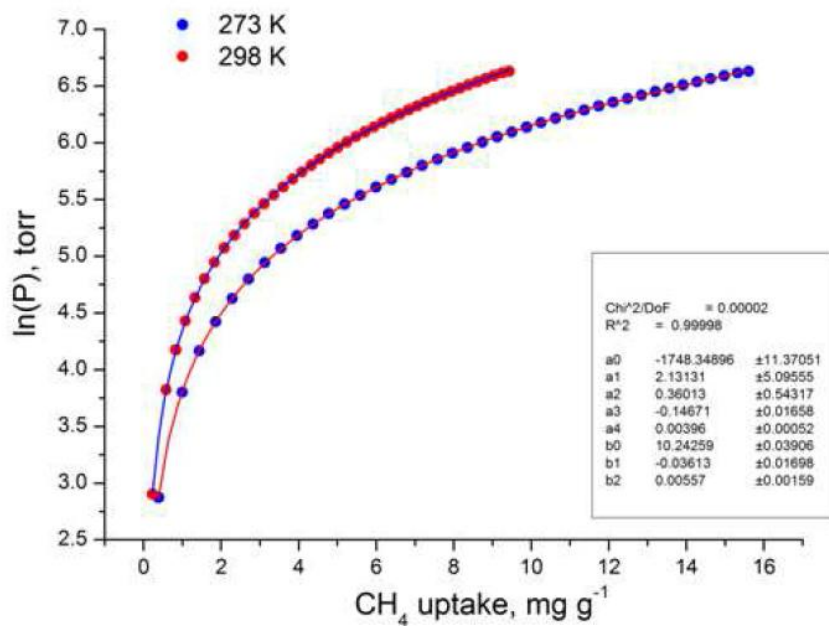


**Σχήμα 174.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K και 298K για το UoC-3<sub>AcOH</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.

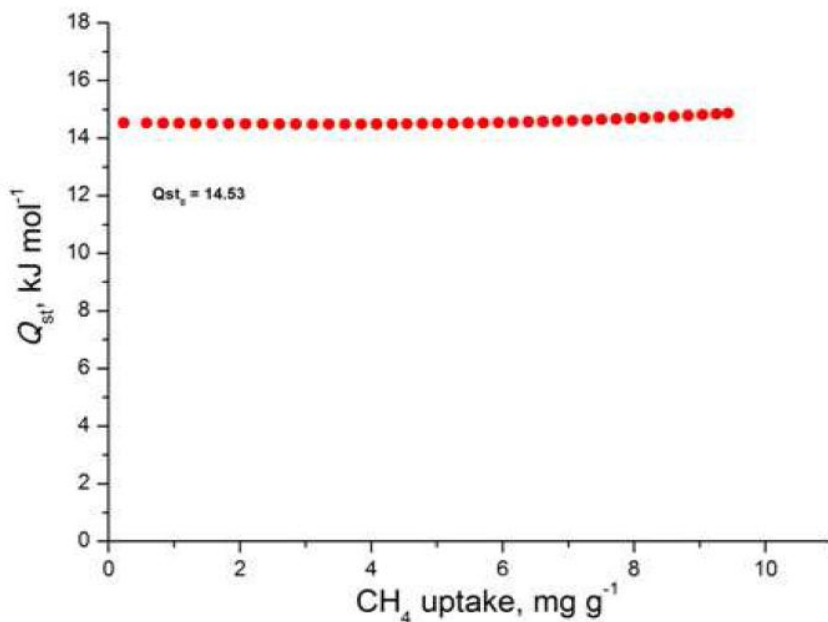


**Σχήμα 175.** Ισοθερμική Ενθαλπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-3<sub>AcOH</sub> σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.

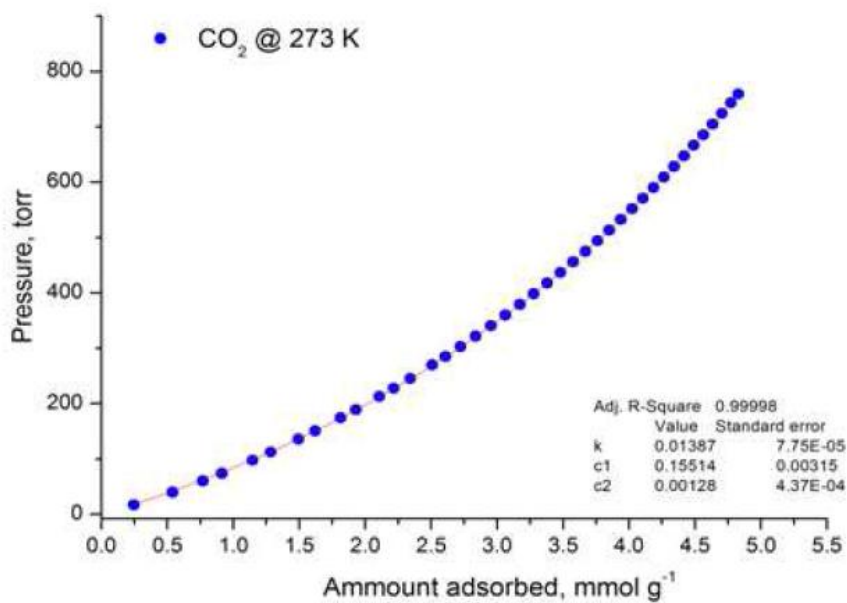




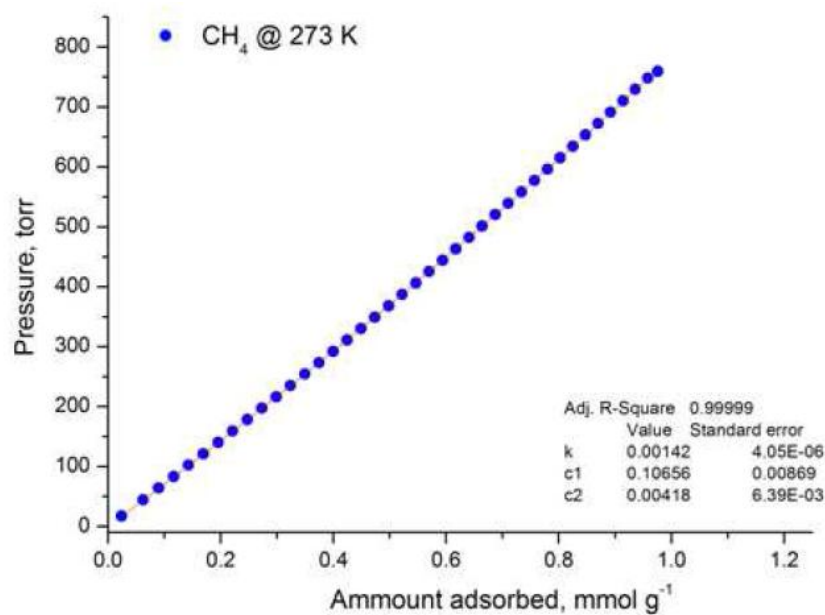
**Σχήμα 176.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CH<sub>4</sub> στους 273K και 298K για το UoC-3<sub>AcOH</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



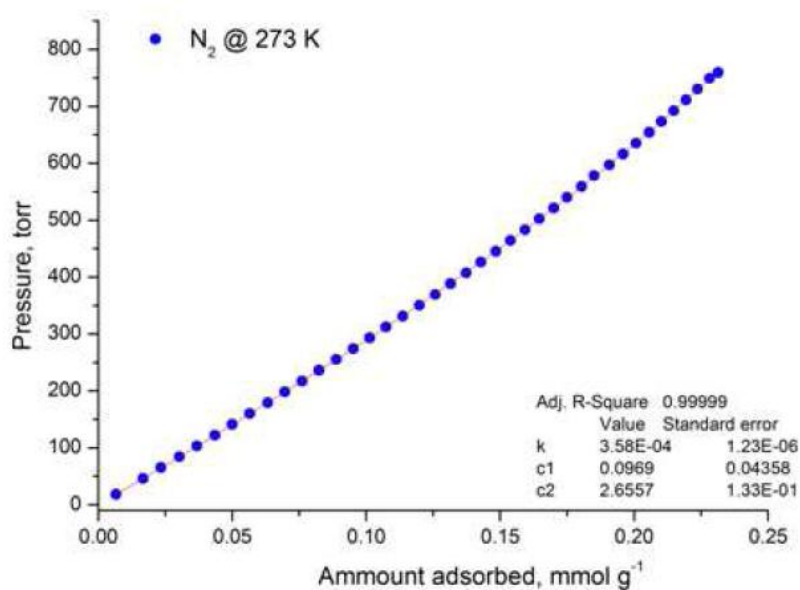
**Σχήμα 177.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-3<sub>AcOH</sub> σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



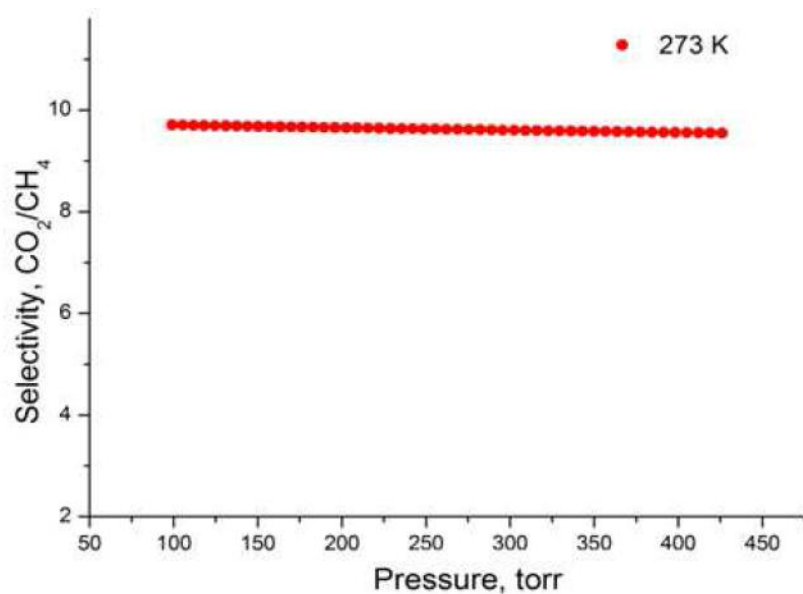
**Σχήμα 178.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-3<sub>AcOH</sub> στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



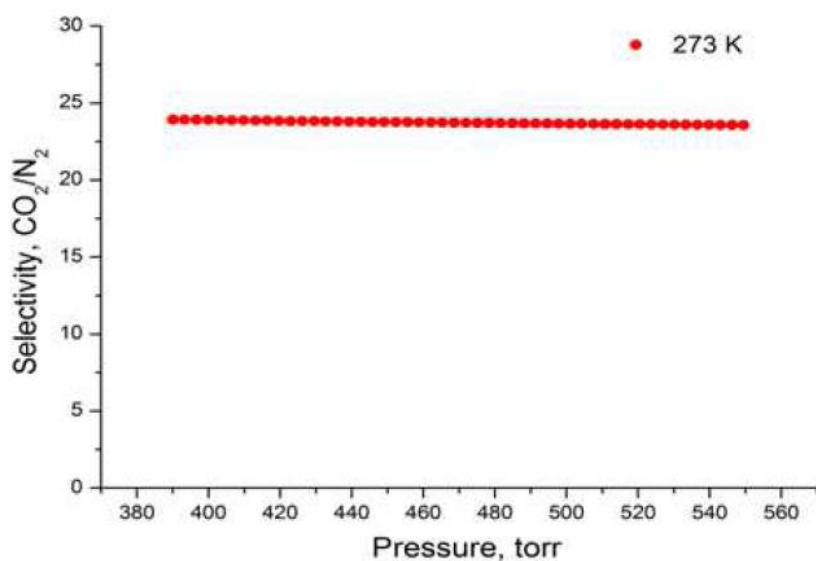
**Σχήμα 179.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-3<sub>AcOH</sub> στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



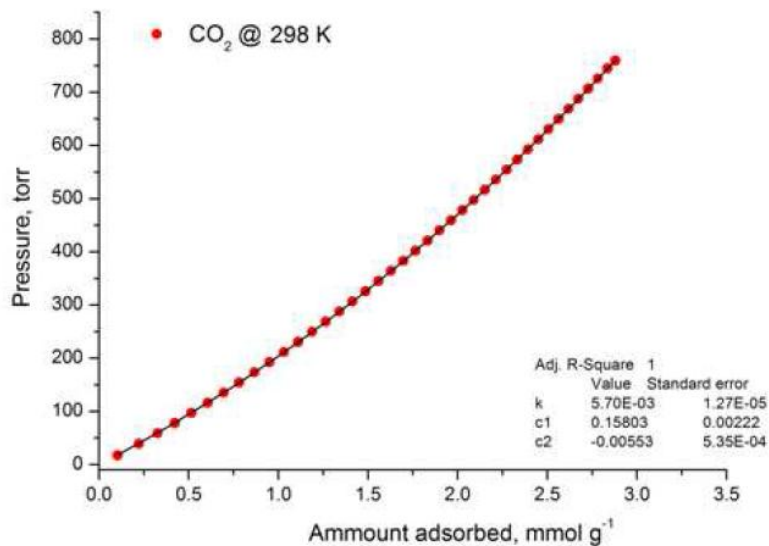
**Σχήμα 180.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης  $N_2$  του  $UoC-3_{AcOH}$  στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



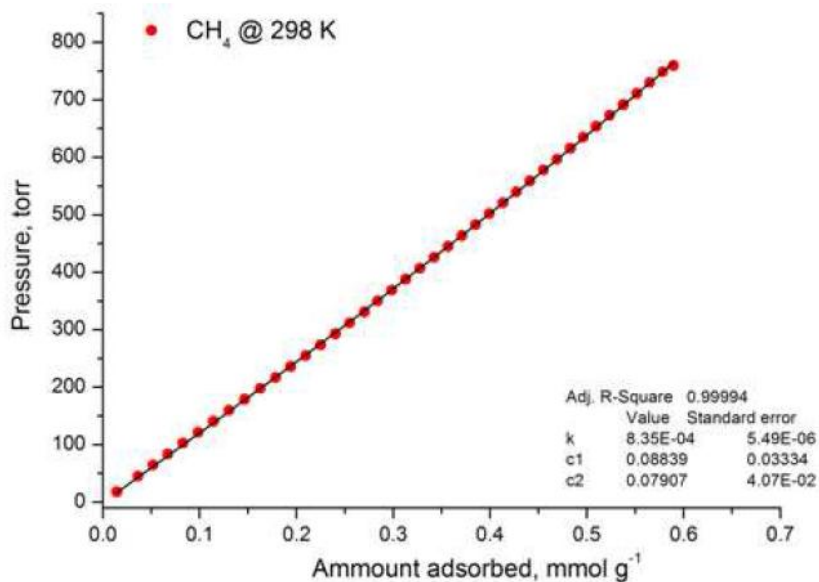
**Σχήμα 181.** Εκλεκτικότητα  $CO_2$  σε σχέση με το  $CH_4$  στους 273K για το  $UoC-3_{AcOH}$ , όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95  $CO_2/CH_4$ .



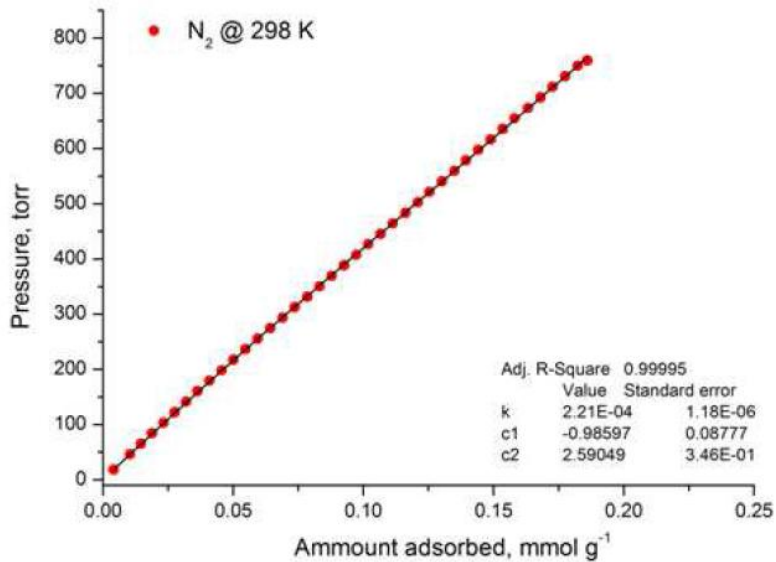
**Σχήμα 182.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το N<sub>2</sub> στους 273K για το UoC-3<sub>AcOH</sub>, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.



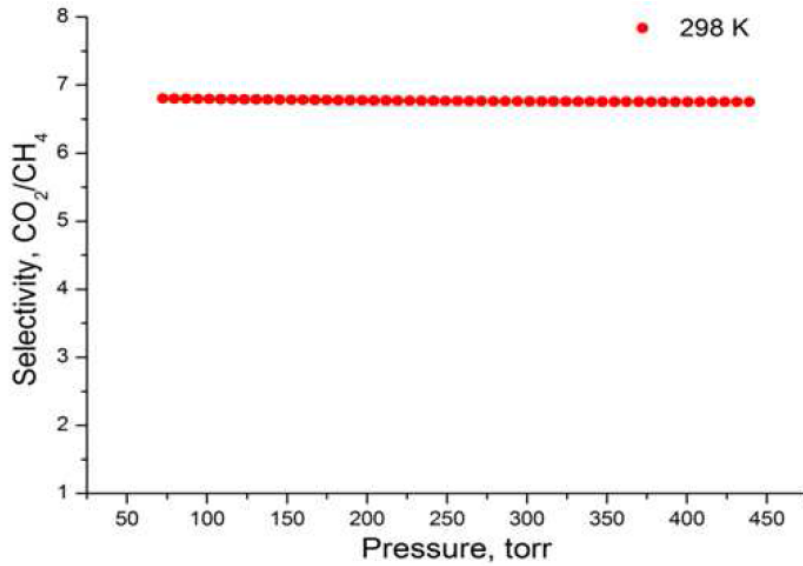
**Σχήμα 183.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-3<sub>AcOH</sub> στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



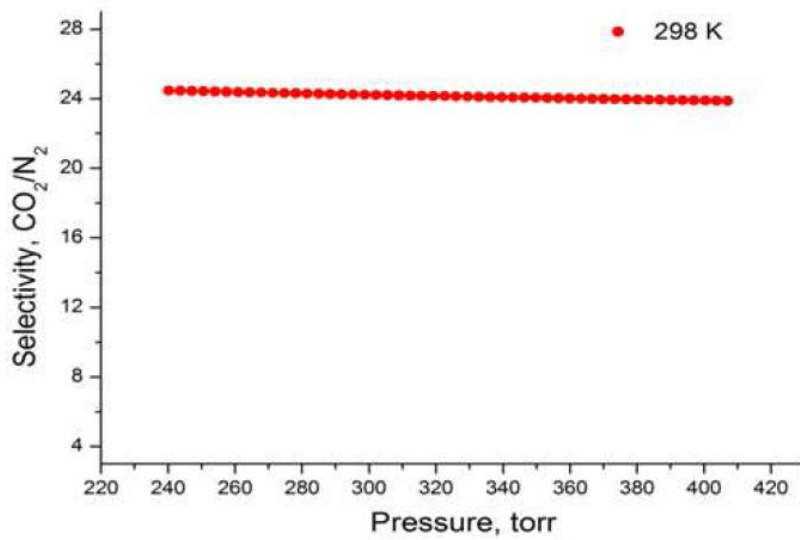
**Σχήμα 184.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-3<sub>AcOH</sub> στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



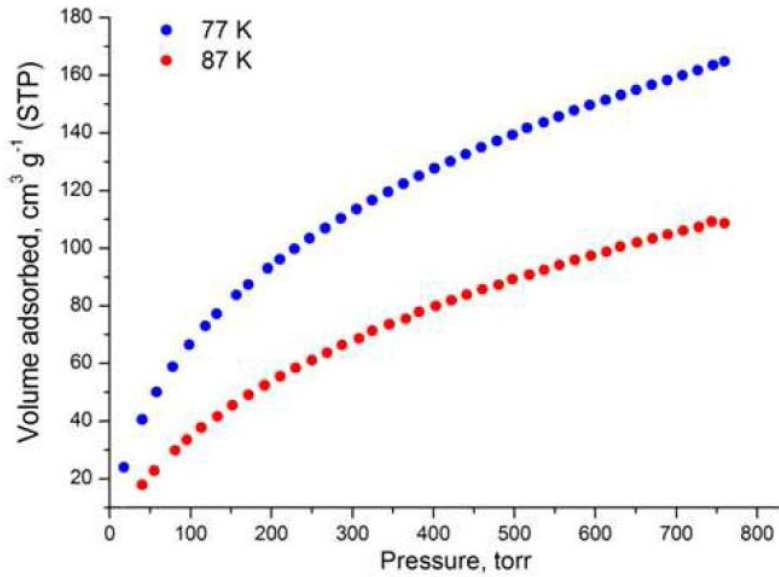
**Σχήμα 185.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης N<sub>2</sub> του UoC-3<sub>AcOH</sub> στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



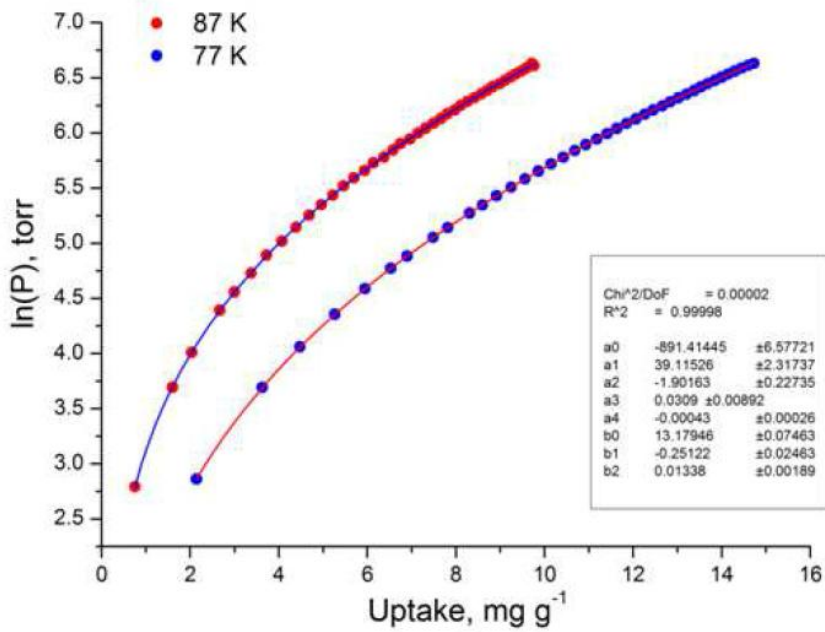
**Σχήμα 186.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 298K για το UoC-3<sub>AcOH</sub>, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



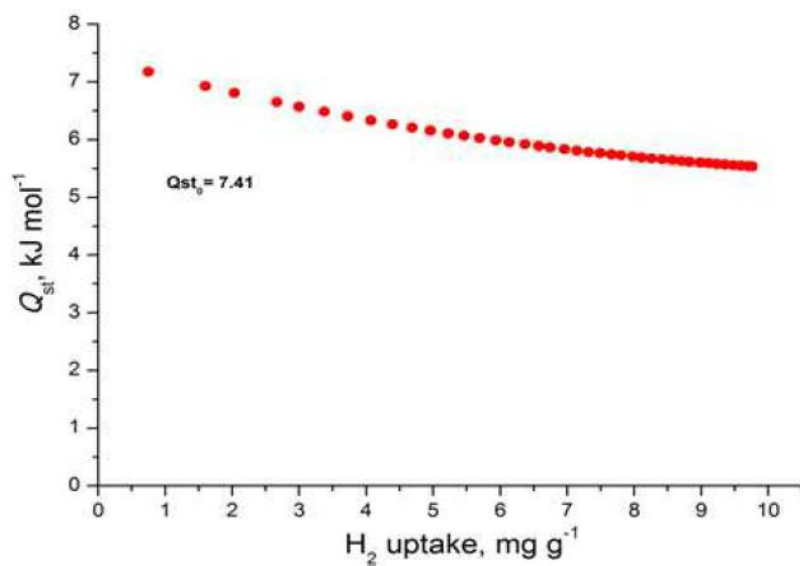
**Σχήμα 187.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το N<sub>2</sub> στους 298K για το UoC-3<sub>AcOH</sub>, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.



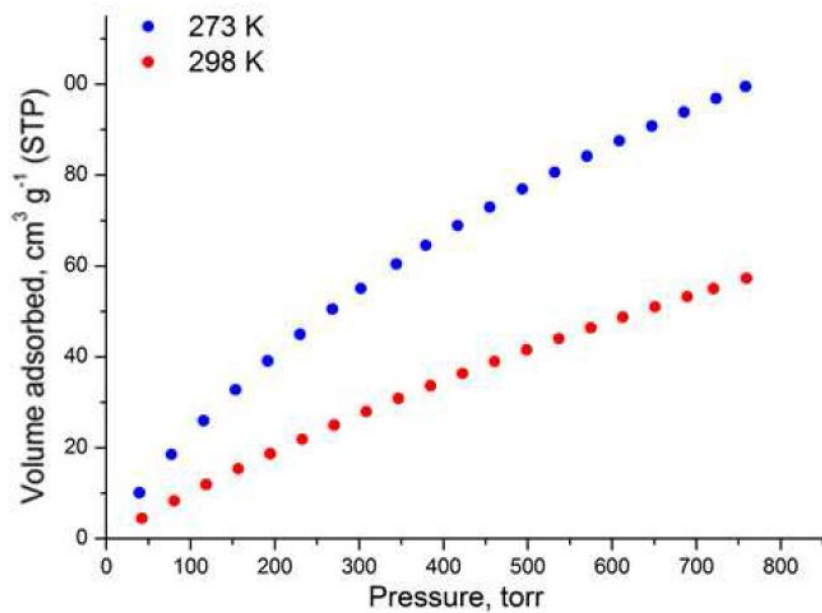
Σχήμα 188. Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-3<sub>AcOH</sub>.



Σχήμα 189. Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-3<sub>AcOH</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.

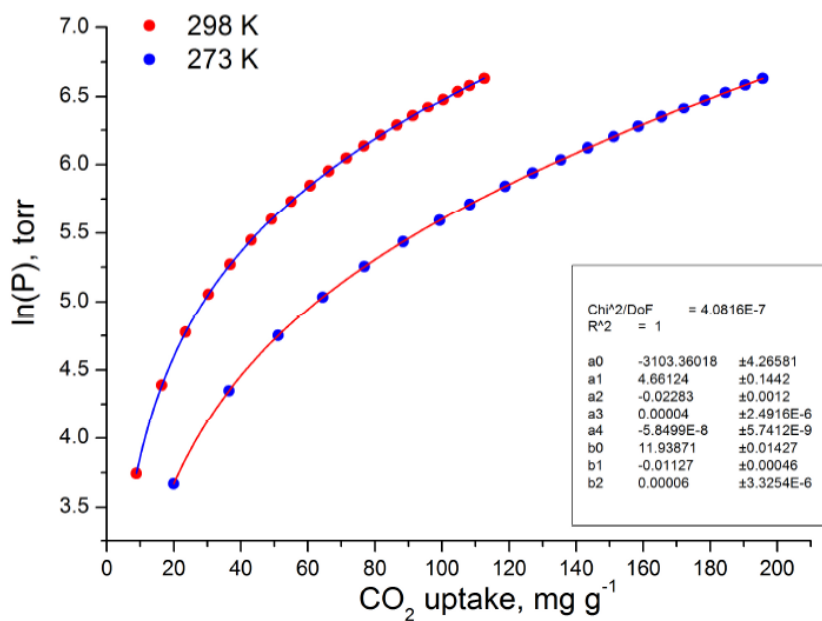


**Σχήμα 190.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης H<sub>2</sub> του UoC-3<sub>AcOH</sub> σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.

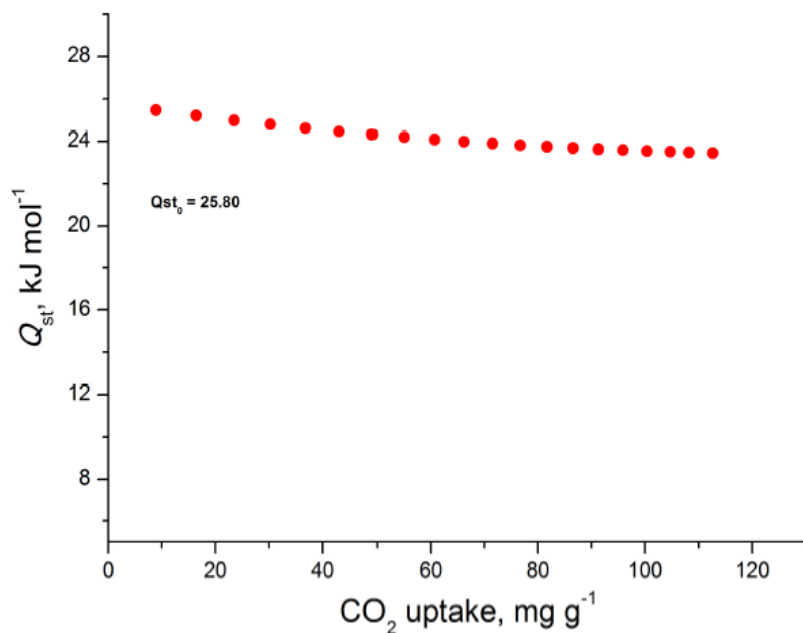


**Σχήμα 191.** Ισόθερμοι προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K και 298K για το UoC-4<sub>AcOH</sub>.

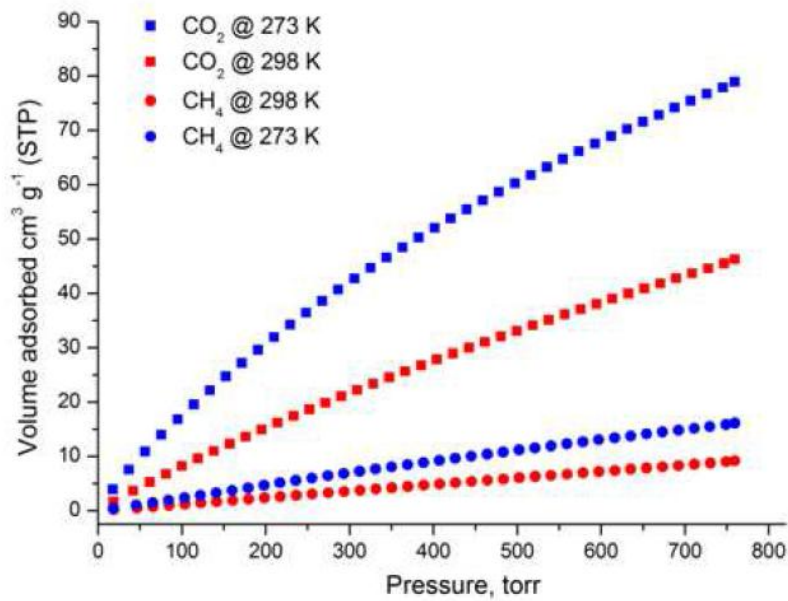




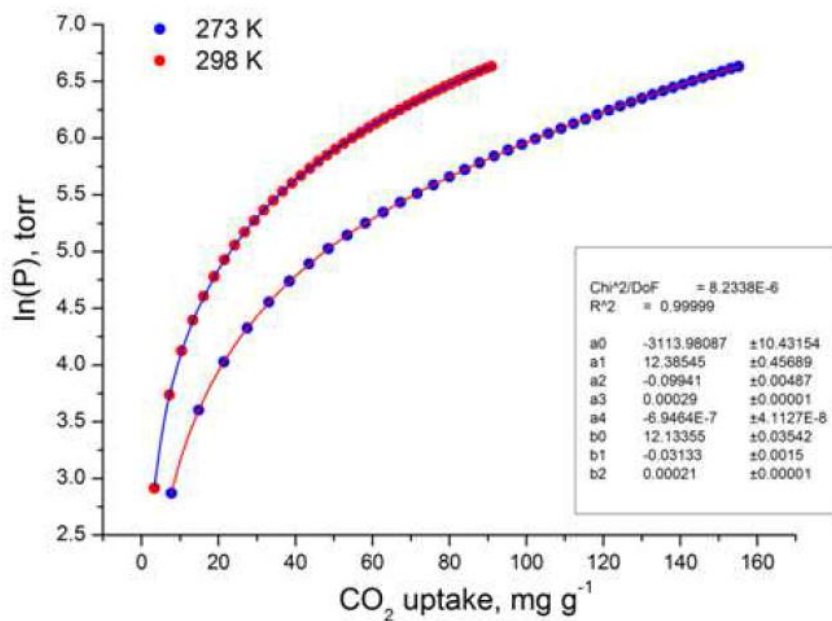
**Σχήμα 192.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K και 298K για το UoC-4<sub>AcOH</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



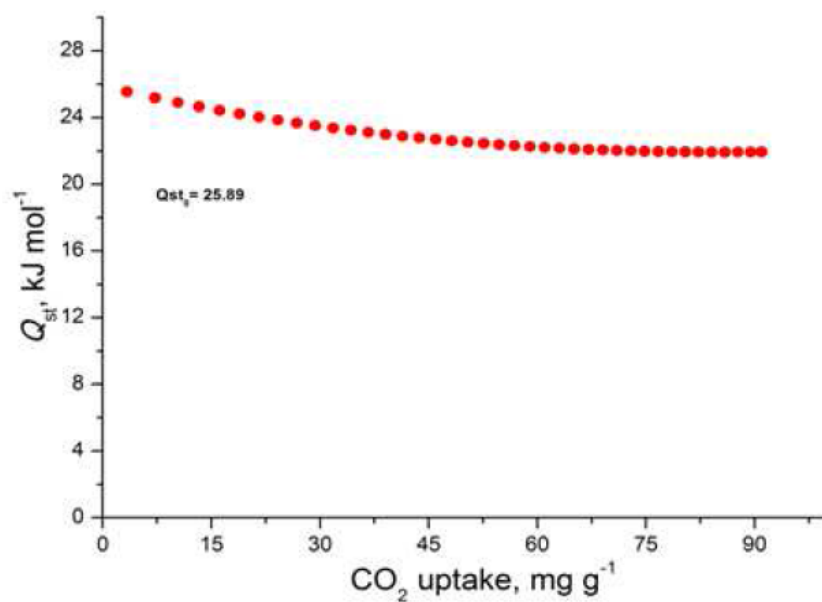
**Σχήμα 193.** Ισοθερμική ενθαλπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-4<sub>AcOH</sub> σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



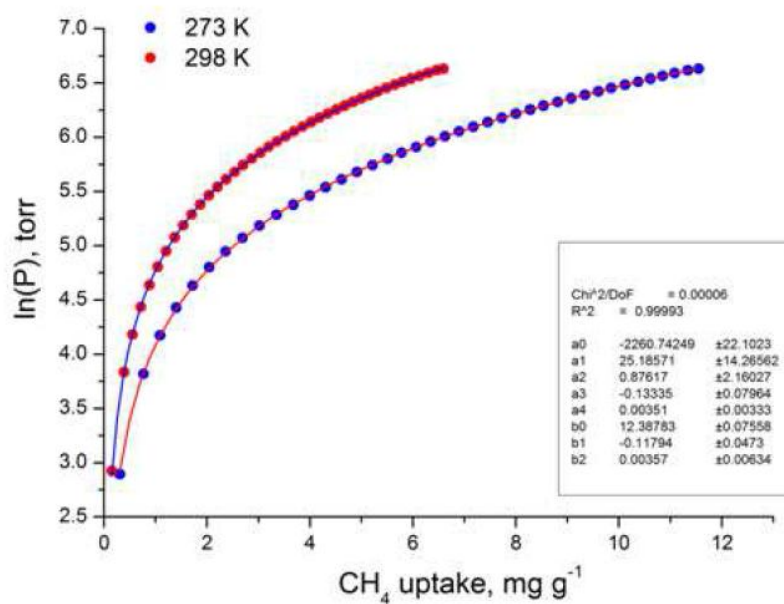
Σχήμα 194. Ισόθερμοι προσρόφησης CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του UoC-4<sub>HCl</sub> στους 273K και 298K.



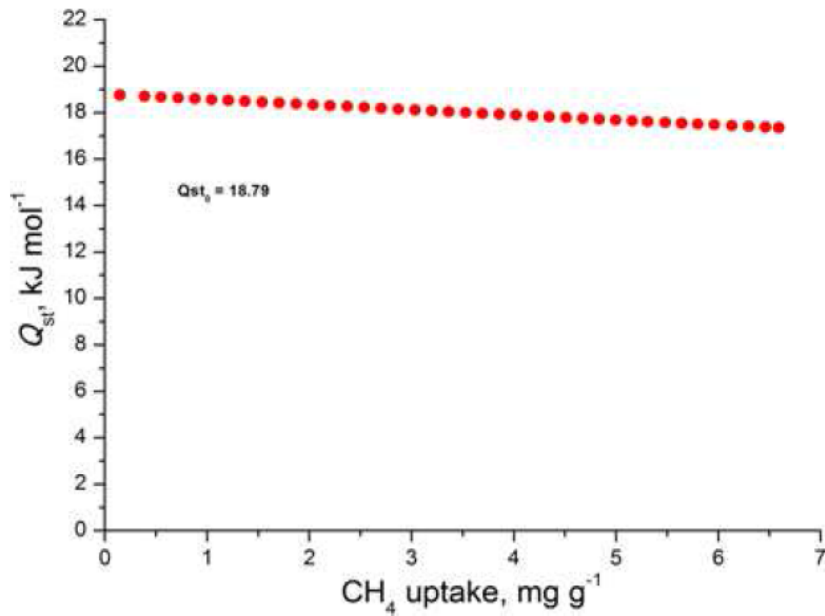
Σχήμα 195. Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K και 298K για το UoC-4<sub>HCl</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



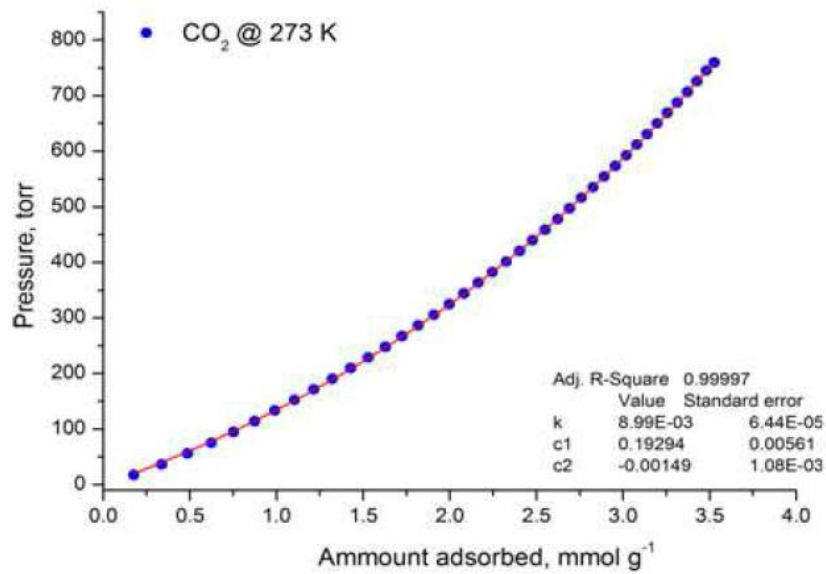
**Σχήμα 196.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-4<sub>HCl</sub> σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



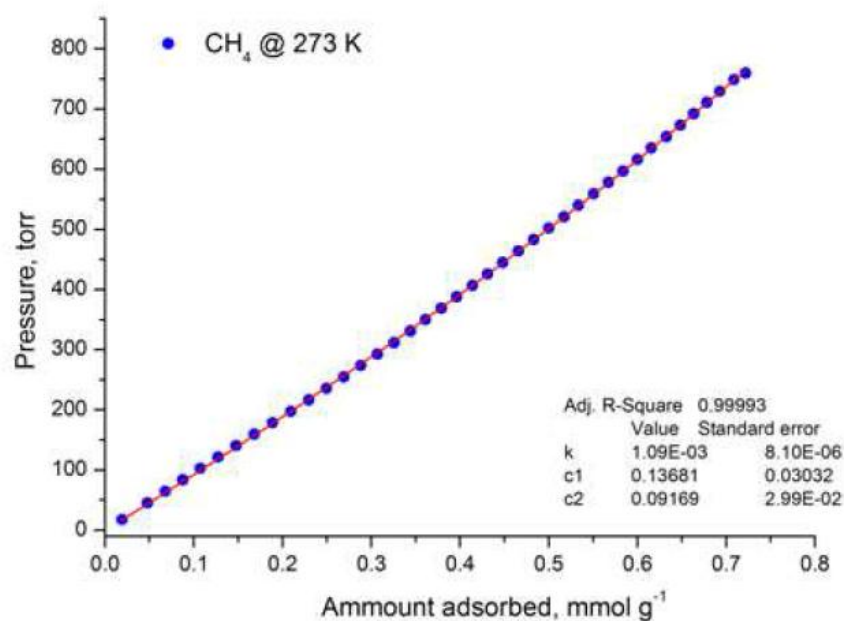
**Σχήμα 197.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CH<sub>4</sub> στους 273K και 298K για το UoC-4<sub>HCl</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



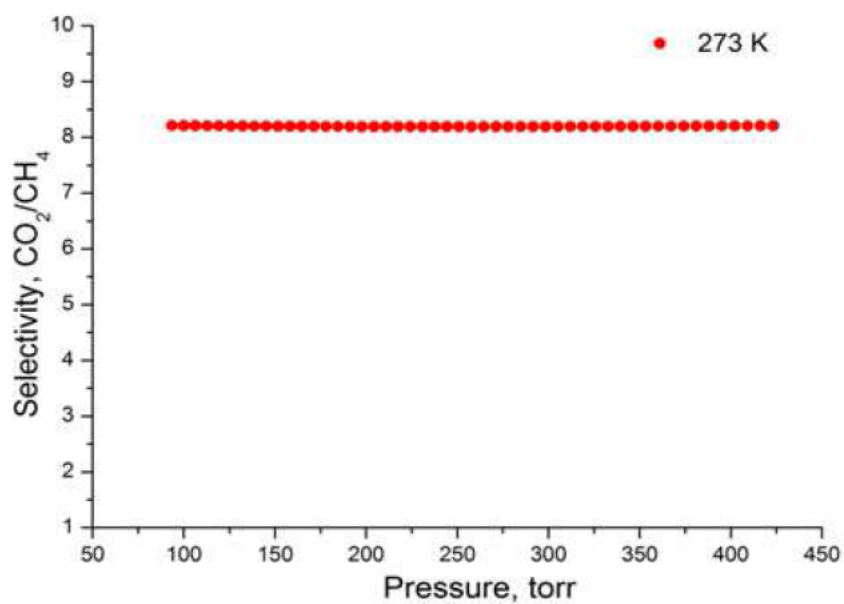
**Σχήμα 198.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-4<sub>HCl</sub> σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



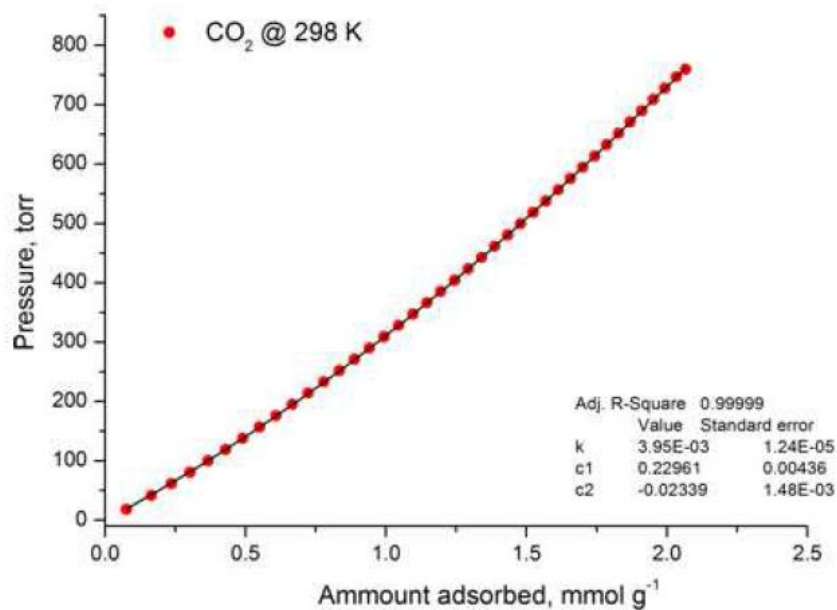
**Σχήμα 199.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-4<sub>HCl</sub> στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



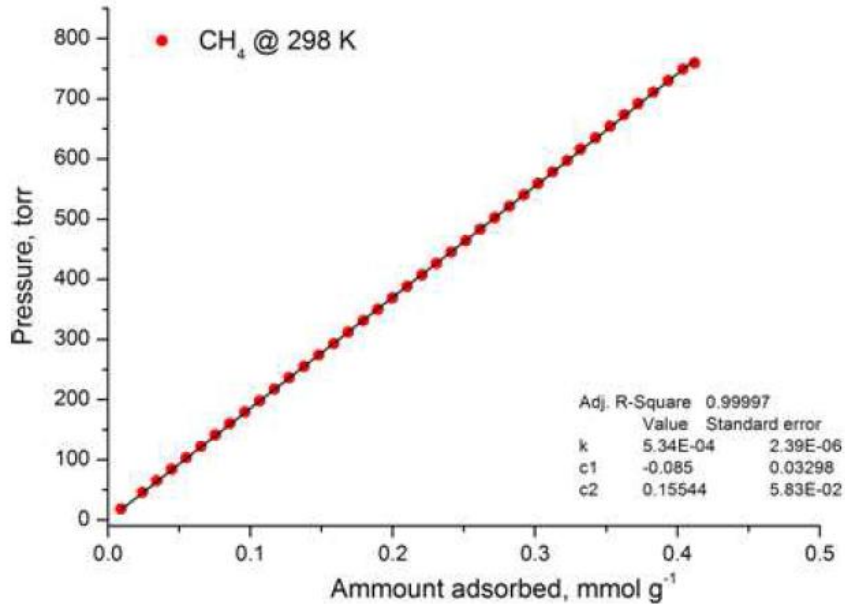
**Σχήμα 200.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-4<sub>HCl</sub> στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



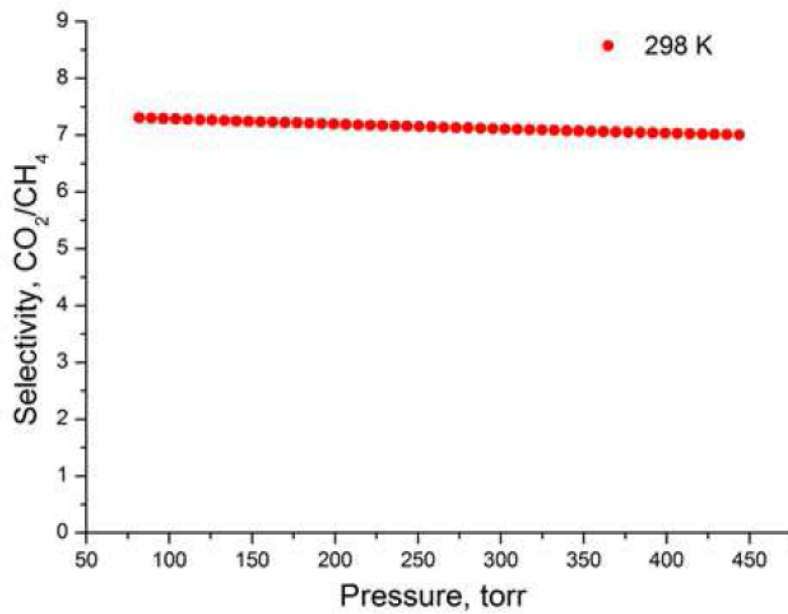
**Σχήμα 201.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 273K για το UoC-4<sub>HCl</sub>, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



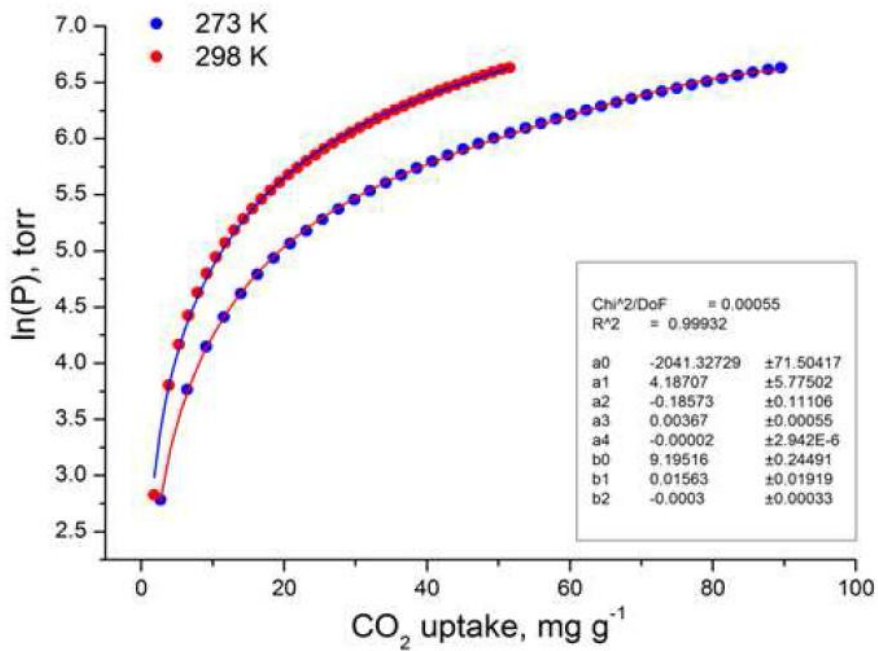
**Σχήμα 202.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-4<sub>HCl</sub> στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



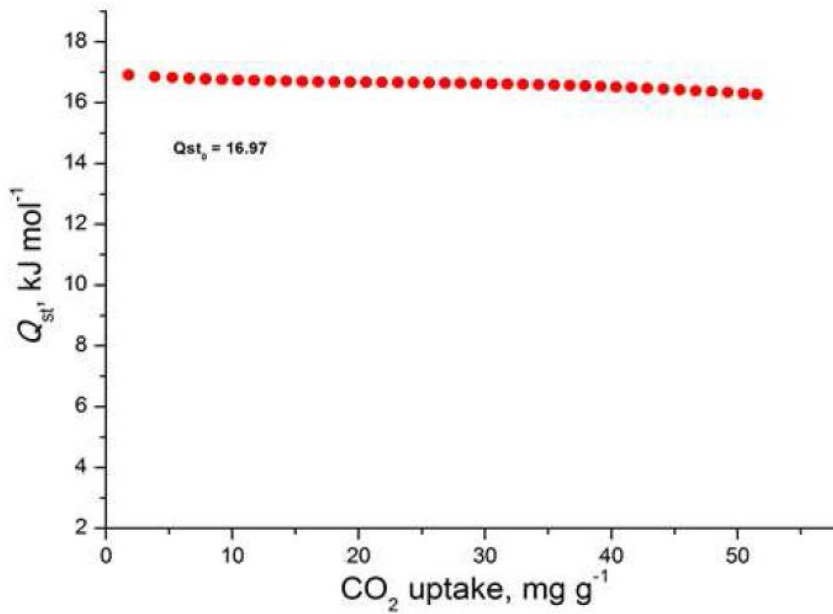
**Σχήμα 203.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-4<sub>HCl</sub> στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



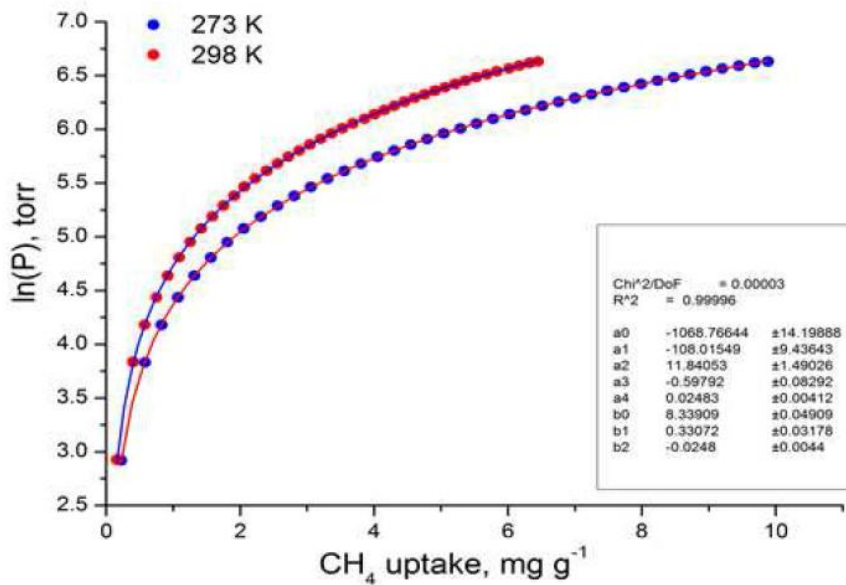
**Σχήμα 204.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 298K για το UoC-4<sub>HCl</sub>, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



**Σχήμα 205.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K και 298K για το UoC-5<sub>HCl</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.

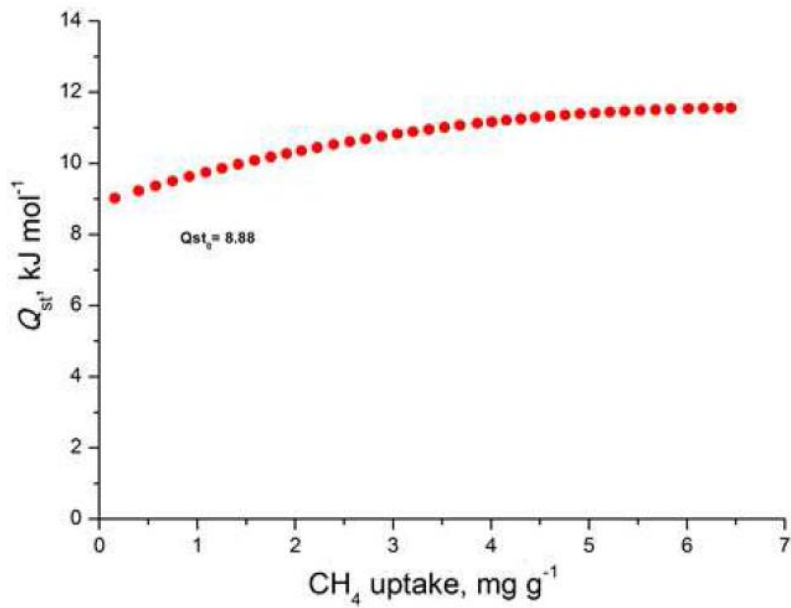


**Σχήμα 206.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-5<sub>HCl</sub> σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.

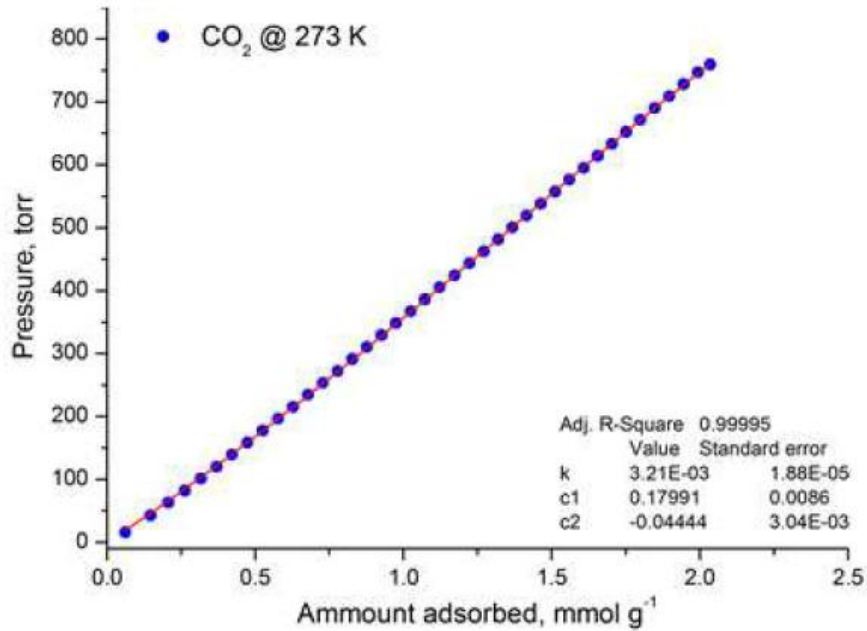


**Σχήμα 207.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CH<sub>4</sub> στους 273K και 298K για το UoC-5<sub>HCl</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.

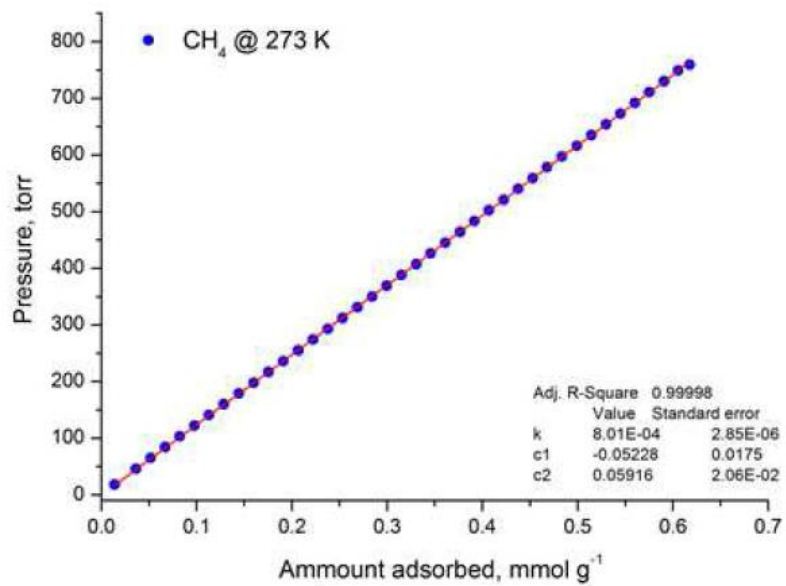




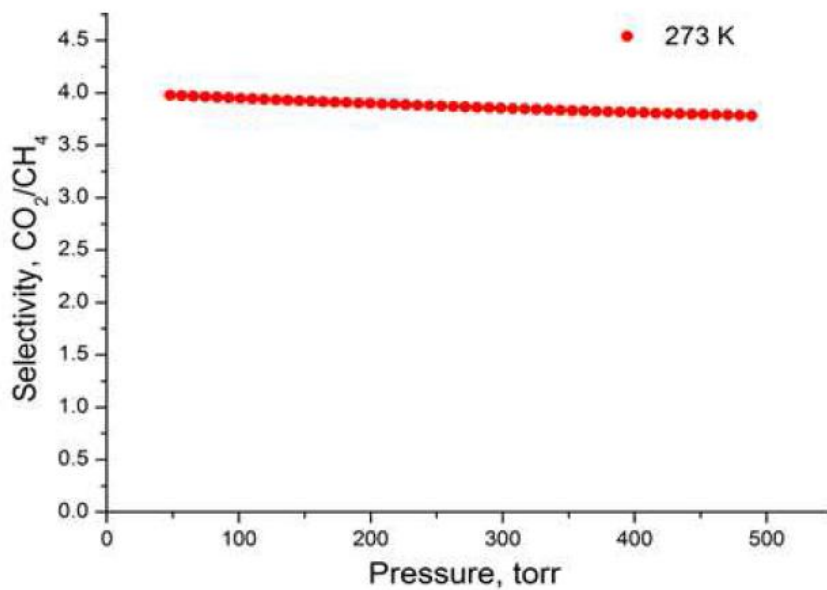
**Σχήμα 208.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης  $\text{CH}_4$  του  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$  σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



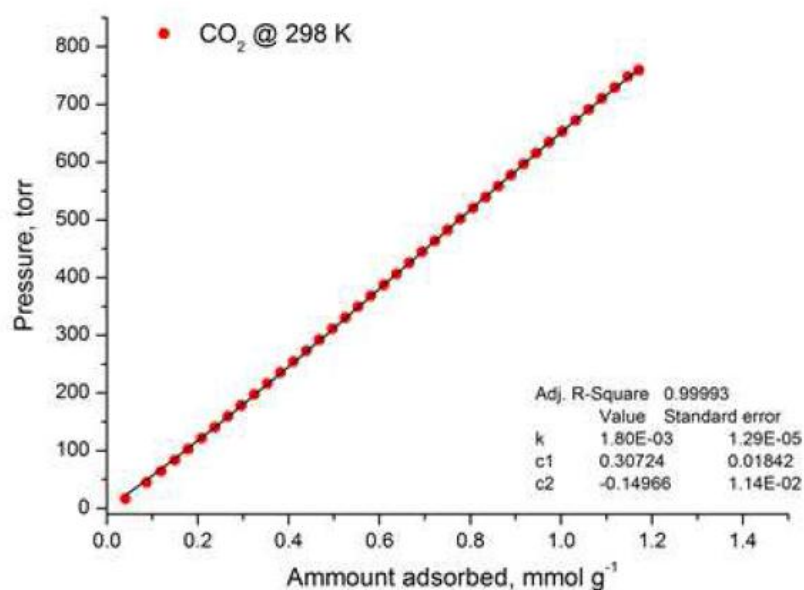
**Σχήμα 209.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης  $\text{CO}_2$  του  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$  στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



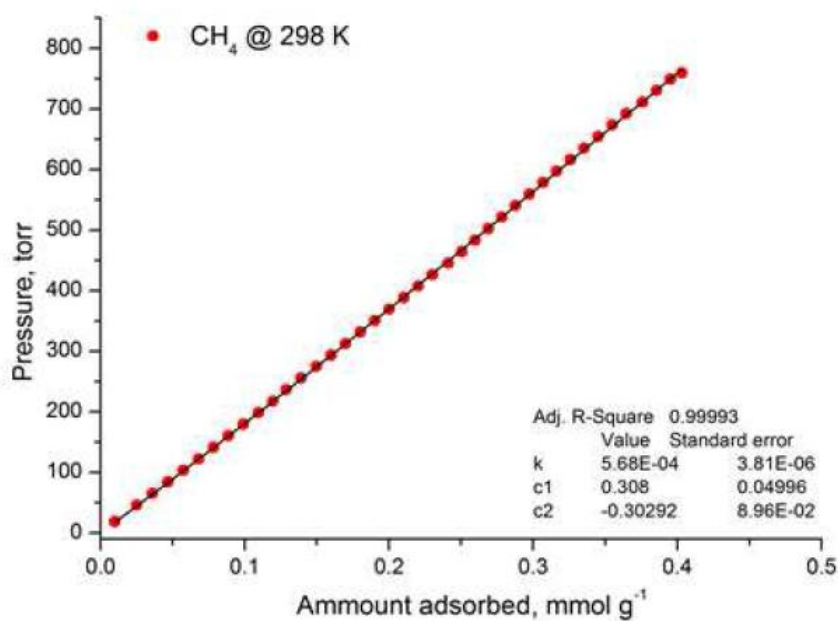
**Σχήμα 210.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-5<sub>HCl</sub> στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



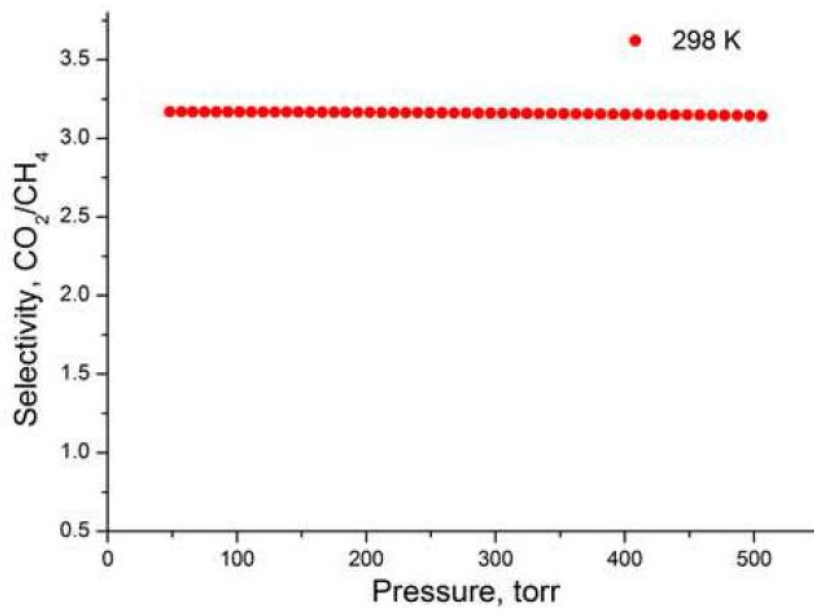
**Σχήμα 211.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 273K για το UoC-5<sub>HCl</sub>, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



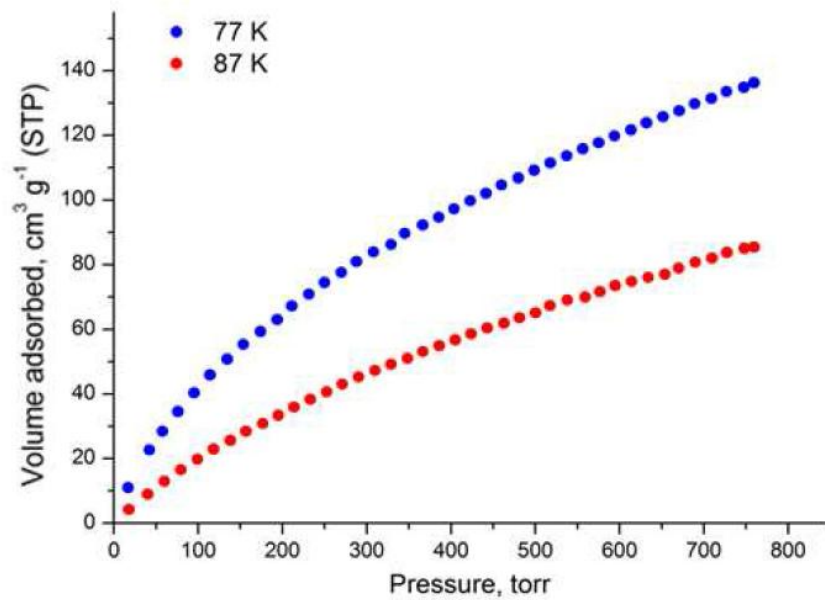
**Σχήμα 212.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-5<sub>HCl</sub> στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



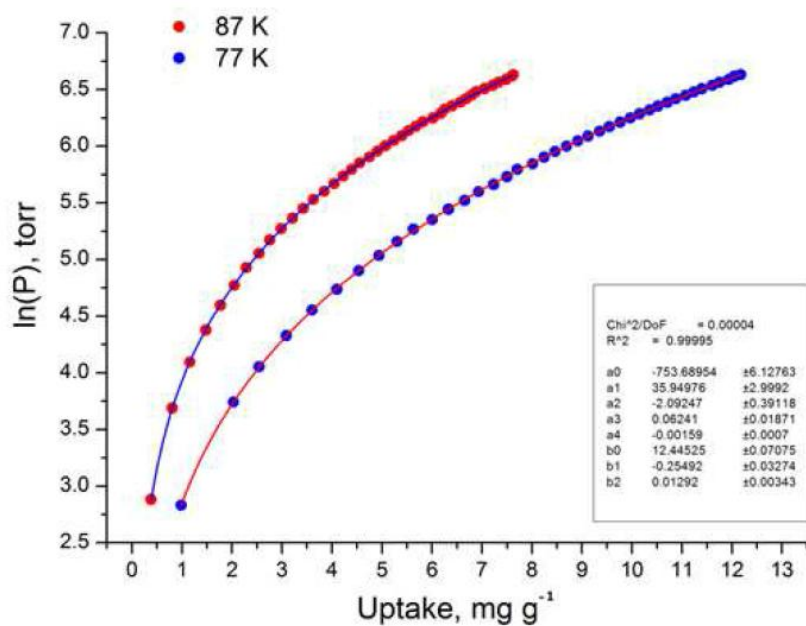
**Σχήμα 213.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-5<sub>HCl</sub> στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



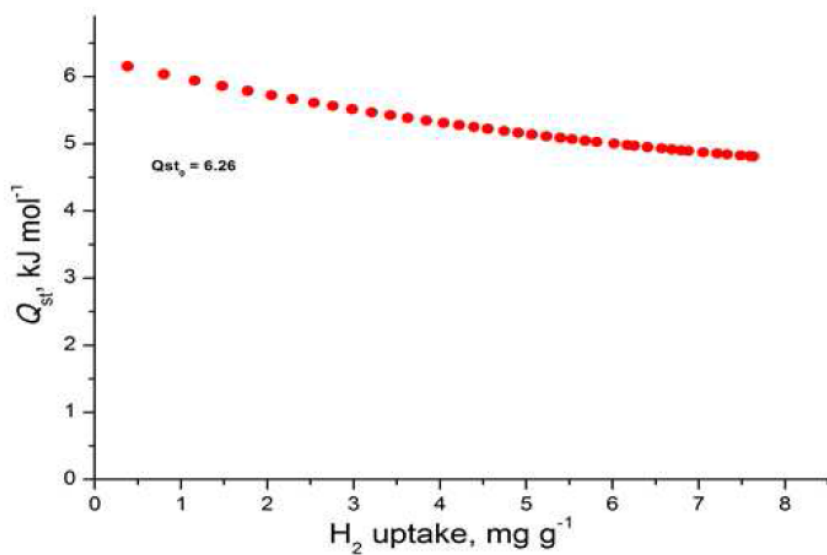
**Σχήμα 214.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 298K για το UoC-5<sub>HCl</sub>, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



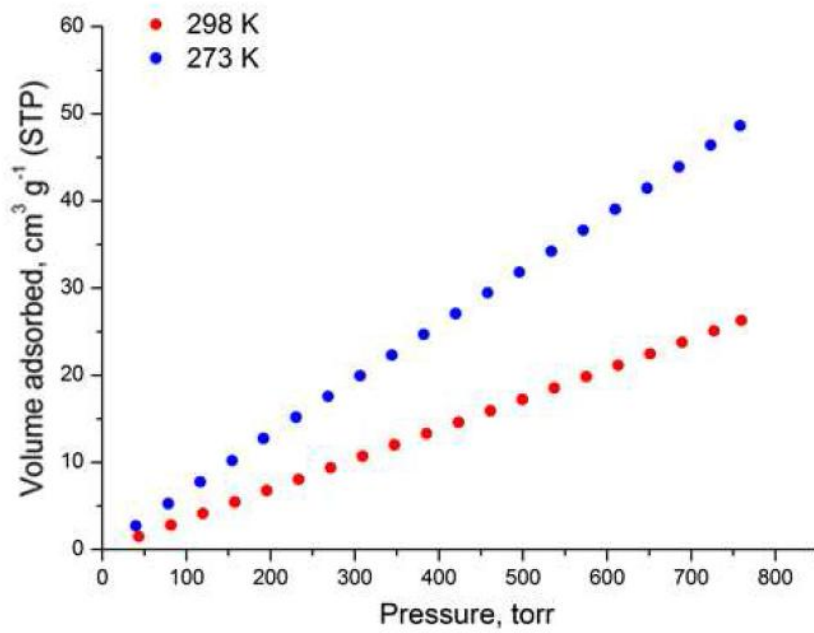
**Σχήμα 215.** Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-5<sub>HCl</sub>.



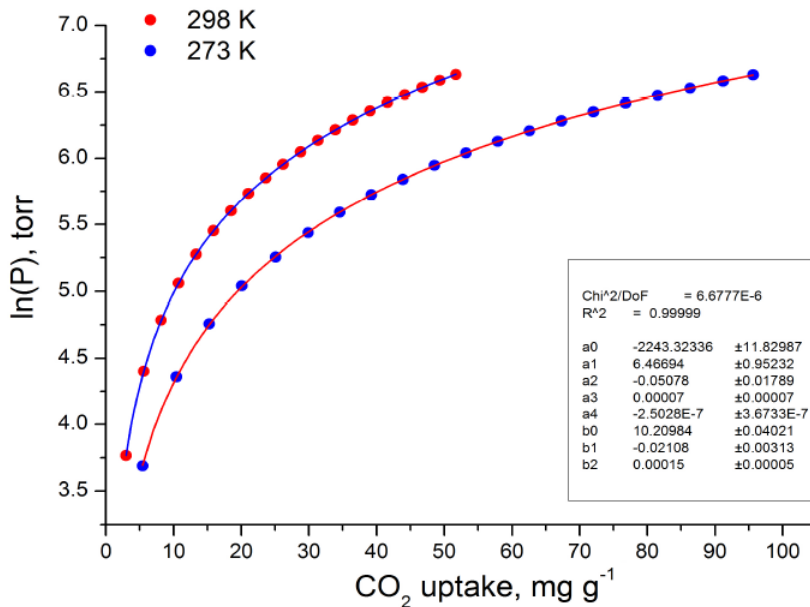
**Σχήμα 216.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-5<sub>HCl</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



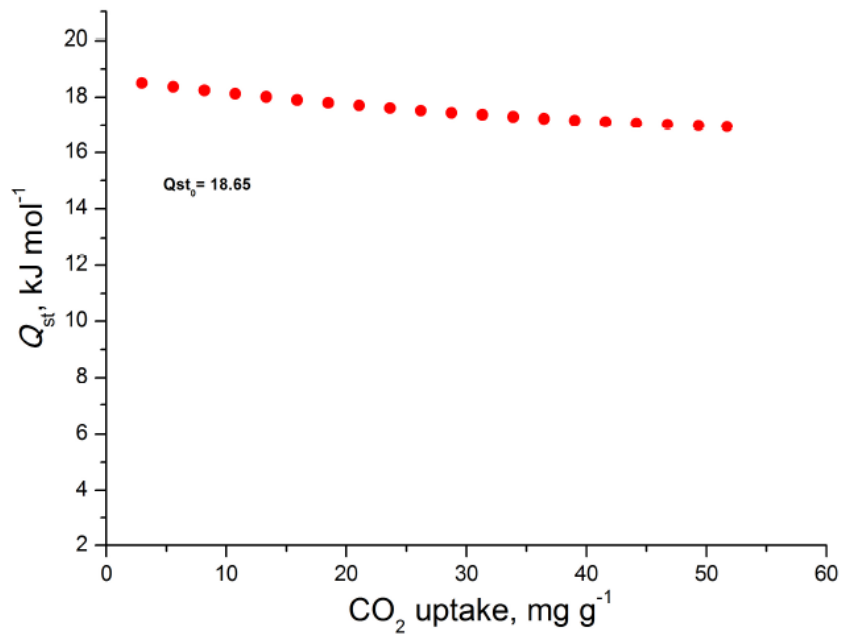
**Σχήμα 217.** Ισοθερμική ενθαλπία προσρόφησης H<sub>2</sub> του UoC-5<sub>HCl</sub> σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



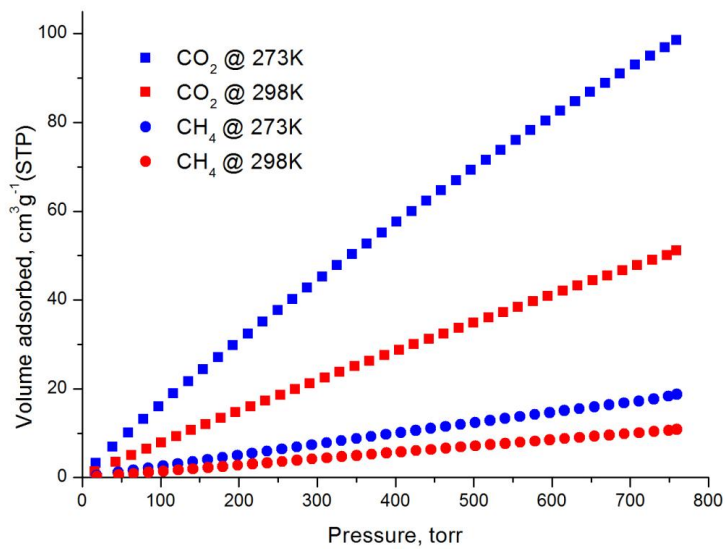
Σχήμα 218. Ισόθερμοι προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-5<sub>AcOH</sub> στους 273K και 298K.



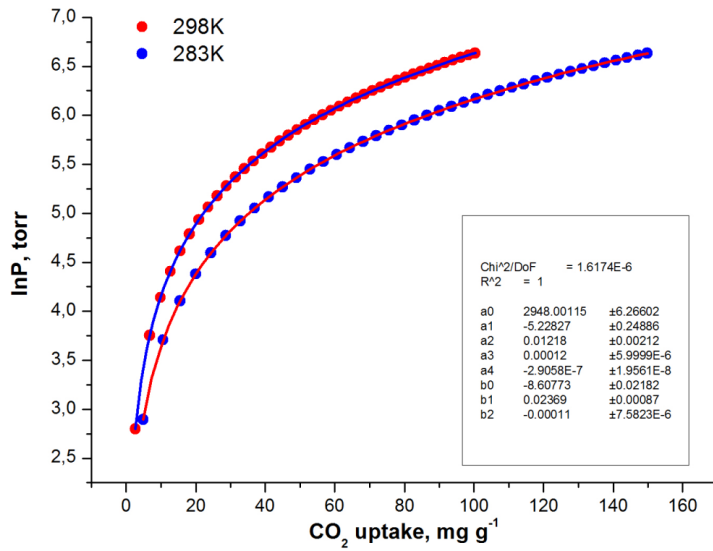
Σχήμα 219. Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K και 298K για το UoC-5<sub>AcOH</sub> σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



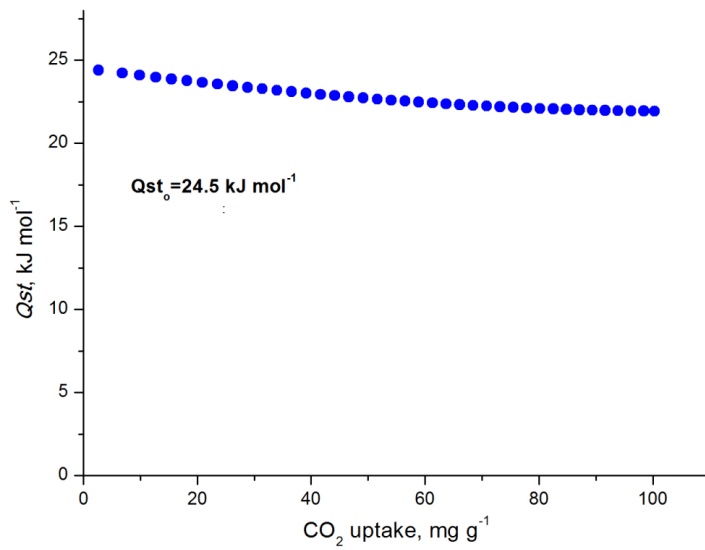
**Σχήμα 220.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-5<sub>AcOH</sub> σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



**Σχήμα 221.** Ισόθερμοι προσρόφησης CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του UoC-6 στους 273K και 298K.

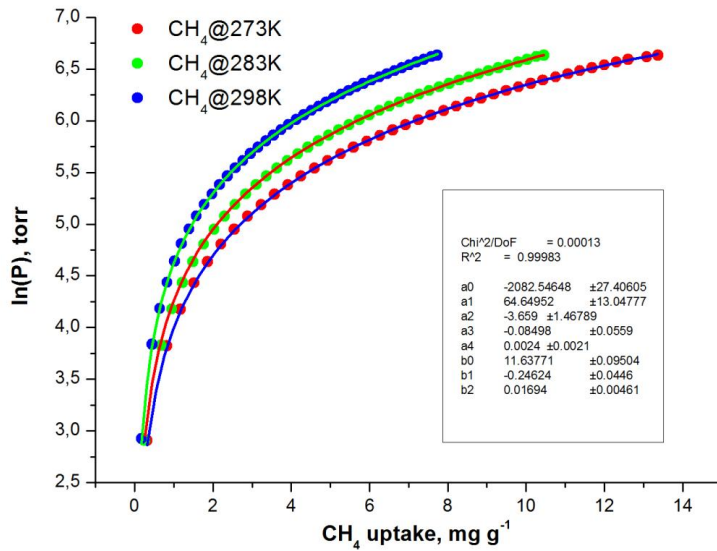


**Σχήμα 222.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K και 298K για το UoC-6 σύμφωνα με την Εξίσωση 6.

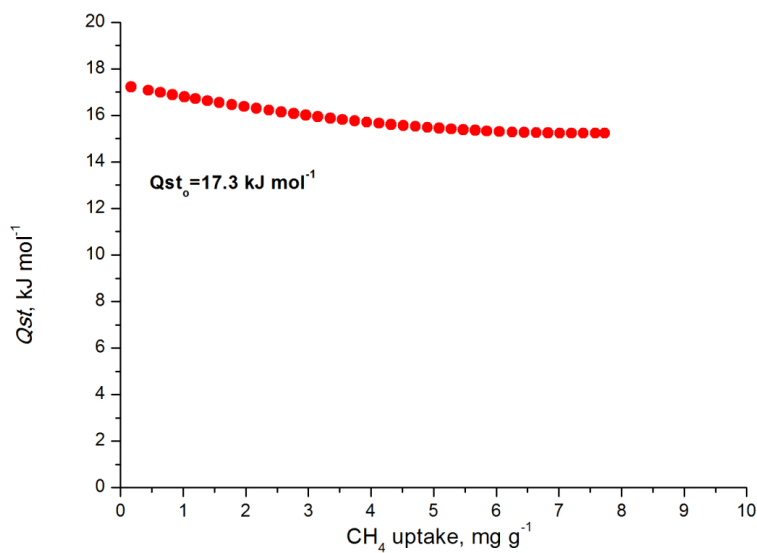


**Σχήμα 223.** Ισοθερμική ενθαλπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-6 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.

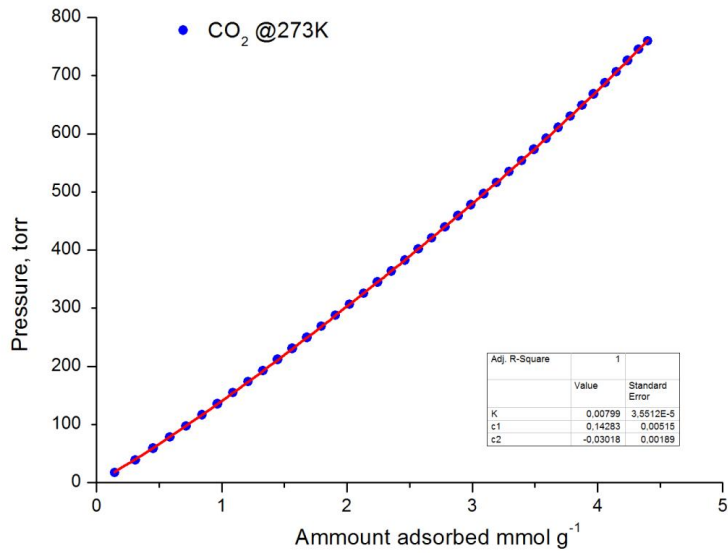




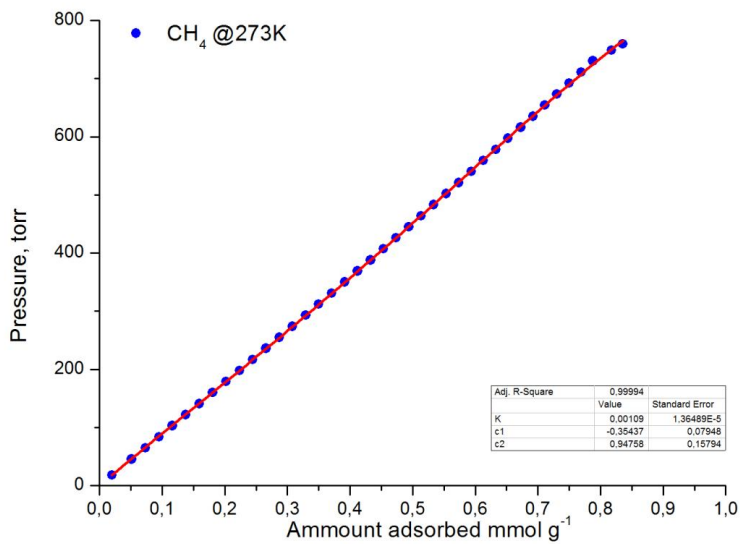
**Σχήμα 224.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K, 283K και 298K για το UoC-6 σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



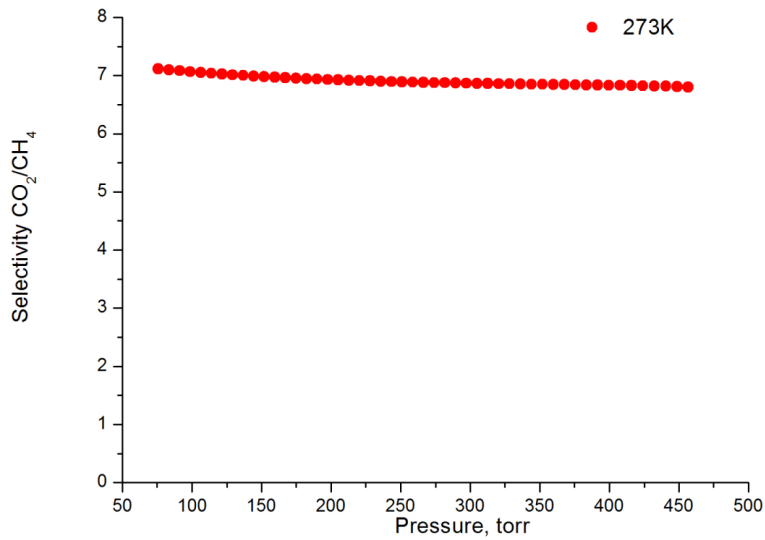
**Σχήμα 225.** Ισοθερμική ενθαλπία προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-6 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



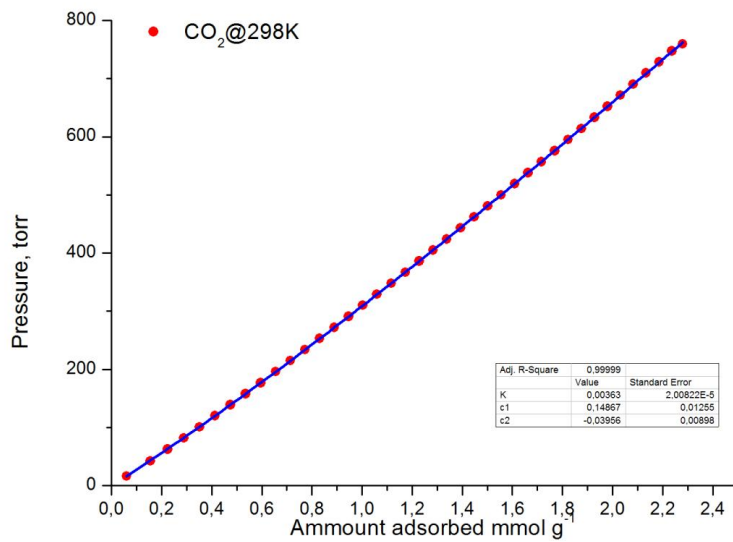
**Σχήμα 226.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-6 στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



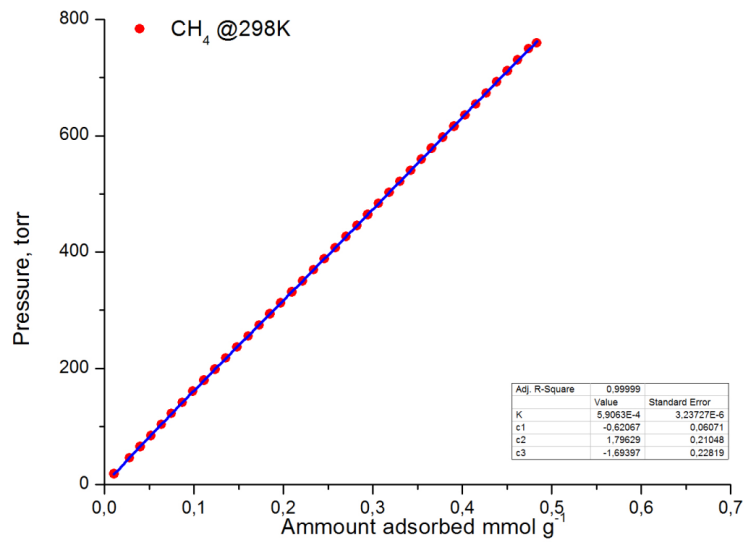
**Σχήμα 227.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-6 στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



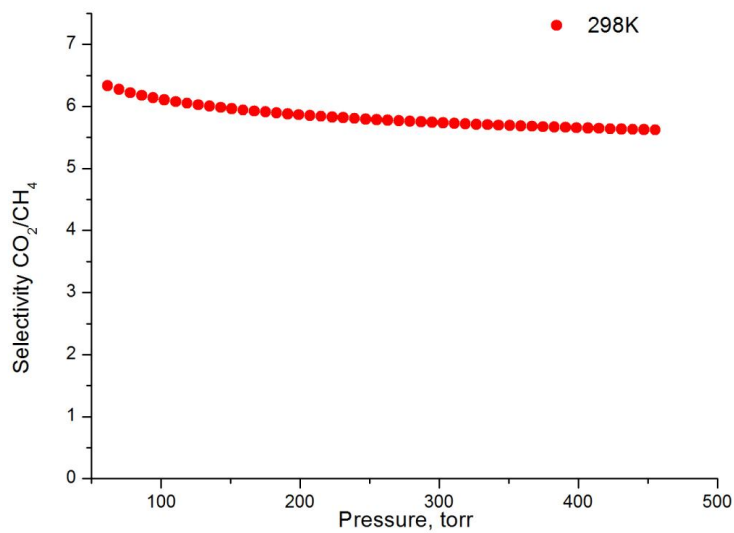
**Σχήμα 228.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 273K για το UoC-6, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



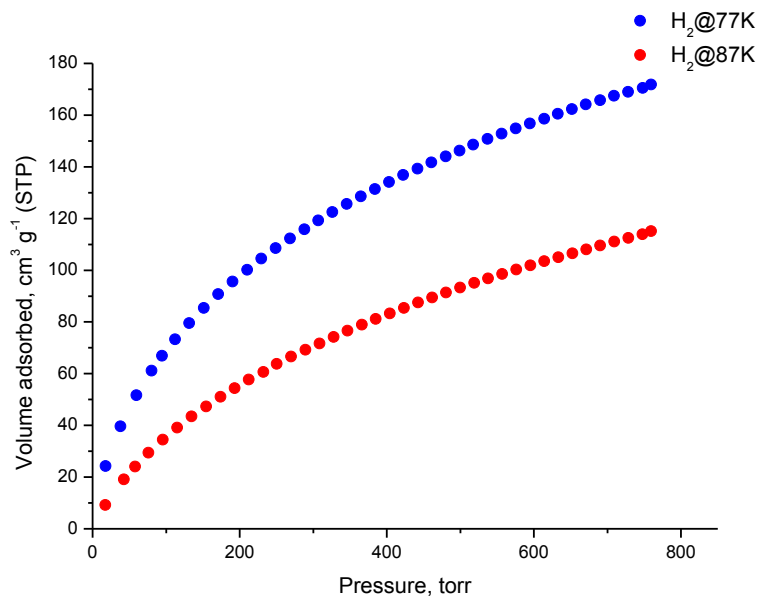
**Σχήμα 229.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-6 στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



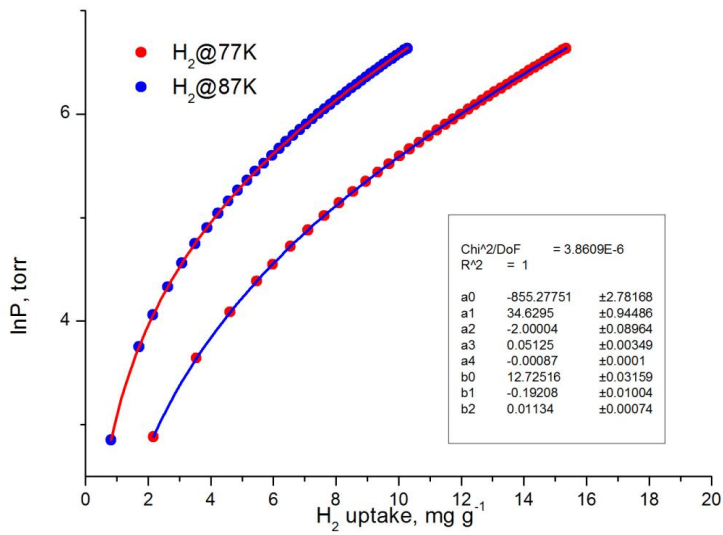
**Σχήμα 230.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-6 στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



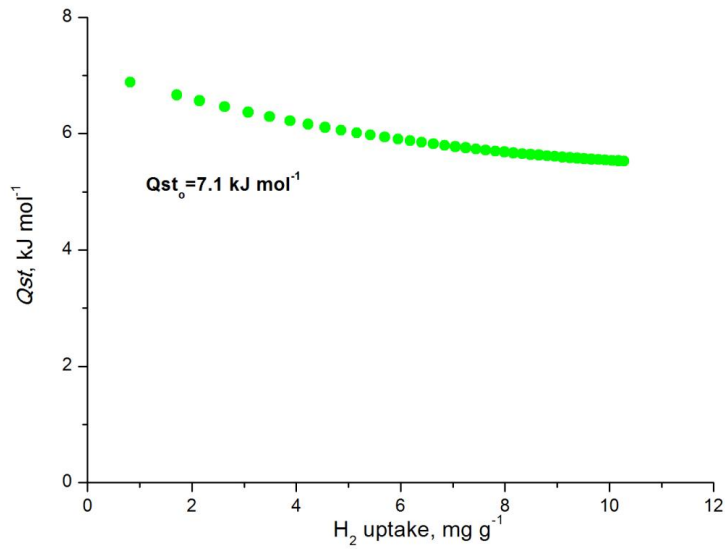
**Σχήμα 231.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 298K για το UoC-6, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



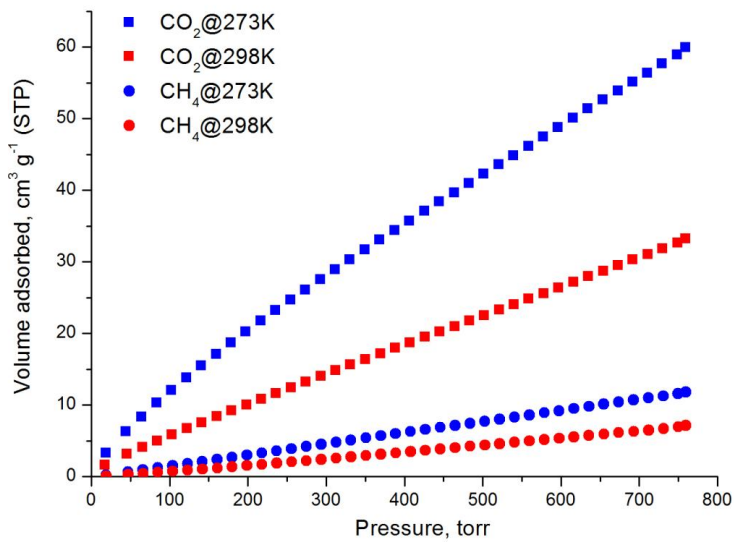
Σχήμα 232. Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-6.



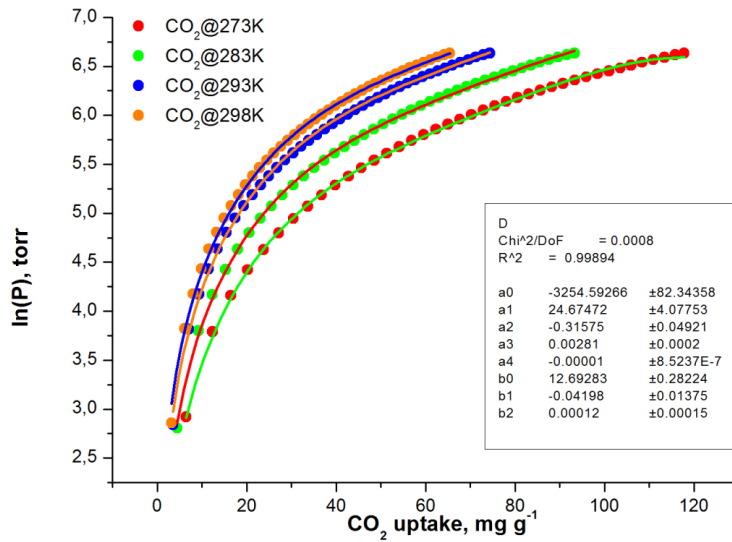
Σχήμα 233. Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-6 σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



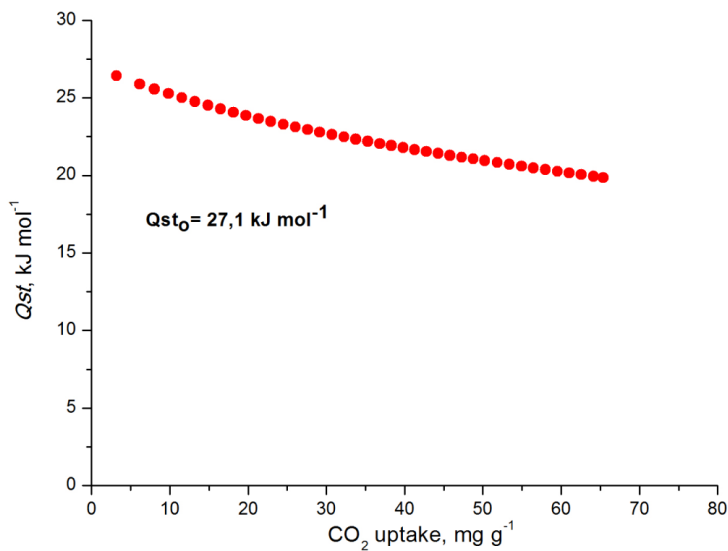
**Σχήμα 234.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης H<sub>2</sub> του UoC-6 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



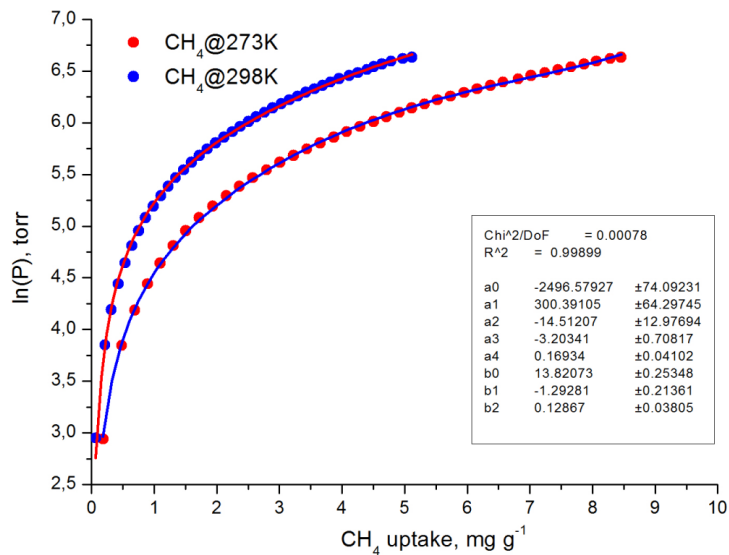
**Σχήμα 235.** Ισόθερμοι προσρόφησης CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του UoC-7 στους 273K και 298K.



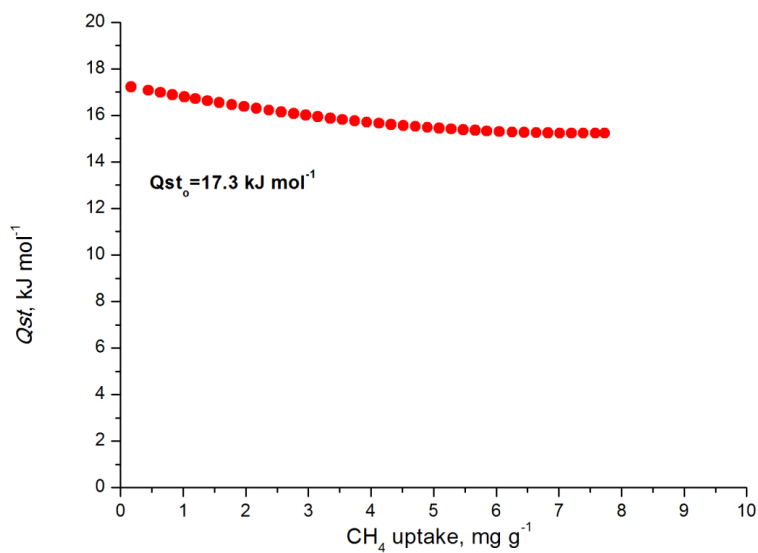
**Σχήμα 236.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CO<sub>2</sub> στους 273K, 283K, 293K και 298K για το UoC-7 σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



**Σχήμα 237.** Ισοστερική ενθαλπία προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-7 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.

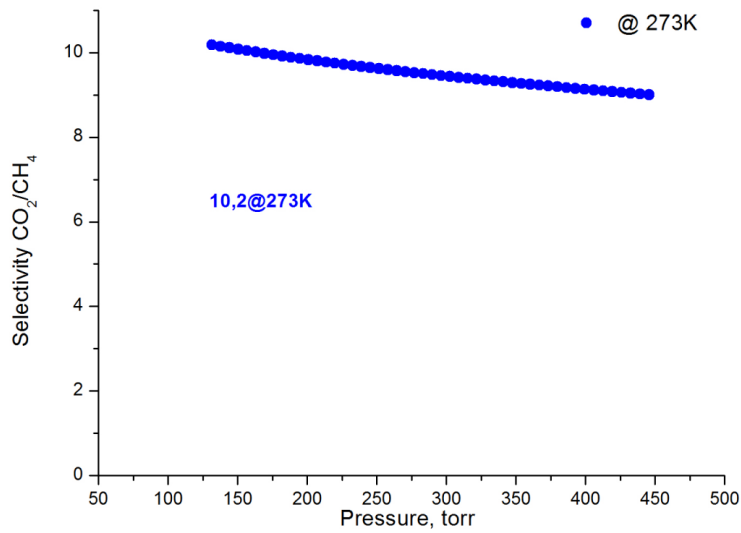


**Σχήμα 238.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CH<sub>4</sub> στους 273K και 298K για το UoC-7 σύμφωνα με την Εξίσωση 6.

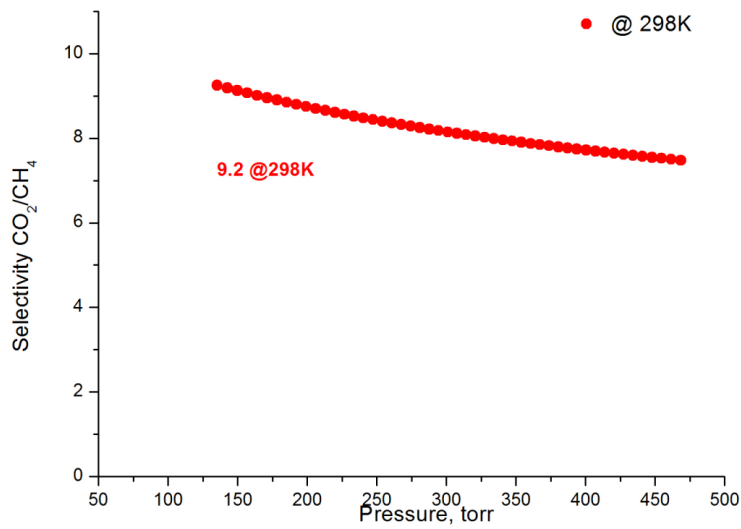


**Σχήμα 239.** Ισοθερμική ενθαλπία προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-7 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.

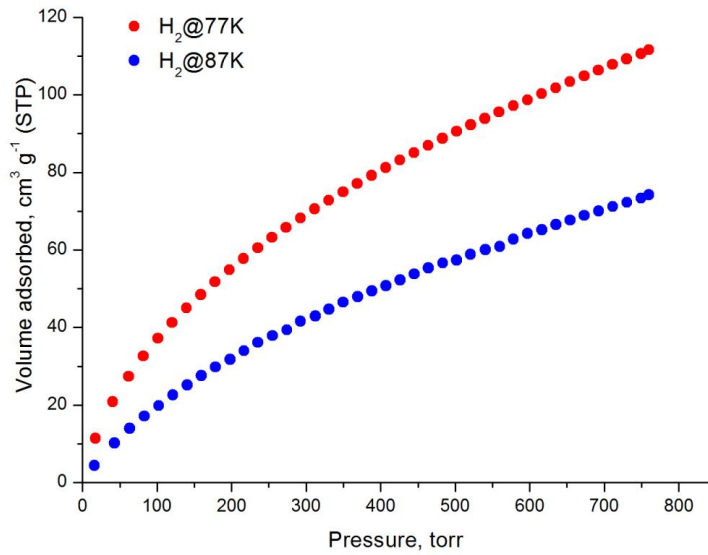




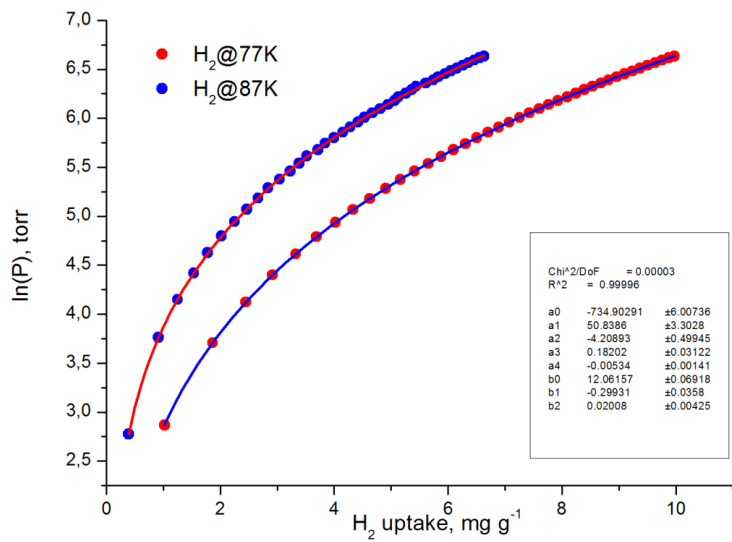
**Σχήμα 240.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 273K για το UoC-7, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



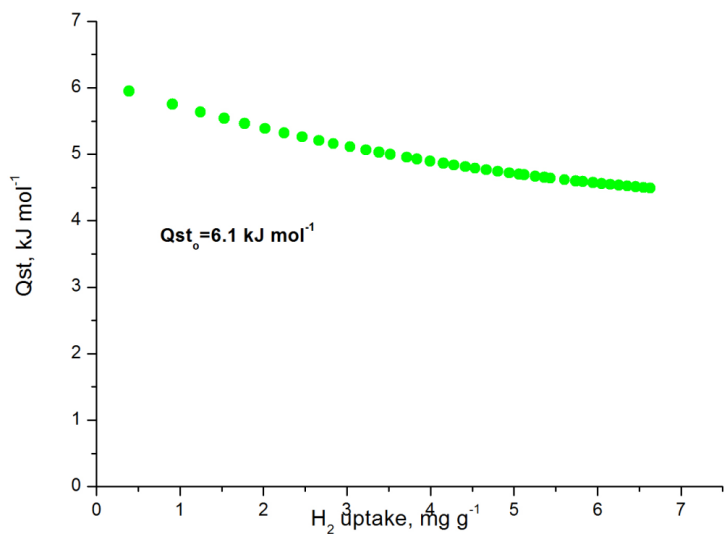
**Σχήμα 241.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 298K για το UoC-7, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



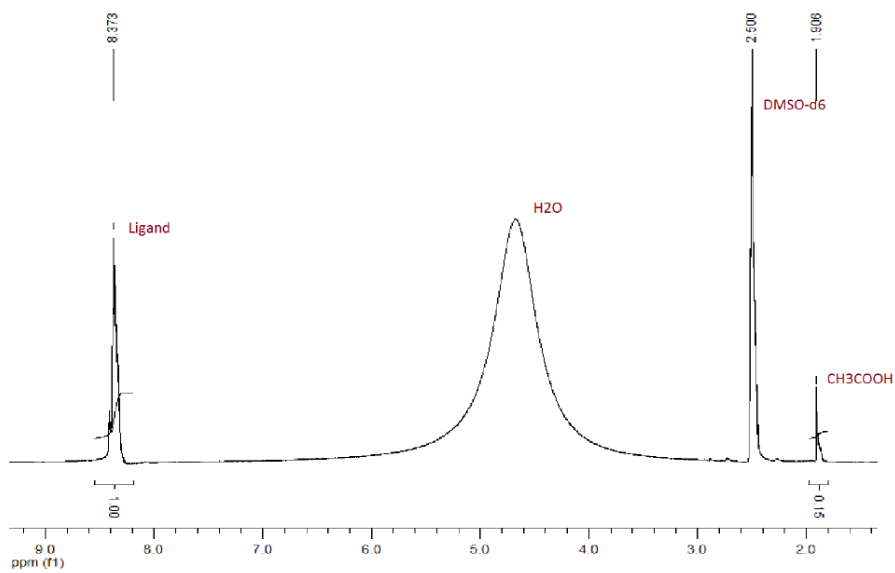
**Σχήμα 242.** Ισόθερμοι προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-7.



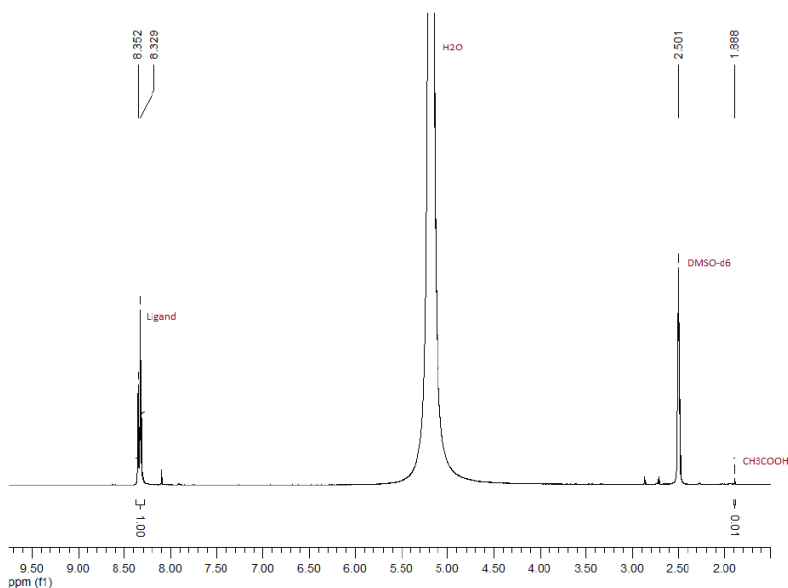
**Σχήμα 243.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-7 σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



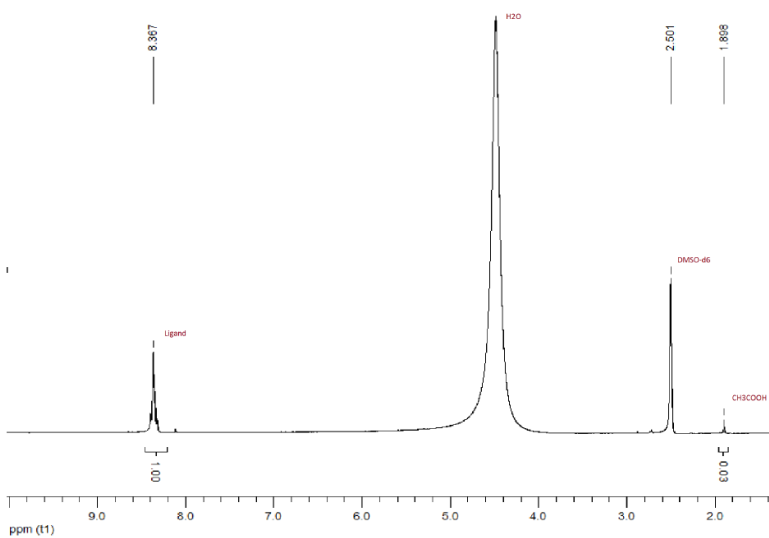
**Σχήμα 244.** Ισοθερική ενθαλπία προσρόφησης H<sub>2</sub> του UoC-7 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



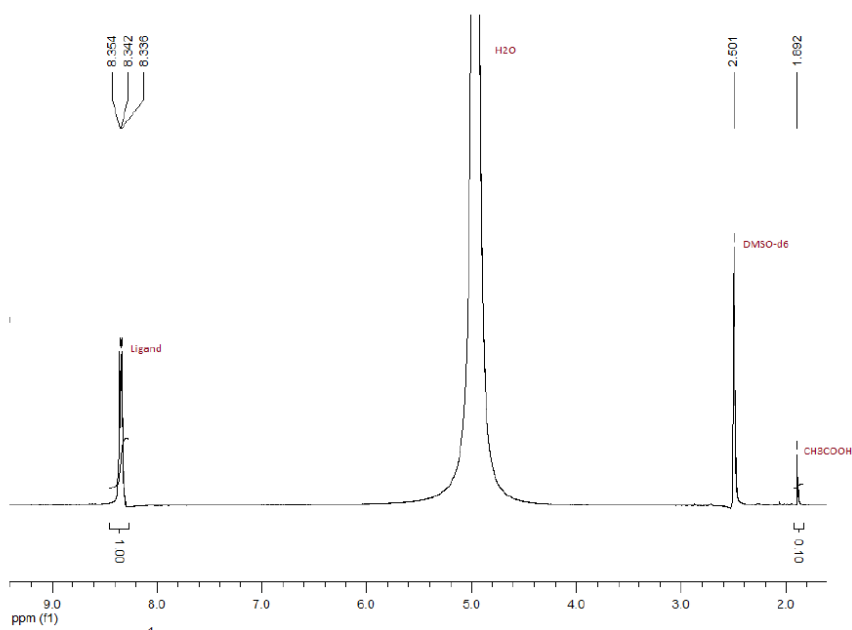
**Σχήμα 245.** Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του κενού διαλυτών UoC-3<sub>AcOH</sub> μετά από διάλυση του δείγματος σε διάλυμα HF/DMSO d<sub>6</sub>.



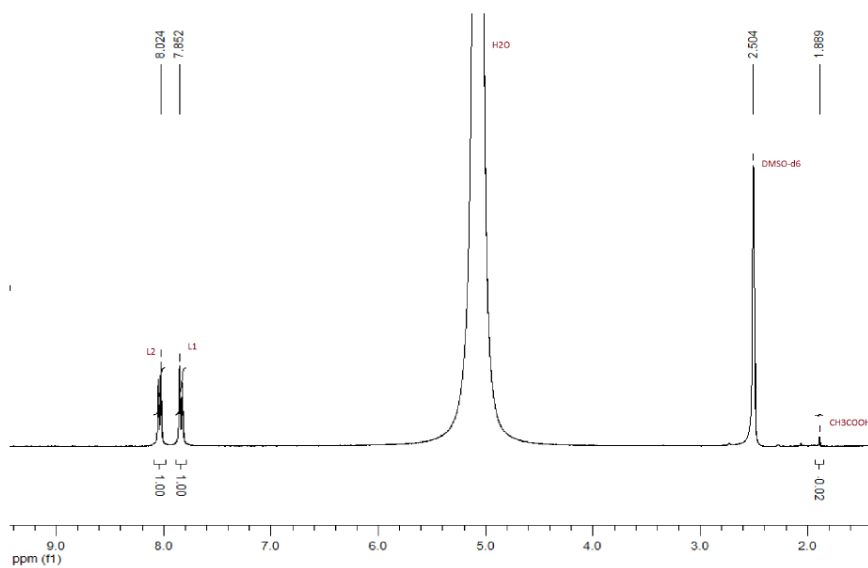
**Σχήμα 246.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του κενού διαλυτών  $\text{UoC-3}_{\text{HCl}}$  μετά από διάλυση του δείγματος σε διάλυμα  $\text{HF/DMSO } d_6$ . Τα παρατηρούμενα υπολείματα οξικού οξέος οφείλονται στην παρουσία του ως ίχνος στην ακετόνη με την οποία εκπλήθηκε το δείγμα πριν την απαέρωσή του.



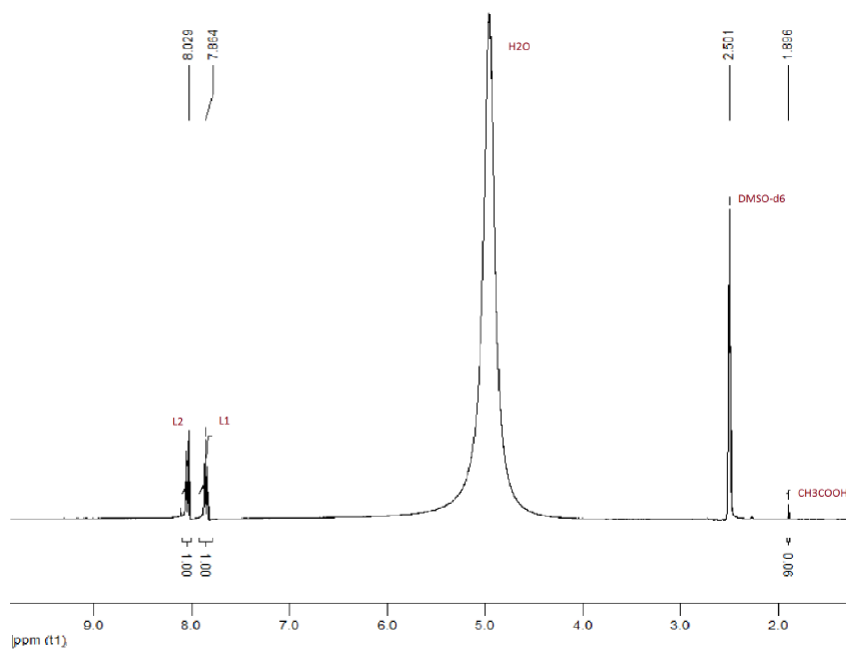
**Σχήμα 247.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του κενού διαλυτών  $\text{UoC-4}_{\text{HCl}}$  μετά από διάλυση του δείγματος σε διάλυμα  $\text{HF/DMSO } d_6$ . Τα παρατηρούμενα υπολείματα οξικού οξέος οφείλονται στην παρουσία του ως ίχνος στην ακετόνη με την οποία εκπλήθηκε το δείγμα πριν την απαέρωσή του.



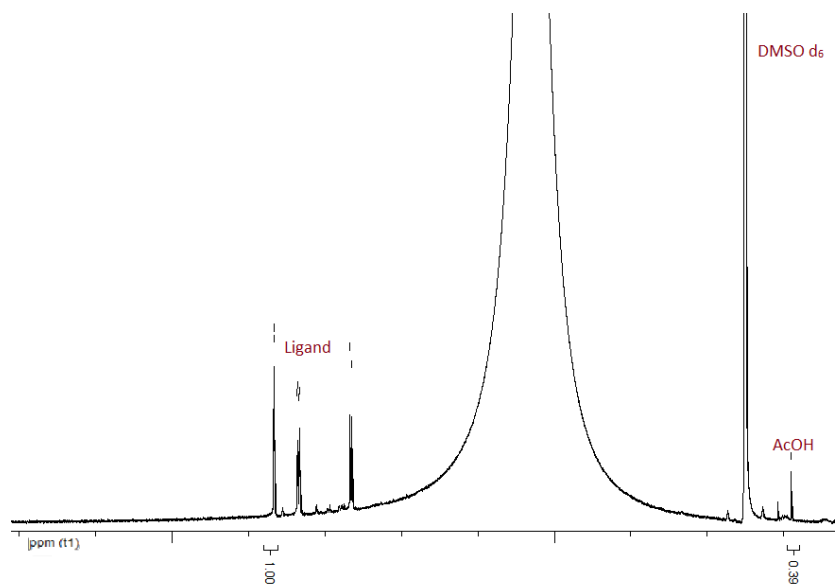
**Σχήμα 248.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του κενού διαλυτών  $\text{UoC-4}_{\text{AcOH}}$  μετά από διάλυση του δείγματος σε διάλυμα  $\text{HF/DMSO } d_6$ .



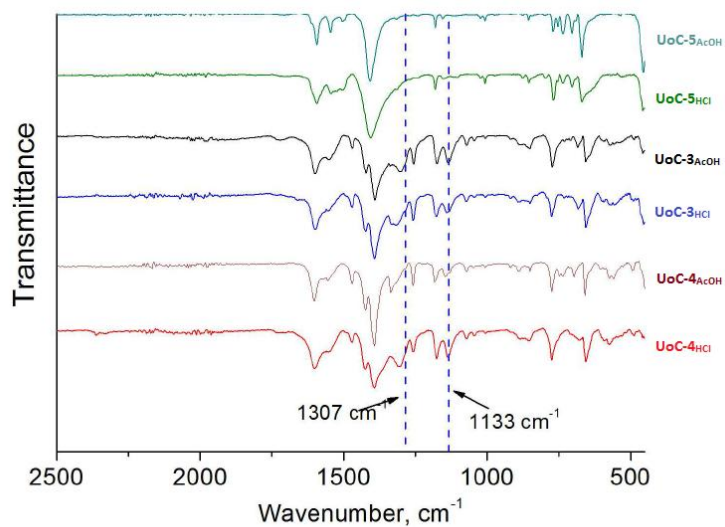
**Σχήμα 249.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του κενού διαλυτών  $\text{UoC-5}_{\text{AcOH}}$  μετά από διάλυση του δείγματος σε διάλυμα  $\text{HF/DMSO } d_6$ .



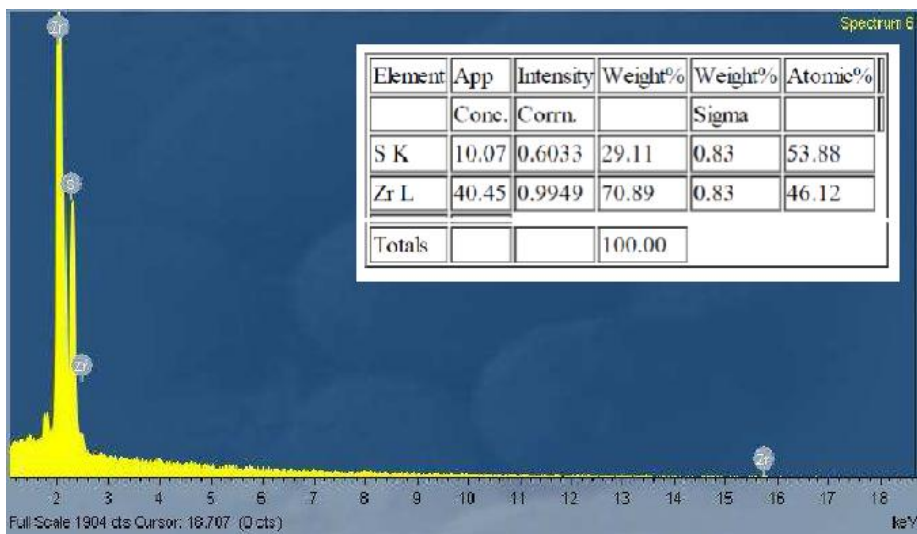
**Σχήμα 250.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του κενού διαλυτών  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$  μετά από διάλυση του δείγματος σε διάλυμα  $\text{HF}/\text{DMSO } d_6$ . Τα παρατηρούμενα υπολείμματα οξικού οξέος οφείλονται στην παρουσία του ως ίχνος στην ακετόνη με την οποία εκπλήθηκε το δείγμα πριν την απαέρωσή του.



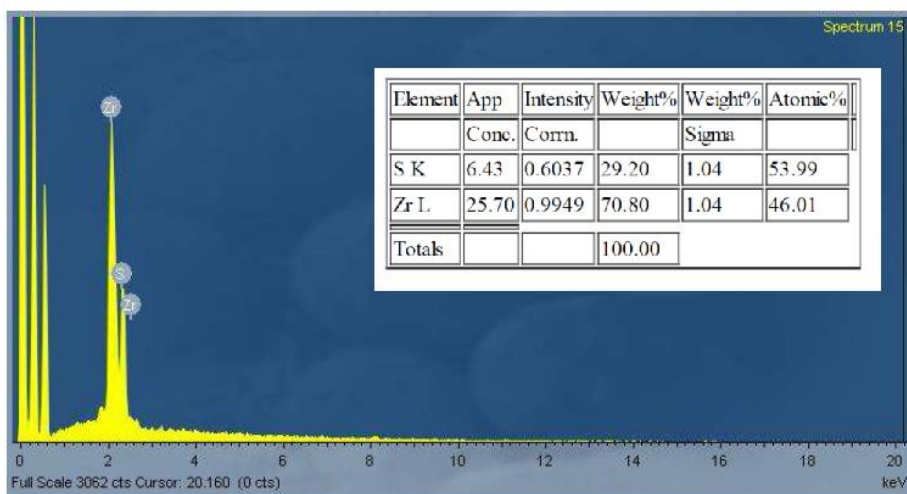
**Σχήμα 251.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του κενού διαλυτών  $\text{UoC-6}$  μετά από διάλυση του δείγματος σε διάλυμα  $\text{HF}/\text{DMSO } d_6$ .



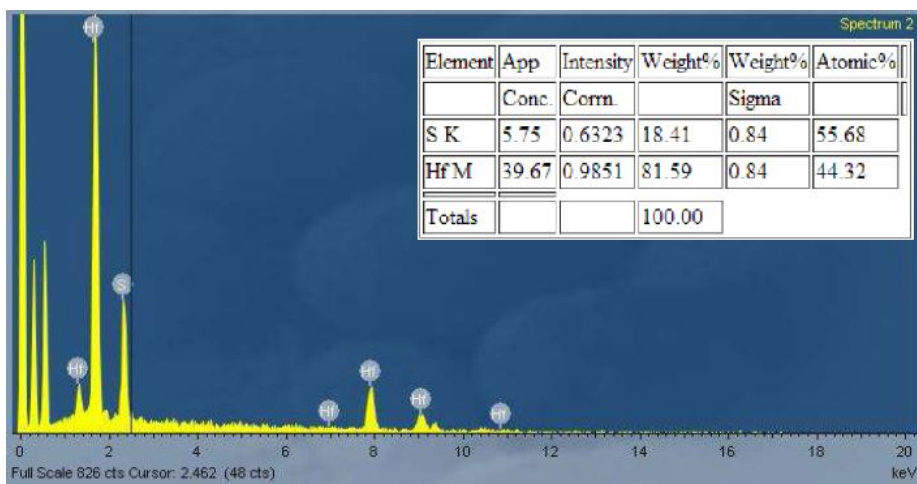
**Σχήμα 252.** Φάσμα ATR-IR των κενών διαλυτών υλικών UO<sub>2</sub>-3 ως -5. Οι κορυφές στα 1307 cm<sup>-1</sup> και η διπλή στα 1170 cm<sup>-1</sup> και 1133 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν στην συμμετρική και ασυμμετρική δόνηση έκτασης της -SO<sub>2</sub> ομάδας αντίστοιχα.



**Σχήμα 253.** Φάσμα EDS του κενού διαλυτών UO<sub>2</sub>-3<sub>AcOH</sub>. Σε παράθεση η αντίστοιχη ποσοτική ανάλυση.

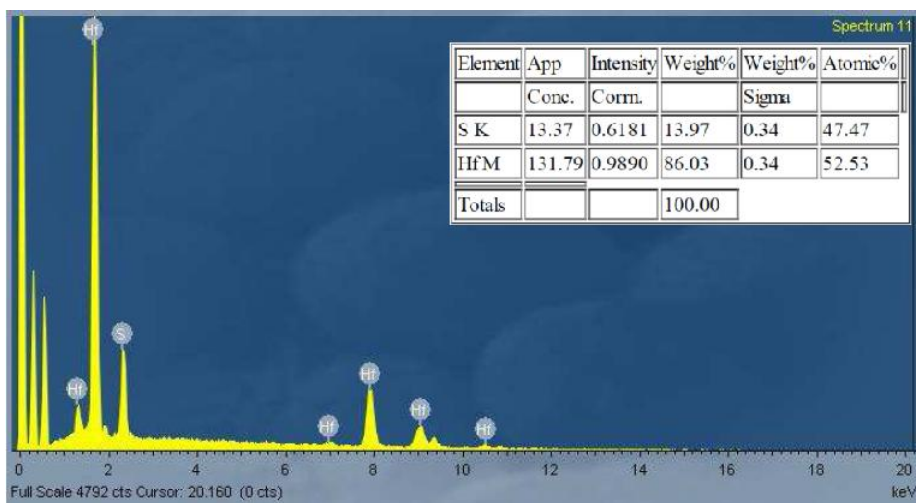


**Σχήμα 254.** Φάσμα EDS του κενού διαλυτών  $UoC-3_{HCl}$ . Δεν παρατηρούνται ιόντα  $Cl^-$ . Σε παράθεση η αντίστοιχη ποσοτική ανάλυση.

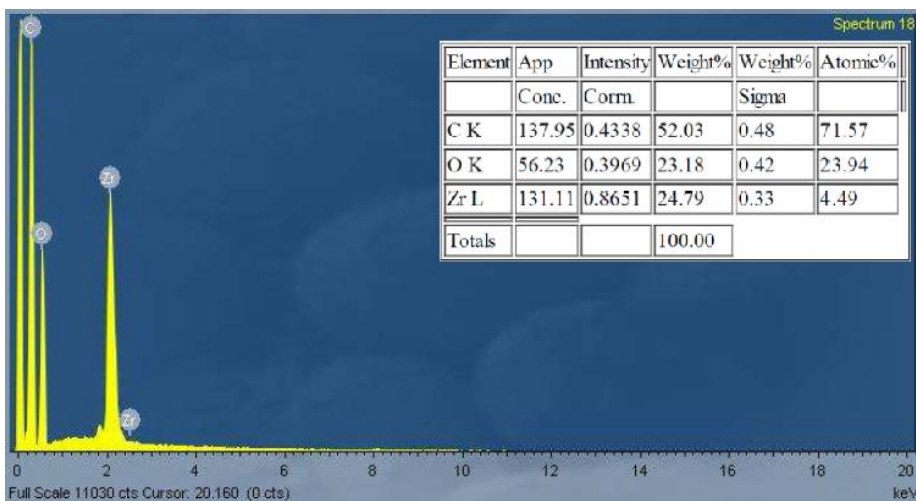


**Σχήμα 255.** Φάσμα EDS του κενού διαλυτών  $UoC-4_{AcOH}$ . Σε παράθεση η αντίστοιχη ποσοτική ανάλυση.

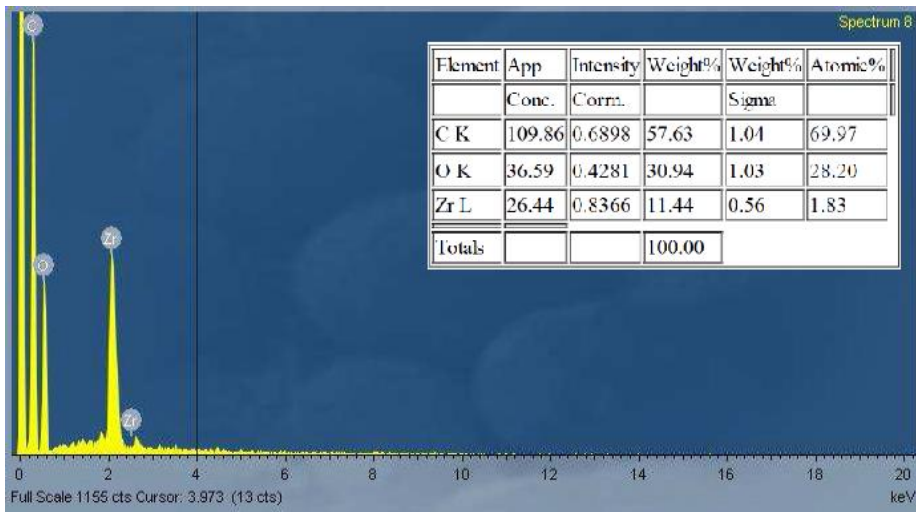




**Σχήμα 256.** Φάσμα EDS του κενού διαλυτών UoC-4<sub>HCl</sub>. Δεν παρατηρούνται ιόντα Cl<sup>-</sup>. Σε παράθεση η αντίστοιχη ποσοτική ανάλυση.

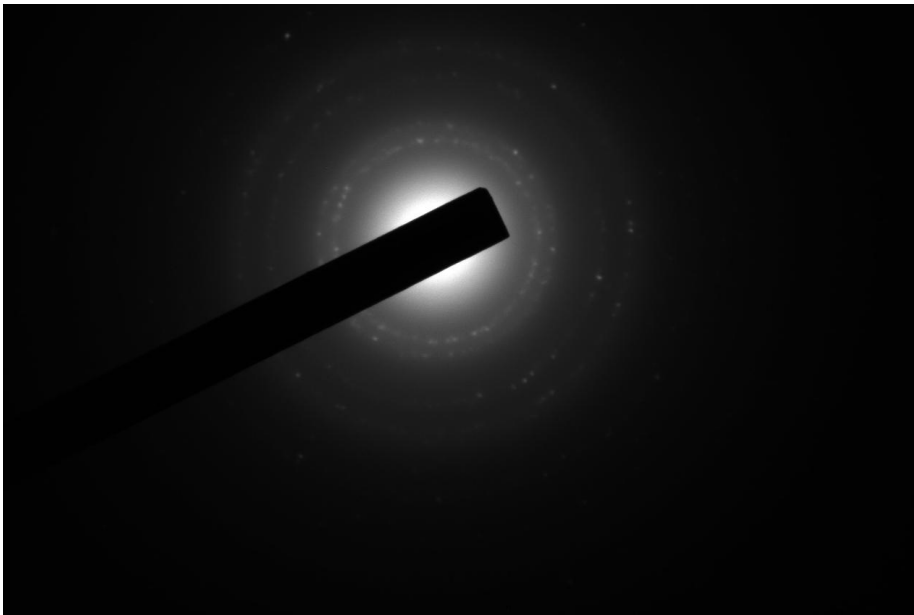


**Σχήμα 257.** Φάσμα EDS του κενού διαλυτών UoC-5<sub>AcOH</sub>. Σε παράθεση η αντίστοιχη ποσοτική ανάλυση.

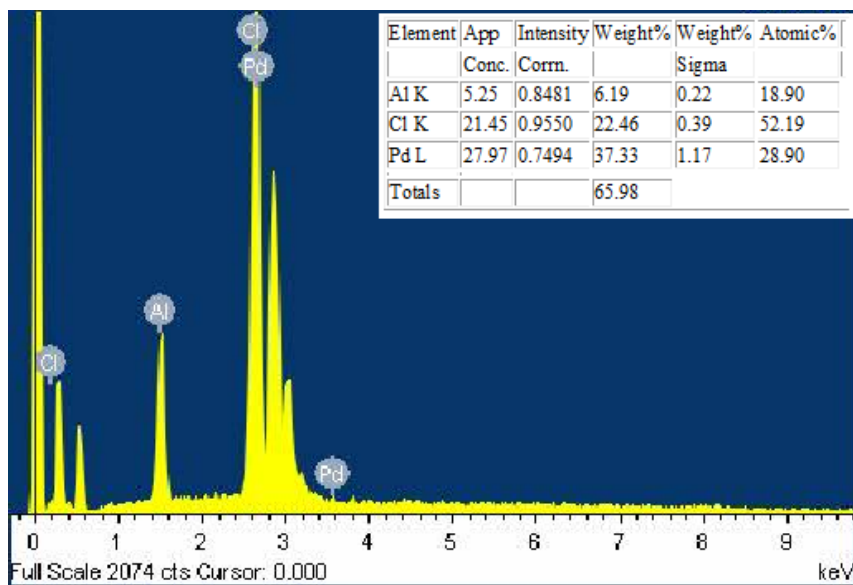


**Σχήμα 258.** Φάσμα EDS του κενού διαλυτών  $\text{UoC-5}_{\text{HCl}}$ . Δεν παρατηρούνται ιόντα  $\text{Cl}^-$ . Σε παράθεση η αντίστοιχη ποσοτική ανάλυση.

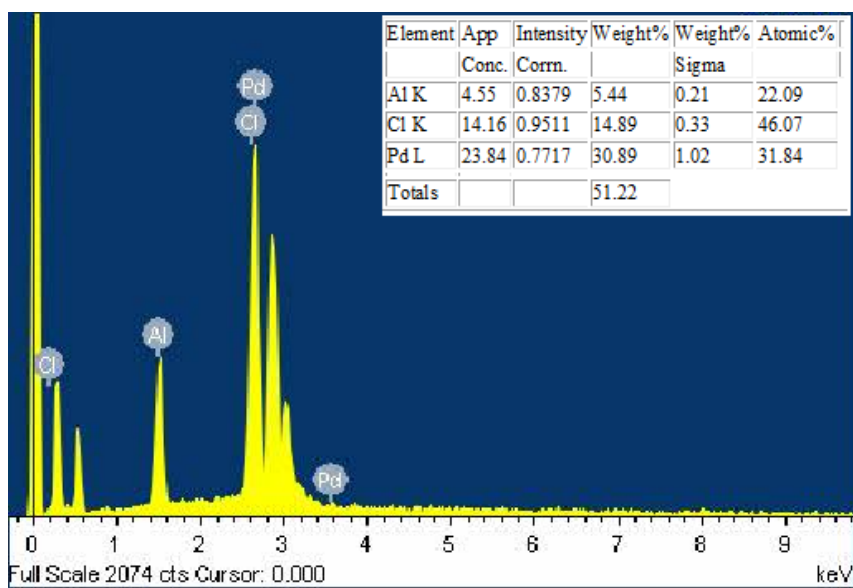
### 3. Μέρος 3°



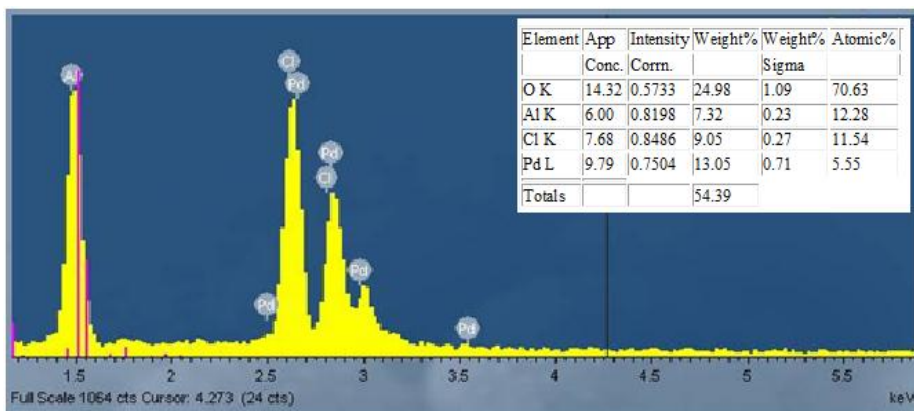
**Σχήμα 259.** Διάγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων του  $\text{UoC-11}_{28}$ .



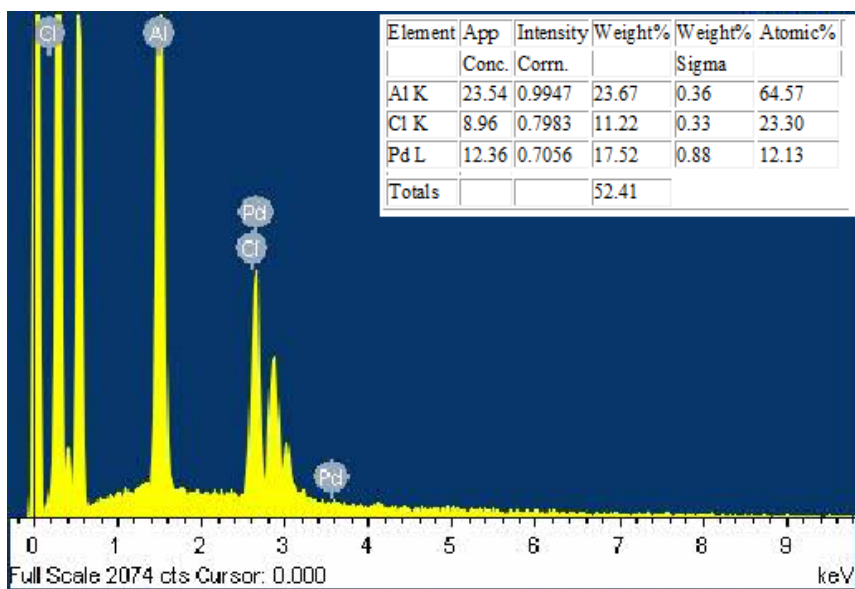
Σχήμα 260. Φάσμα EDS του UoC-11<sub>125</sub>.



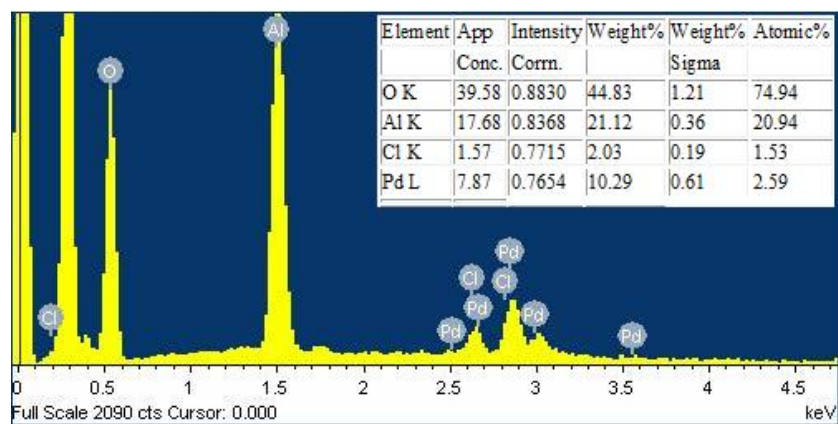
Σχήμα 261. Φάσμα EDS του UoC-11<sub>high</sub> μετά την αναγωγή.



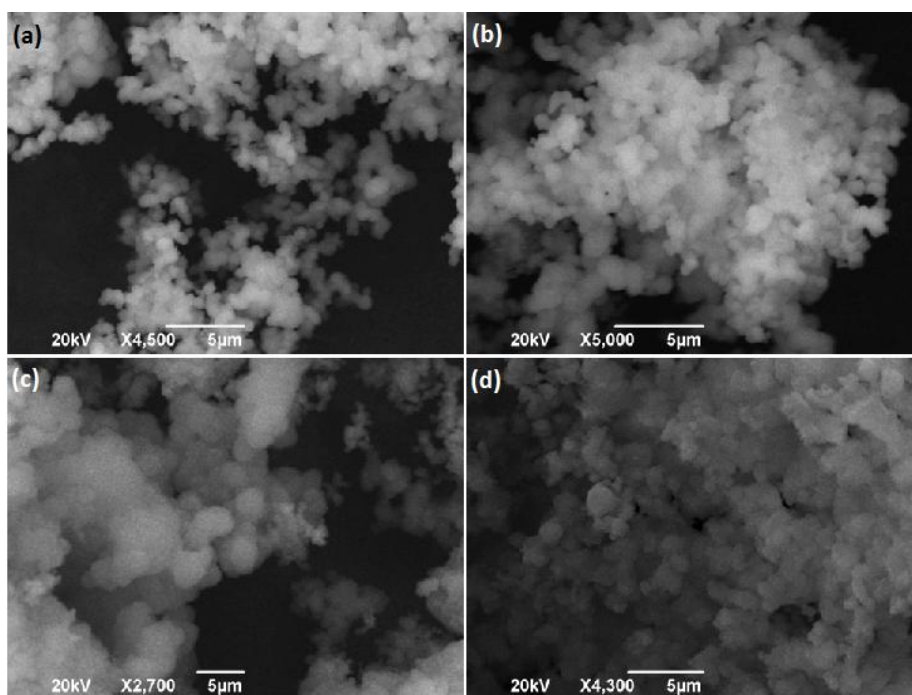
Σχήμα 262. Φάσμα EDS του UoC-11<sub>35</sub>.



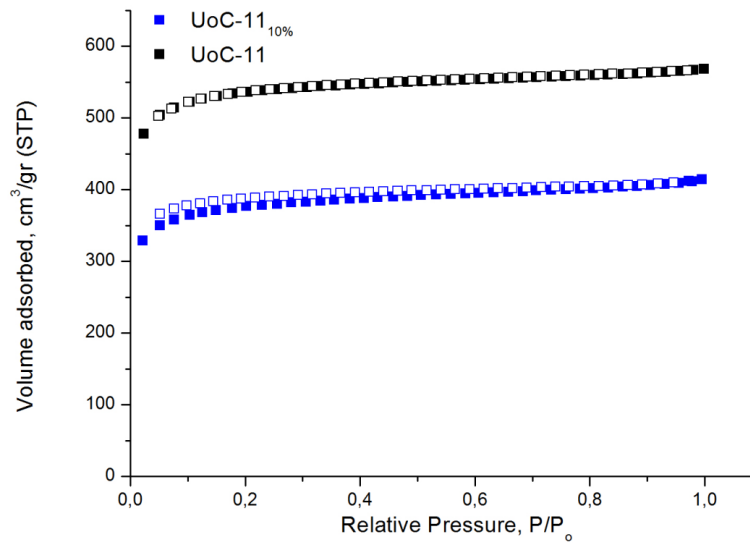
Σχήμα 263. Φάσμα EDS του UoC-11<sub>28</sub>.



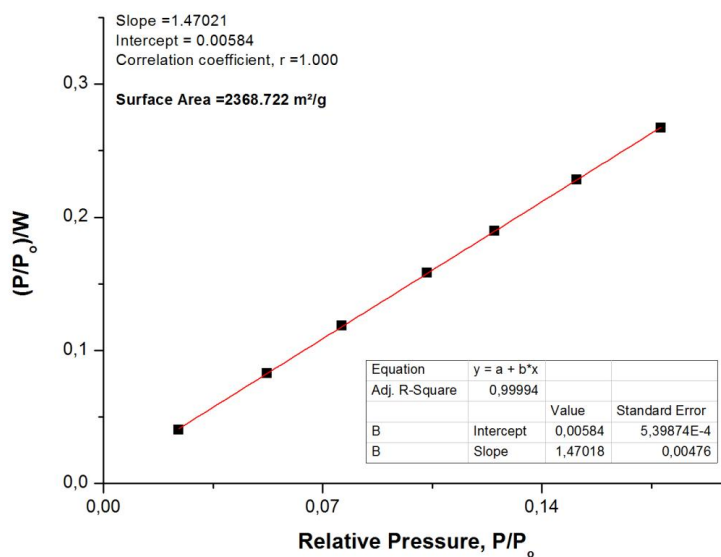
Σχήμα 264. Φάσμα EDS του UoC-11<sub>28</sub> μετά την αναγωγή.



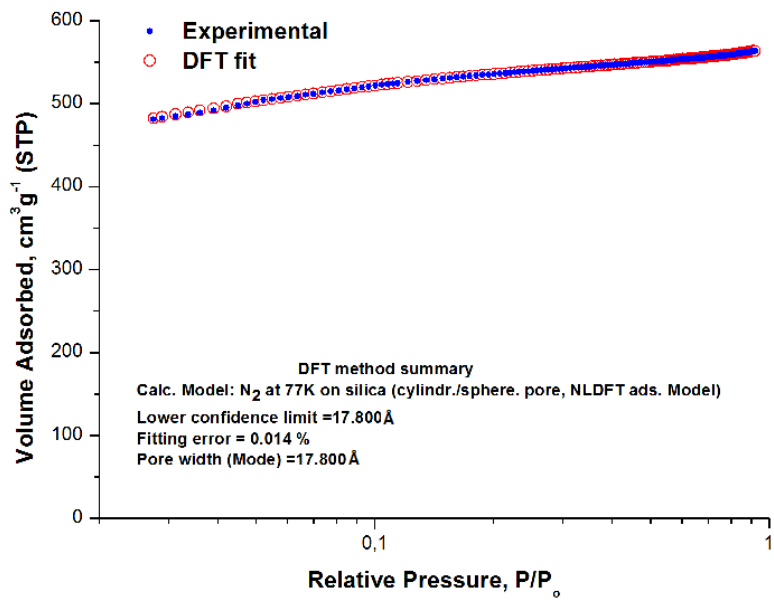
Σχήμα 265. Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM των UoC-11<sub>25</sub> (a) πριν και (b) μετά την αναγωγή, καθώς και αντίστοιχα του UoC-11<sub>28</sub> (c) πριν και (d) μετά.



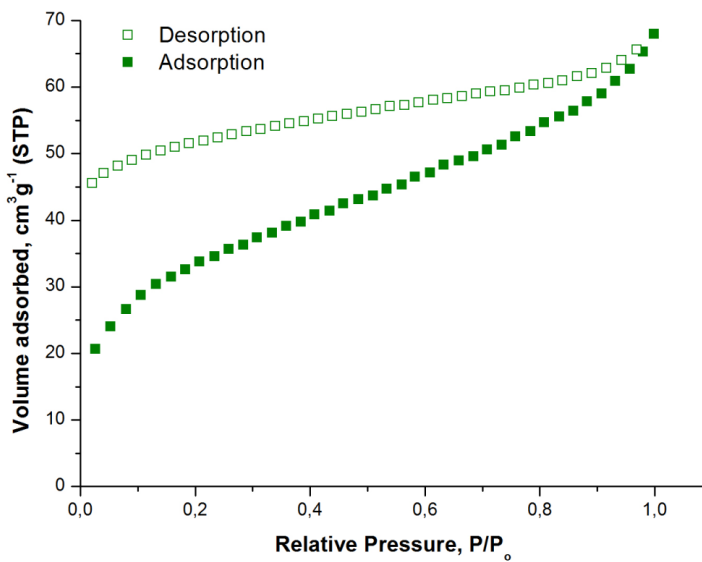
**Σχήμα 266.** Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-1135 σε παράθεση με το πατρικό υλικό. Η εκρόφιση απεικονίζεται με τα ανοιχτά σύμβολα.



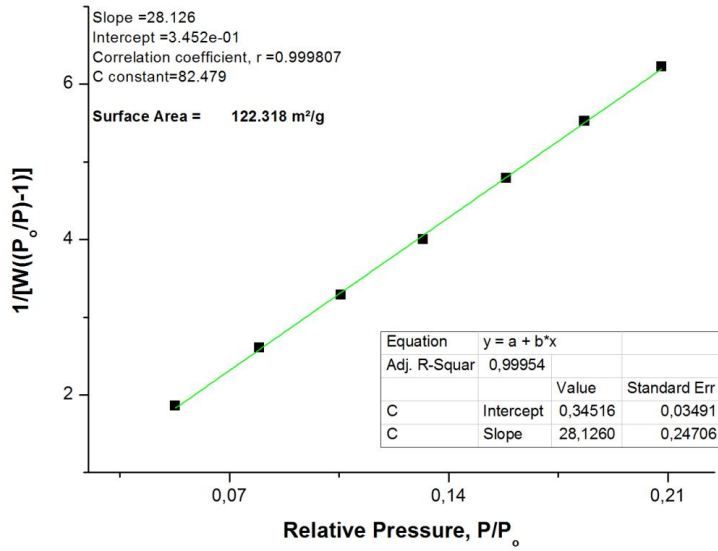
**Σχήμα 267** Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-11.



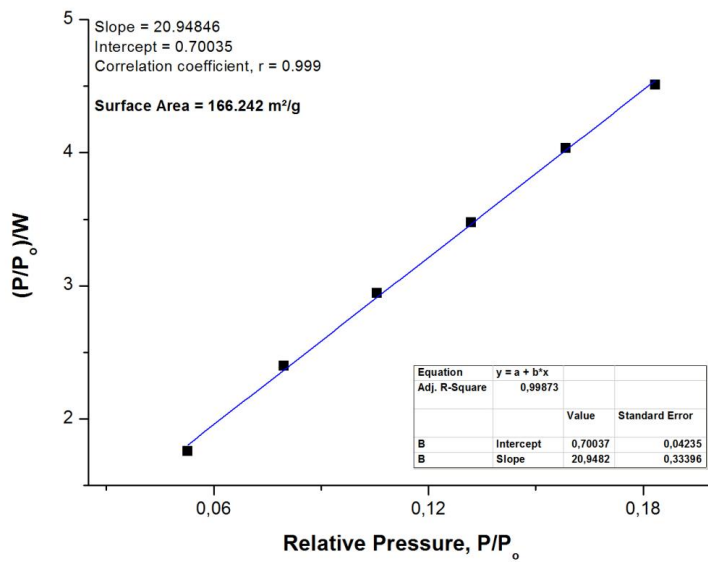
Σχήμα 268. Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K UoC-11 και το αντίστοιχο fitting NLDFT.



Σχήμα 269. Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-11<sub>125</sub>.

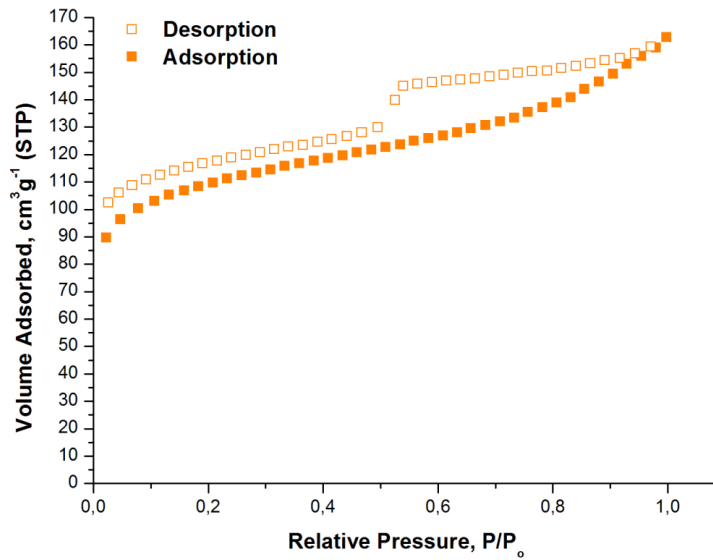


Σχήμα 270. Διάγραμμα BET από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-11<sub>125</sub>.

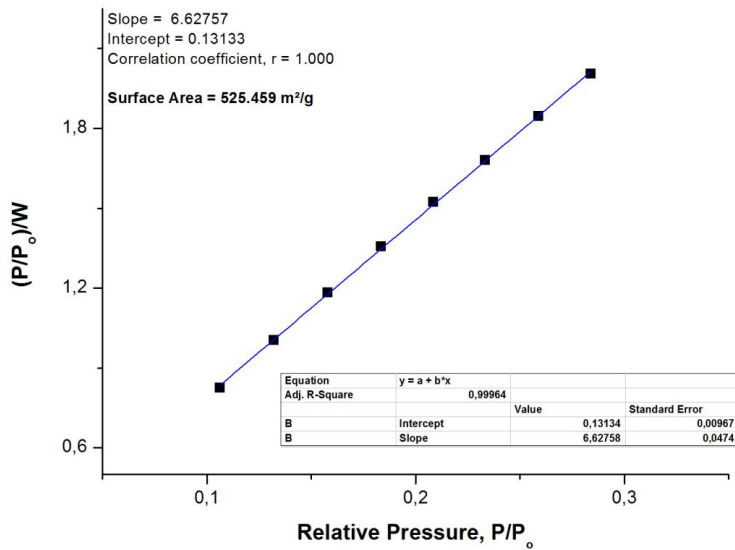


Σχήμα 271. Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-11<sub>125</sub>.

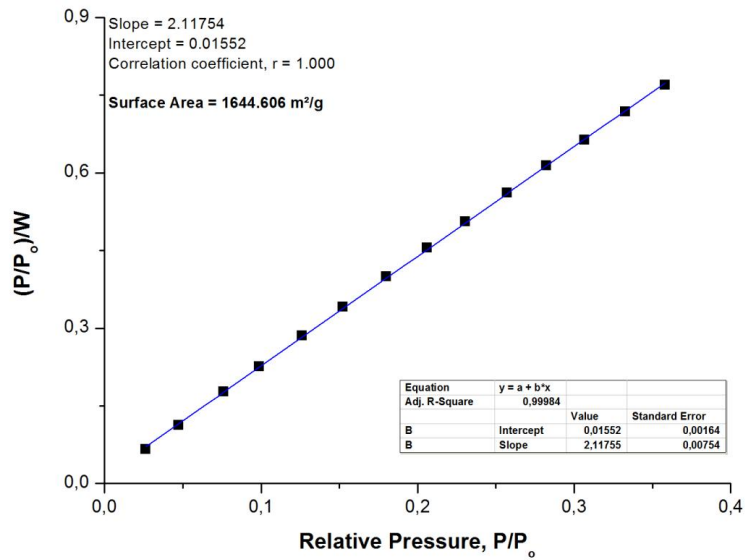




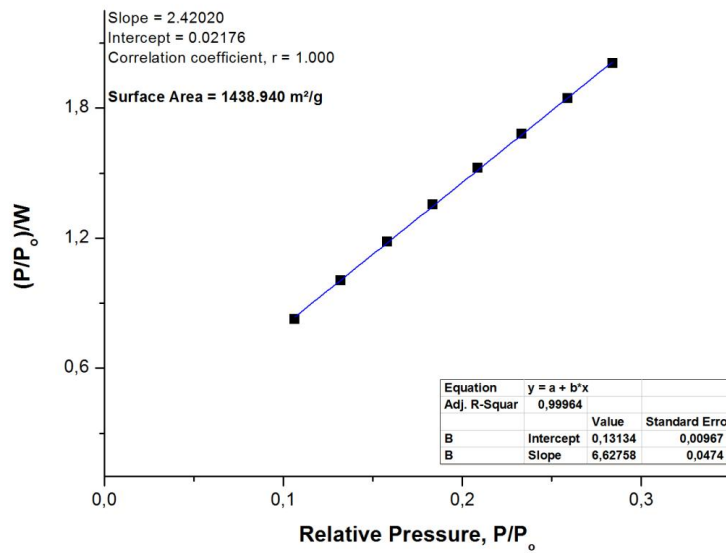
Σχήμα 272. Ισόθερμος προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-11<sub>125</sub> μετά την αναγωγή.



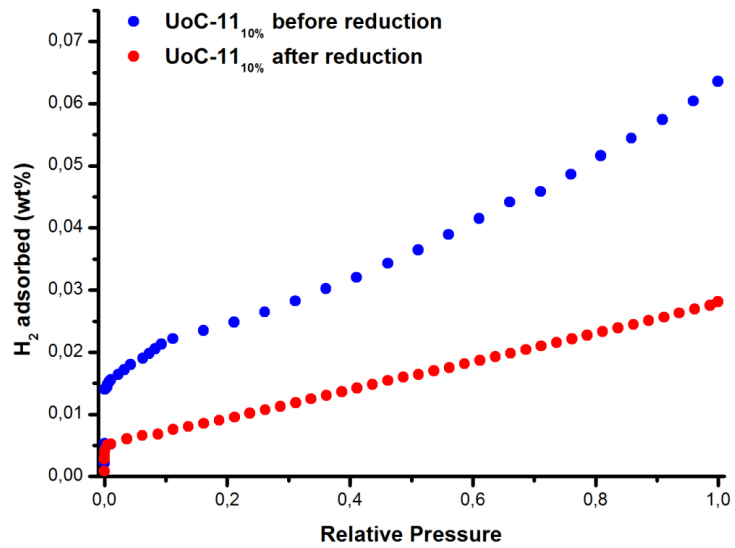
Σχήμα 273. Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-11<sub>125</sub> μετά την αναγωγή.



Σχήμα 274. Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-11<sub>28</sub>.

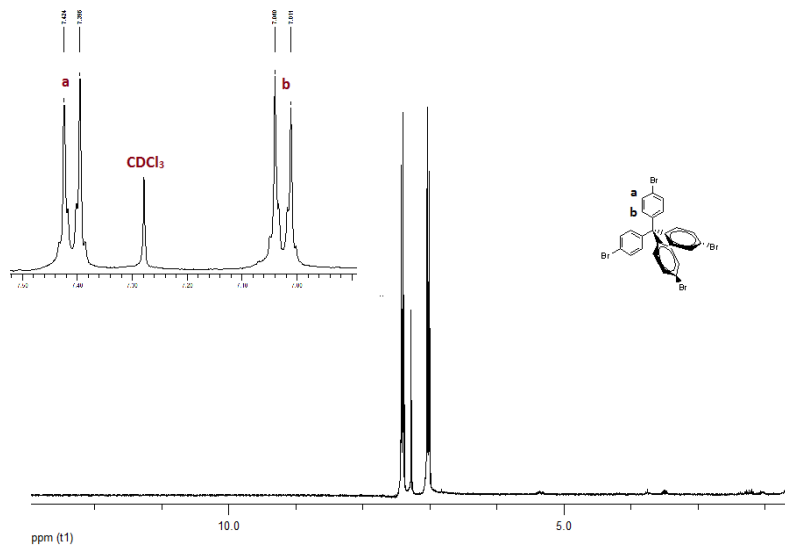


Σχήμα 275. Διάγραμμα Langmuir από την ισόθερμο προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-11<sub>28</sub> μετά την αναγωγή.

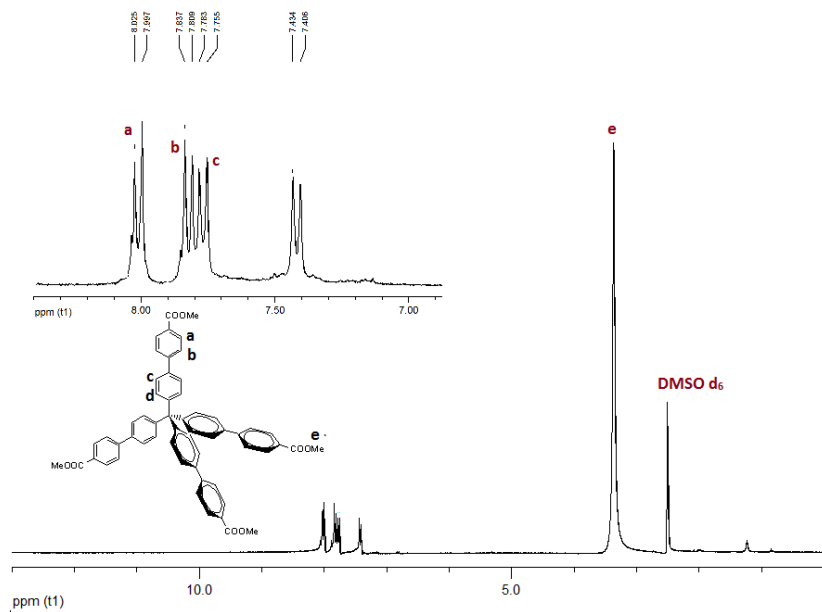


**Σχήμα 276.** Ισόθερμος προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 298 Κ για το UoC-11<sub>35</sub> πριν και μετά την αναγωγή.

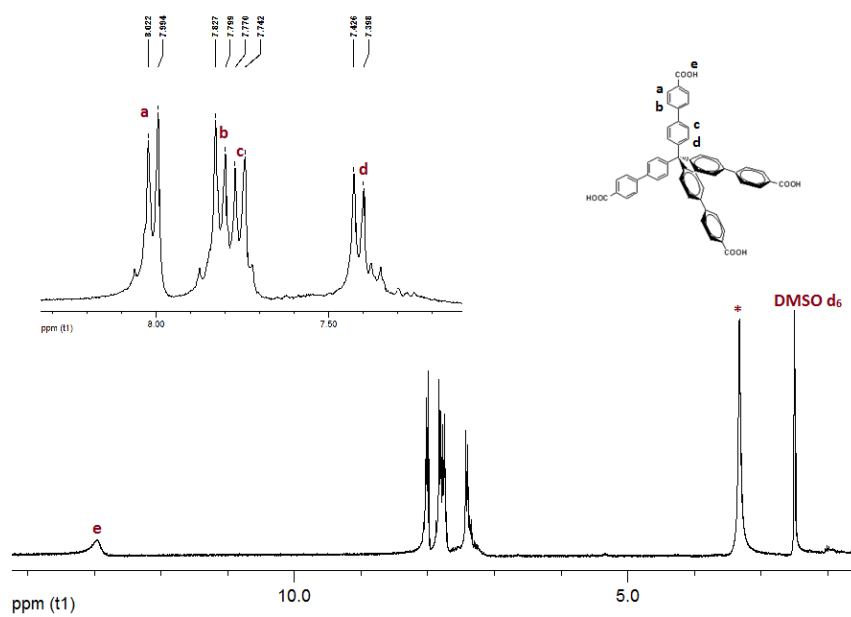
#### 4. Μέρος 4<sup>ο</sup>



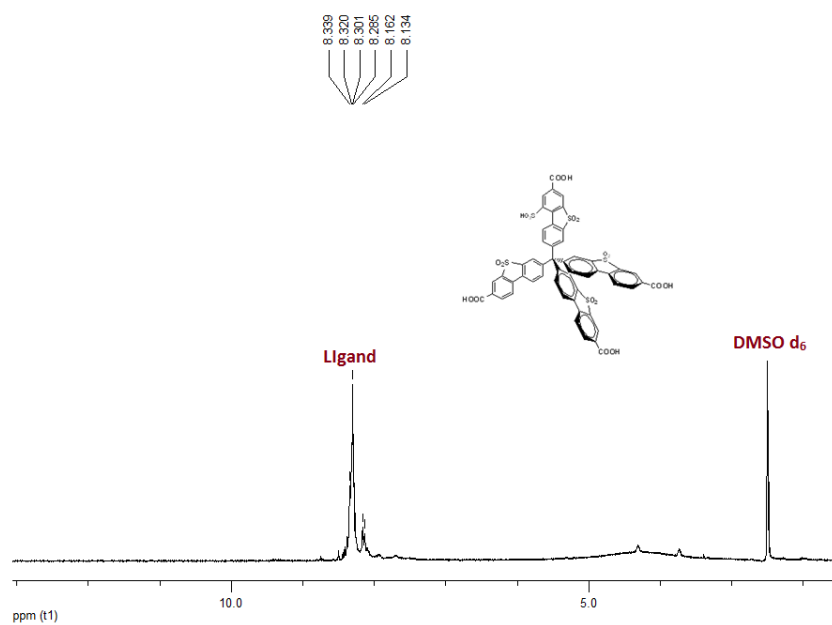
Σχήμα 277. Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του ενδιάμεσου CPh<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>.



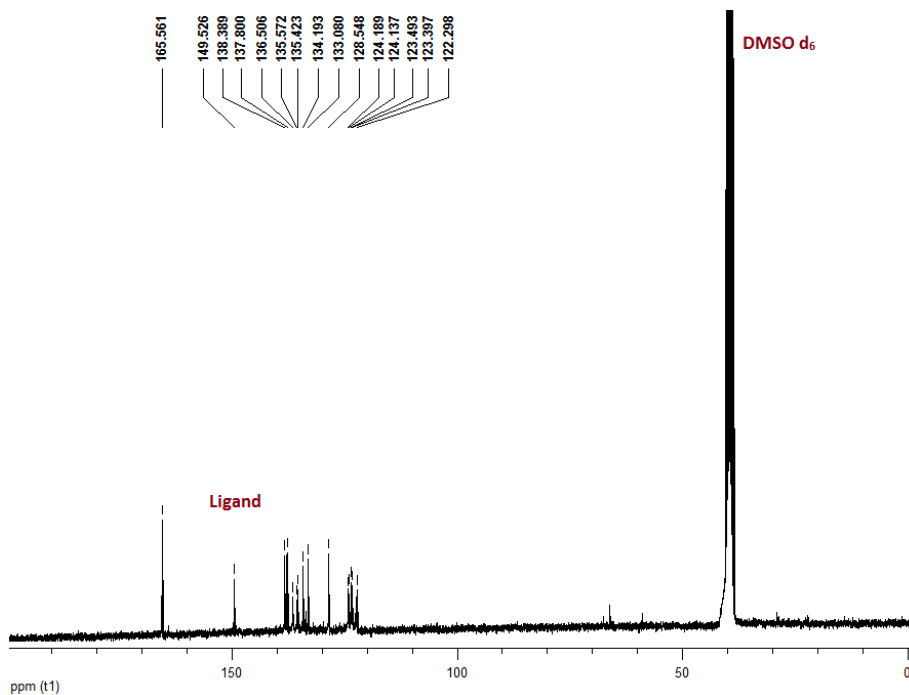
Σχήμα 278. Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του ενδιάμεσου Me<sub>4</sub>tbtrtc.



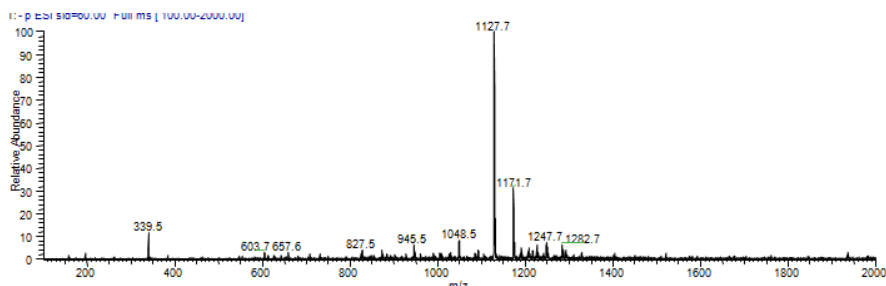
**Σχήμα 279.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{H}_4\text{tbptc}$ . Με αστερίσκο φαίνεται η κορυφή λόγω της υγρασίας.



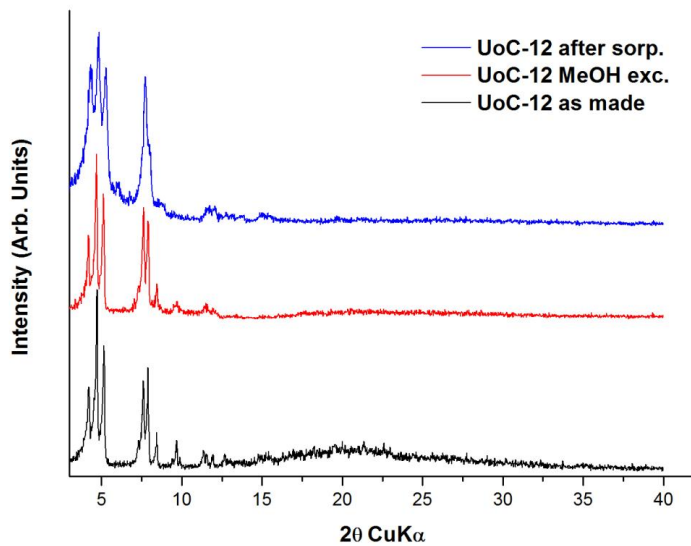
**Σχήμα 280.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{H}_4\text{tbptcs}$ .



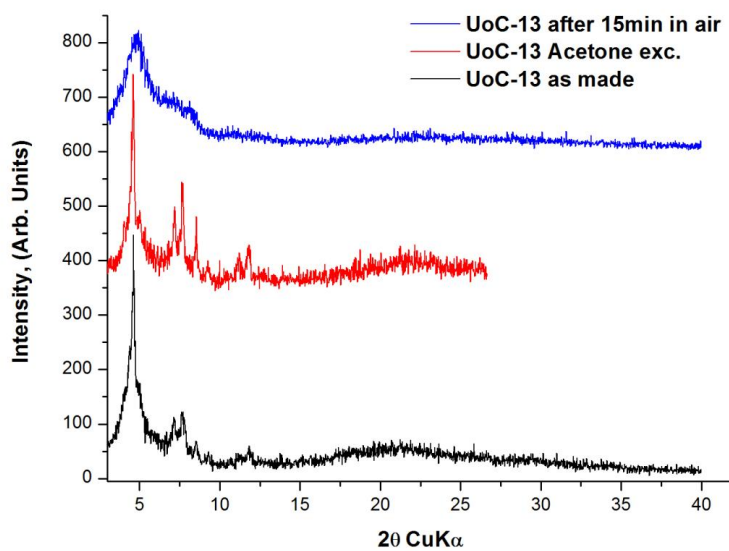
Σχήμα 281. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του υποκαταστάτη  $\text{H}_4\text{tbrtcs}$ .



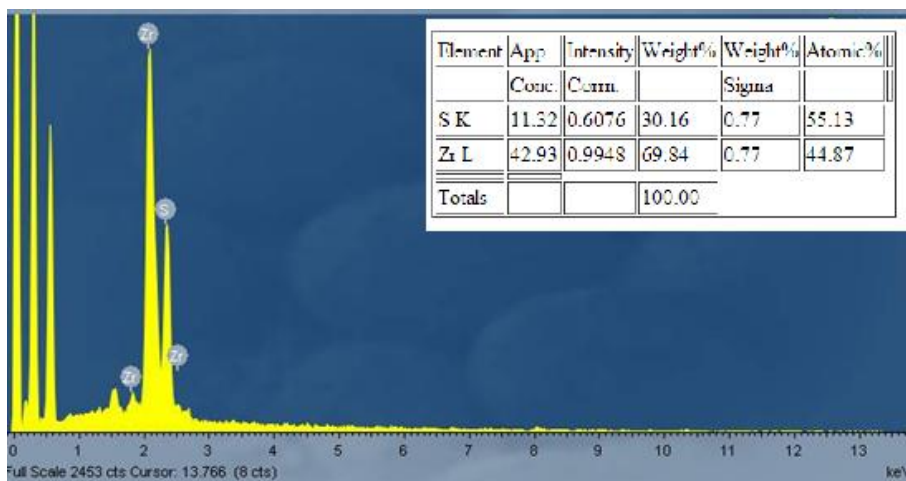
Σχήμα 282. Φάσμα Μάζας από ανάλυση GCMS του υποκαταστάτη  $\text{H}_4\text{tbrtcs}$ . Το Μοριακό βάρος του υποκαταστάτη είναι 1129,1. Η κορυφή στα 1171,7 οφείλεται σε υπολειμματικό Κ από την υδρόλυση του εστέρα.



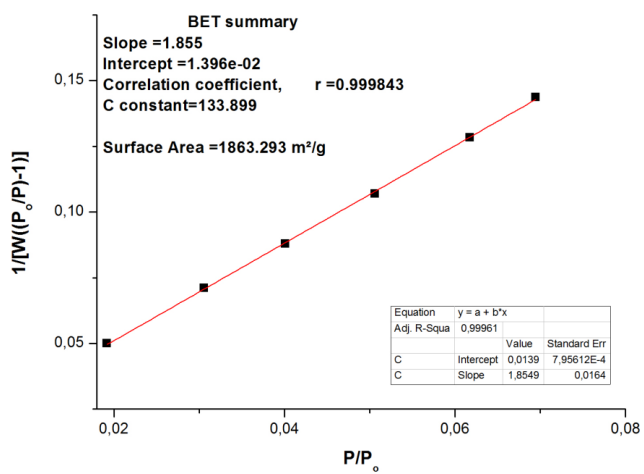
**Σχήμα 283.** Διάγραμμα PXRD του UoC-12 κατά την παρασκευή, μετά την ανταλλαγή του διαλύτη με MeOH και μετά τα πειράματα προσρόφησης.



**Σχήμα 284.** Διάγραμμα PXRD του UoC-13 κατά την παρασκευή, μετά την ανταλλαγή του διαλύτη με Ακετόνη και μετά από παραμονή του δείγματος στον αέρα για 15min.

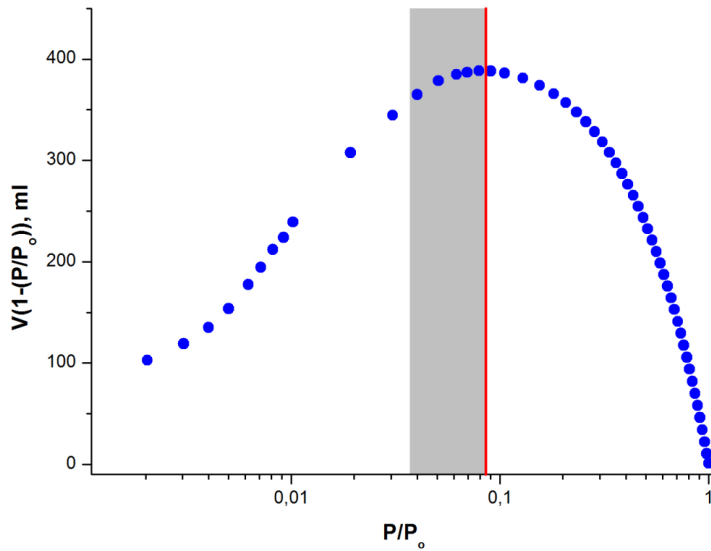


Σχήμα 285. Φάσμα EDS του UoC-13.

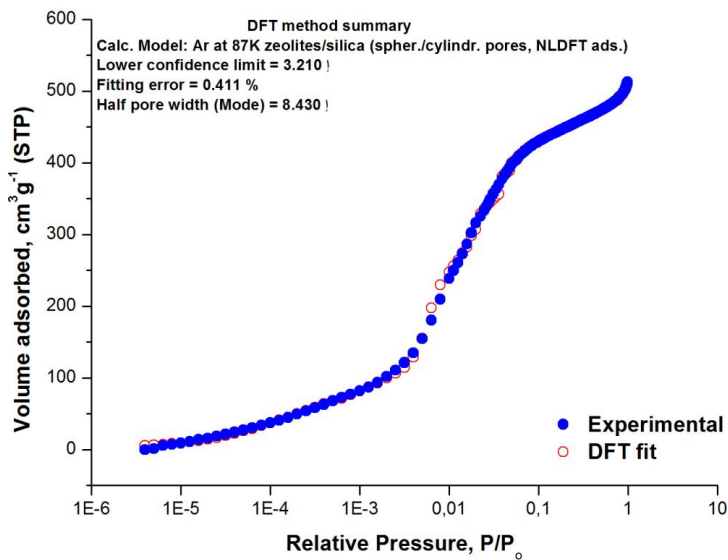


Σχήμα 286. Διάγραμμα BET από τα δεδομένα προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-12.

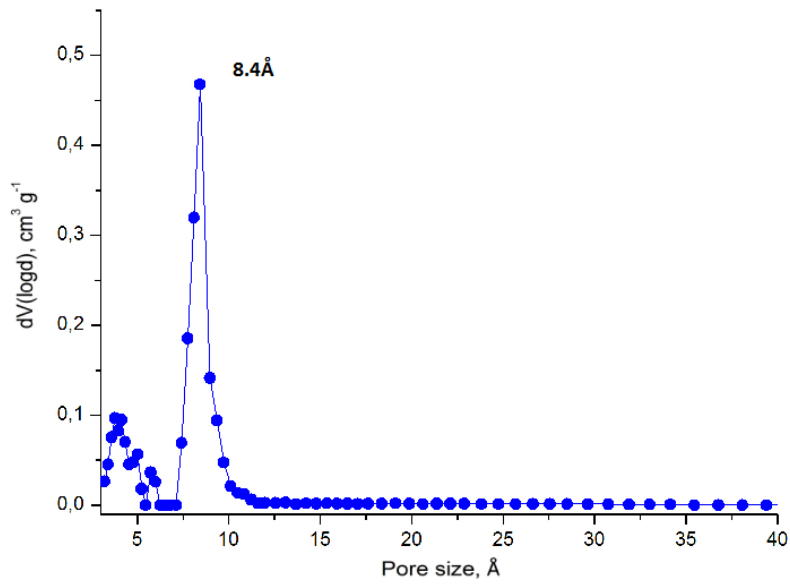




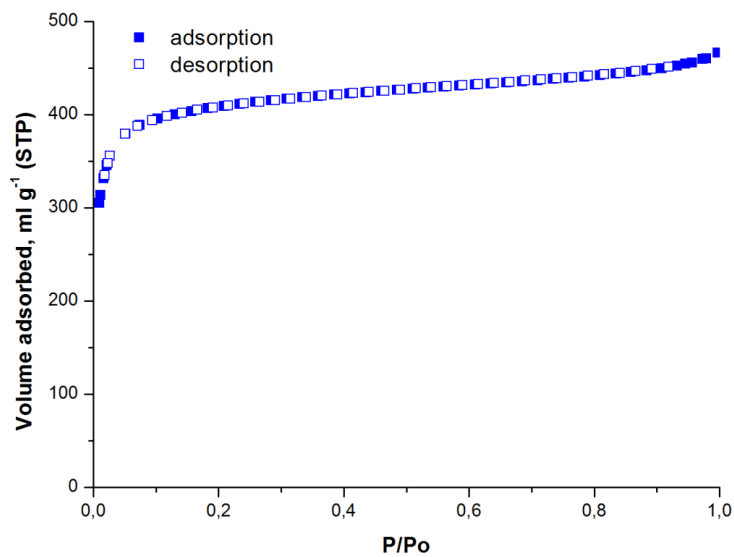
**Σχήμα 287.** Διάγραμμα του  $V(1-(P/P_0))$  συναρτήσει του  $P/P_0$  για το UoC-12 υπολογισμένο από την αντίστοιχη ισόθερμο προσρόφησης Ar στους 87K. Μονο τα δεδομένα στην γκρι περιοχή ληφθησαν υπόψη για τον υπολογισμό της επιφάνειας BET.



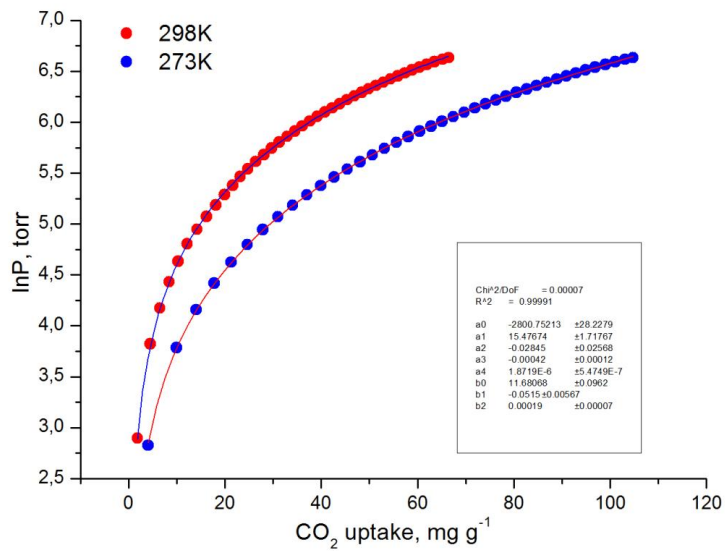
**Σχήμα 288.** Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K για το UoC-12 και το αντίστοιχο fitting NLDFT.



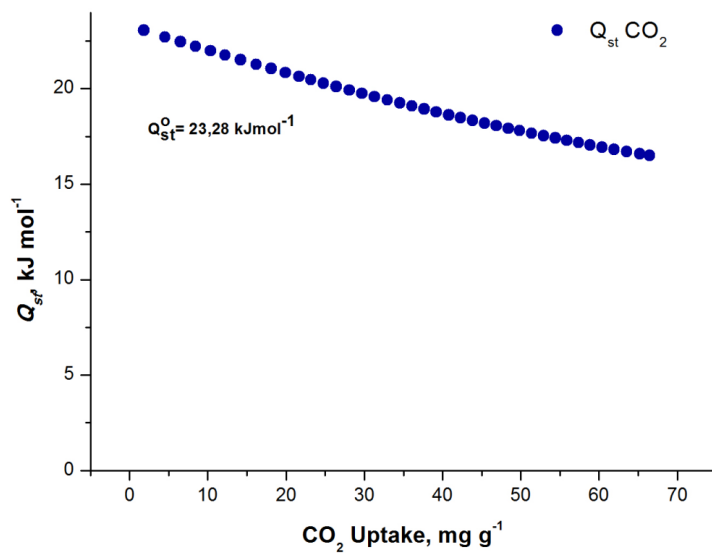
Σχήμα 289. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων του UoC-12 υπολογισμένο μέσω NLDFT.



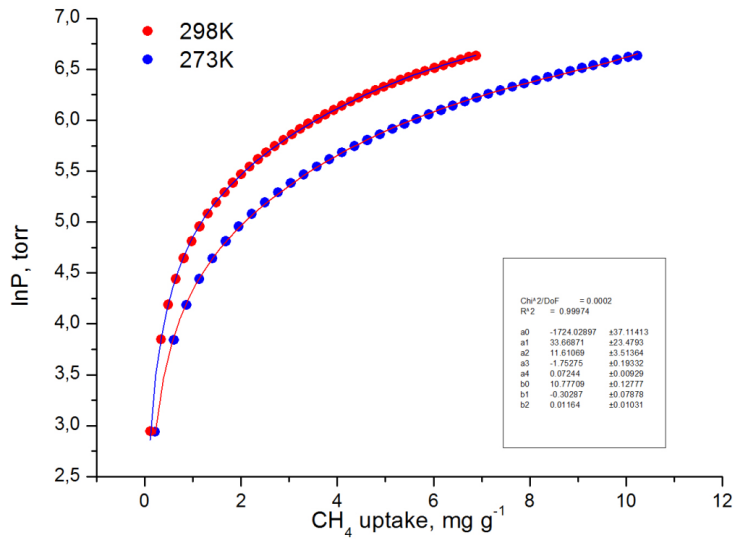
Σχήμα 290. Προσρόφηση N<sub>2</sub> στους 77K για το UoC-12.



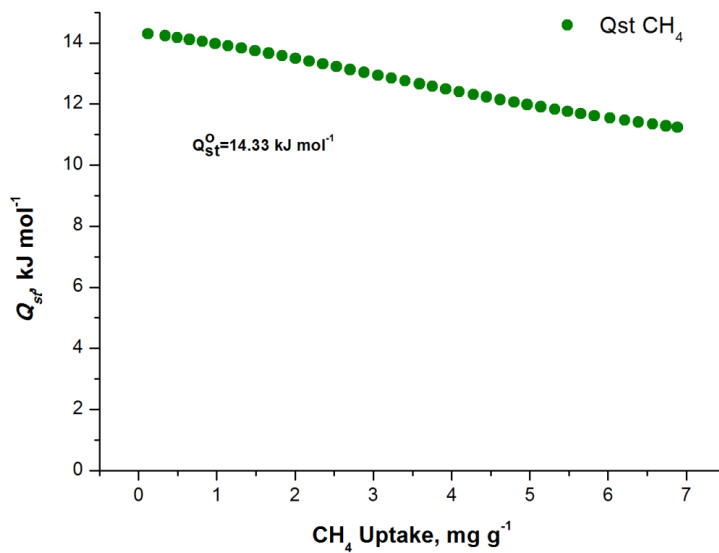
**Σχήμα 291.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης  $\text{CO}_2$  στους 273K και 298K για το UoC-12 σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



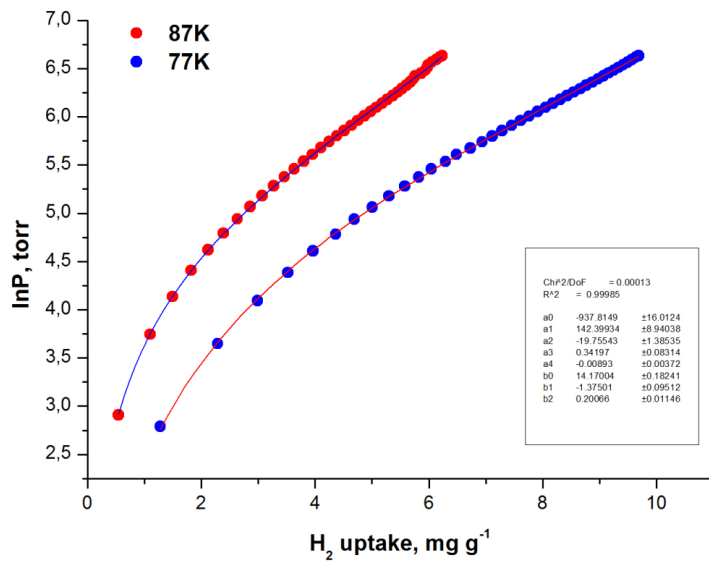
**Σχήμα 292.** Ισοθερική Ενθαλπία προσρόφησης  $\text{CO}_2$  του UoC-12 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



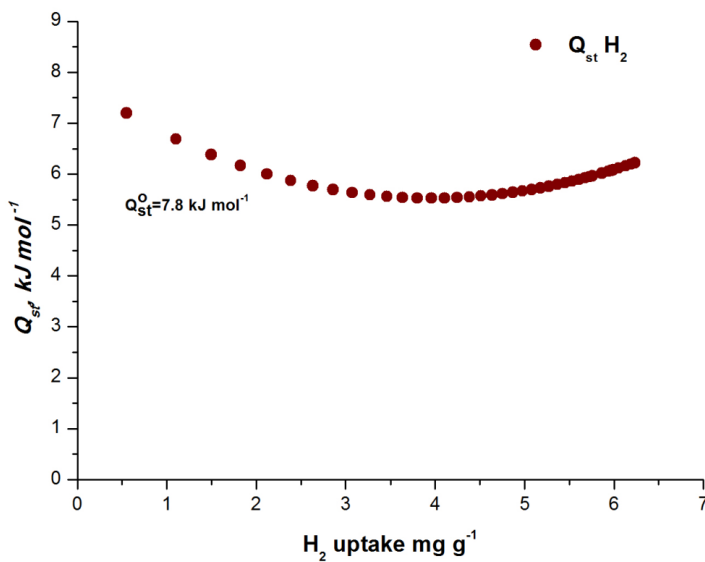
**Σχήμα 293.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης CH<sub>4</sub> στους 273K και 298K για το UoC-12 σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



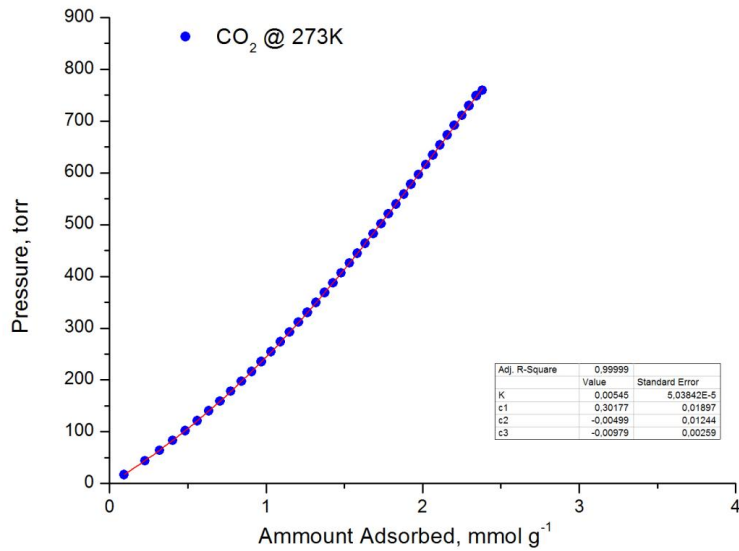
**Σχήμα 294.** Ισοθερμική Ενθαλπία προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-12 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



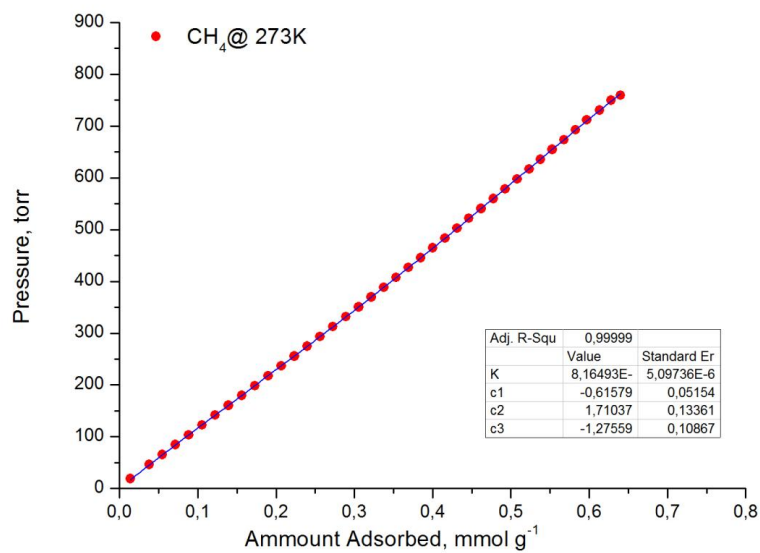
**Σχήμα 295.** Fitting τύπου Virial της ισόθερμου προσρόφησης H<sub>2</sub> στους 77K και 87K για το UoC-12 σύμφωνα με την Εξίσωση 6.



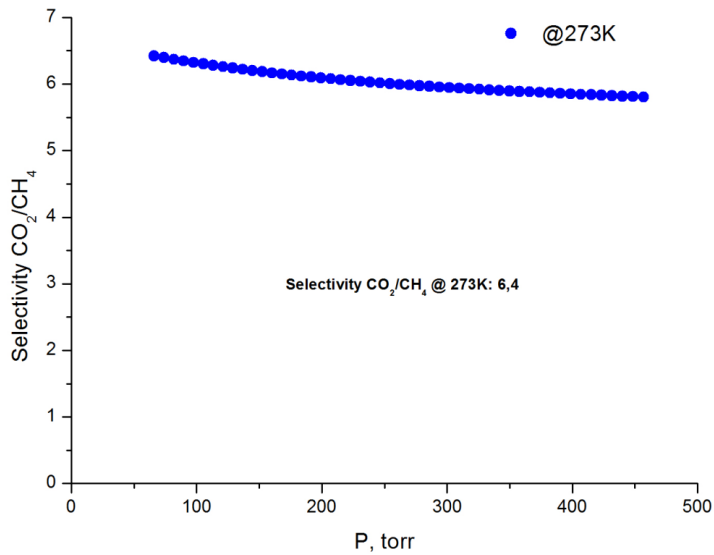
**Σχήμα 296.** Ισοθερμική Ενθαλπία προσρόφησης H<sub>2</sub> του UoC-12 σε συνάρτηση με την κάλυψη της επιφάνειας.



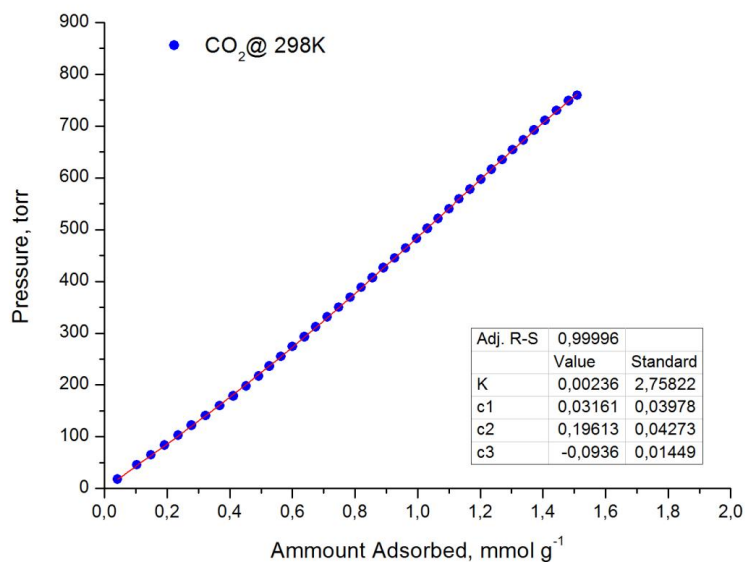
**Σχήμα 297.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CO<sub>2</sub> του UoC-12 στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



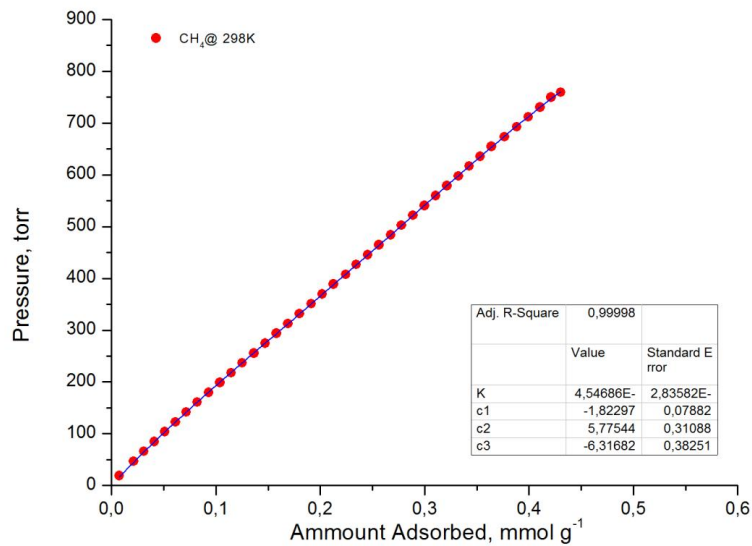
**Σχήμα 298.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-12 στους 273K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



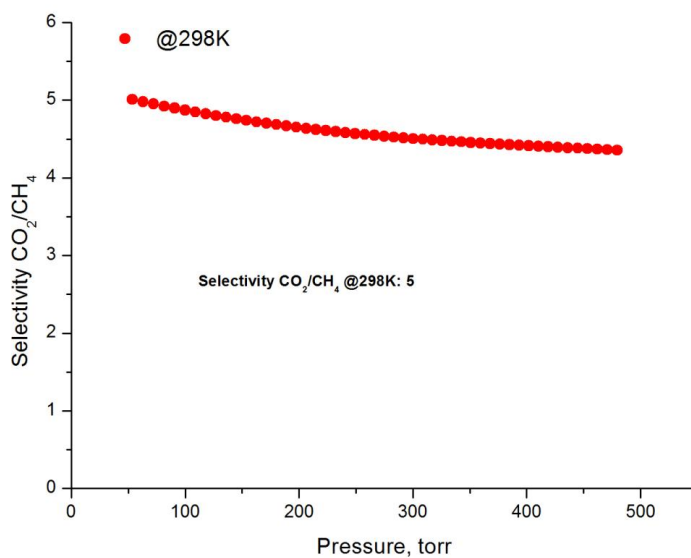
**Σχήμα 299.** Εκλεκτικότητα  $\text{CO}_2$  σε σχέση με το  $\text{CH}_4$  στους 273K για το UoC-12, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .



**Σχήμα 300.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης  $\text{CO}_2$  του UoC-12 στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



**Σχήμα 301.** Fitting τύπου Virial των ισόθερμων προσρόφησης CH<sub>4</sub> του UoC-12 στους 298K σύμφωνα με την Εξίσωση 12, για τους υπολογισμούς IAST.



**Σχήμα 302.** Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> σε σχέση με το CH<sub>4</sub> στους 298K για το UoC-12, όπως προβλέπεται από το IAST για μοριακό μίγμα 5/95 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



#### 4. Οργανολογία και Χημικά

Όλα τα αρχικά υλικά για τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκαν όπως αγοράστηκαν, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Τα  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $H_2bpd$ , aniline, DMF, HCl(37%), THF, DMSO- $d_6$  και NaOH αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich. Τα  $Me_2bpd$ , 1,4-dioxane, cyanuric chloride και Hypophosphorous acid αγοράστηκαν από την Alfa-Aesar. Τα 4-αμινοβενζοϊκό οξύ, HF (40%), οξικό οξύ (glacial),  $HNO_3$  (65%),  $H_2SO_{4(c)}$  και ακετόνη αγοράστηκαν από την Merck. Τα  $HSO_3Cl$ , EtOH, MeOH αγοράστηκαν από την Fluka.

Για τις μελέτες προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν  $N_2$  (99.999%), Ar (99.999%), He (99.999%),  $H_2$  (99.999%),  $CO_2$  (99.9995%) and  $CH_4$  (99.9995%) υψηλού βαθμού καθαρότητας.

Τα πειράματα προσρόφησης για όλα τα αέρια πραγματοποιήθηκαν σε ποροσίμετρο Autosorb 1-MP της Quantachrome εξοπλισμένο με πολλαπλούς ανιχνευτές πίεσης για υψηλής ακρίβειας αναλύσεις και σύστημα κενού χωρίς έλαιο. Για την καταγραφή των ισόθερων Ar στους 87K υψηλής ανάλυσης ( $10^{-6}$  P/P<sub>0</sub>) χρησιμοποιήθηκε cryocooler. Για υψηλότερες πιέσεις, PCT-Pro, Hy-Energy εφοδιασμένο με microdoser.

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης καταγράφηκαν σε σύστημα Panalytical X'pert Pro MPD (CuK $\alpha$ ) στα 45kV και 40mA. Ένας τυπικός ρυθμός σάρωσης ήταν 1s/step με step size 0.02deg.

Η ανάλυση TG πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιώντας το σύστημα ανάλυσης Perkin Elmer Pyris. Ένα δείγμα βάρους 20mg τοποθετήθηκε μέσα σε καψίδιο από πλατίνα και θερμάνθηκε ως τους 850 °C κάτω από ροή αέρα με ένα ρυθμό °C/min

Τα φάσματα ATR-IR καταγράφηκαν σε οπτικό φασματοφωτόμετρο Thermo=Electron Nicolet FT-IR με KBr DTGS.

Τα φάσματα  $^1H$  και  $^{13}C$  καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρα Bruker 300 MHz και 500MHz. Τα  $^1H$  NMR των απαερωμένων δειγμάτων παρασκευάστηκαν με διάλυση τους σε διάλυμα DMSO- $d_6$  με την βοήθεια μιας σταγόνας HF (40%) ή HCl (37%).

