



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

Διπλωματική Εργασία

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων
νέων πορώδων ενώσεων συναρμογής

Βλαχάκη Στυλιανή

Επιβλέπων Καθηγητής: Τρικαλίτης Παντελής

Ηράκλειο
Ιούνιος 2015

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Θεωρία.....	5
Οργανολογία.....	14
Υποκαταστάτες.....	21
Πειραματικά Αποτελέσματα.....	23
Σύνθεση Ligand 1 – H ₄ L	23
Σύνθεση και μελέτη υλικών με τον Ligand 1 – H ₄ L.....	26
Σύνθεση Ligand 2 – H ₂ L – SO ₃ H.....	33
Σύνθεση και μελέτη υλικών με τον Ligand 2 – H ₂ L – SO ₃ H.....	37
Σύνθεση Ligand 3 – H ₂ L – OH.....	48
Σύνθεση υλικών με τον Ligand 3 – H ₂ L – OH.....	50
Σύνθεση Ligand 4 – H ₄ L – SO ₂	52
Σύνθεση του υλικού Mg ₃ (Ligand 4 – H ₄ L – SO ₂) ₂	57
Συμπεράσματα.....	61
Βιβλιογραφία.....	62

Περίληψη

Σε αυτήν την έκθεση περιγράφεται αναλυτικά η διπλωματική εργασία της Στυλιανής Βλαχάκη. Αυτή έλαβε χώρα στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, στην Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, στο Τμήμα Χημείας, στο εργαστήριο Χημείας Υλικών. Διήρκησε οκτώ μήνες, από την 6-10-2014 μέχρι τις 31-5-2015, με την επίβλεψη του καθηγητή κ. Παντελή Τρικαλίτη.

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων πορώδων υλικών με στόχο την προσρόφηση αερίων όπως το CO_2 , το CH_4 , το H_2 κ.α, αλλά και ο διαχωρισμός αερίων για εφαρμογές που αφορούν το περιβάλλον.

Για τον λόγο αυτό, συντέθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι δοκιμάστηκαν με διαφορετικά μέταλλα ο καθένας. Επίσης, έγινε χρήση ακόμα δύο υποκαταστατών για την σύνθεση υλικών με συνδυασμό δύο υποκαταστατών (mix ligand). Ένας ακόμη υποκαταστάτης συντέθηκε και χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την επανάληψη της σύνθεσης ενός υλικού και της μετέπειτα μελέτης του.

Συνολικά φτιάχτηκαν οκτώ υλικά, εκ των οποίων τα πέντε ήταν σε μορφή μονοκρυστάλλου. Σε κανένα από αυτά δεν ήταν δυνατή η ενεργοποίησή τους και συνεπώς, δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί η επιφάνεια τους με προσρόφηση N_2 στους 77K, ούτε η προσρόφηση άλλου αερίου.

Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ, για δείγμα σε μορφή σκόνης (Powder X-ray Diffraction, PXRD), με φασματοσκοπία NMR (Nuclear Magnetic Resonance), με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και φασματοσκοπία ενέργειας διασποράς (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS).

Χρήση του ποροσίμετρου Autosorb AS - 1 της Quantachrome έγινε για την μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων των υλικών.

Χρήση επίσης έγινε και της συσκευής ξήρανσης CO_2 υπερκρίσιμου σημείου για την ενεργοποίηση ενός υλικού.

Θεωρία

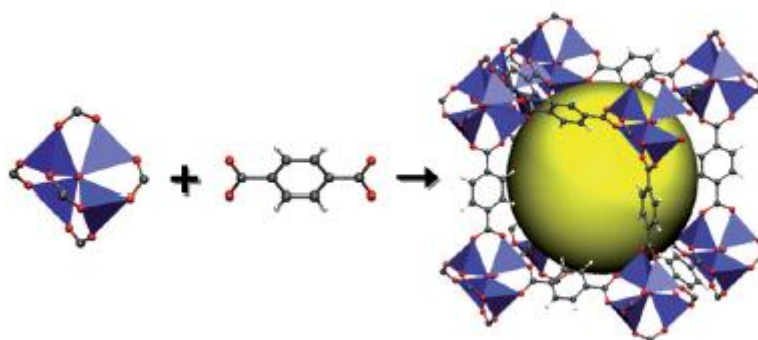
Υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη υλικών. Μία τεράστια κατηγορία αυτών είναι τα πορώδη. Τα πορώδη υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καταλύτες, προσροφητές, φίλτρα, κ.α

Κάποιες από τις βασικές ιδιότητες των πορώδων υλικών είναι το πλήθος και το μέγεθος των πόρων, η επιφάνειά τους και η γεωμετρία των πόρων. Αυτά βασίζονται στην μέθοδο σύνθεσης του υλικού, αλλά και τα επιμέρους τμήματα από τα οποία αυτό αποτελείται. Οι πόροι του υλικού μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τις διαστάσεις του. Ειδικότερα:

- A) μικροπορώδη, η διάμετρος είναι $< 2\text{nm}$
- B) μεσοπορώδη, η διάμετρος είναι μεταξύ 2nm και 50nm
- Γ) μακροπορώδη, η διάμετρος είναι $> 50\text{nm}$

Τα Metal Organic Frameworks (MOFs) είναι νέα κρυσταλλικά πορώδη υλικά τα οποία πρόσφατα προσέλκυσαν αρκετό ενδιαφέρον. Αυτά είναι είτε μικροπορώδη, είτε μεσοπορώδη υλικά. Το βασικό πλεονέκτημα των MOFs ως προς τα πιο κοινά προσροφητικά, όπως είναι οι ζεόλιθοι και ο ενεργός άνθρακας, είναι το μεγάλο περιθώριο που έχουν για διαμόρφωση, ανάλογα με την εφαρμογή που προορίζονται λόγω της πολυποίκιλης τους σύνθεσης.

Τα MOFs αποτελούνται από ένα οργανικό κομμάτι, το οποίο είναι ένας ή περισσότεροι οργανικοί υποκαταστάτες (ligands) και ένα ανόργανο κομμάτι το οποίο είναι κάποιο μεταλλικό ιόν ή μεταλλική πλειάδα (metal cluster). Το οργανικό μέρος συνδέεται με το ανόργανο μέσω δεσμών συναρμογής. Τα περισσότερα MOFs έχουν τρισδιάστατες δομές και δημιουργούν ομοιόμορφους πόρους και δίκτυα καναλιών.



Σχήμα 1: Το πιο γνωστό MOF, το MOF 5. Αποτελείται από τετράεδρα Zn_4O (ανόργανο μέρος) και τον υποκαταστάτη τereφθαλικό οξύ (οργανικό μέρος). Η σύνδεση αυτών δίνει ένα εκτεταμένο 3D κυβικό δίκτυο αποτελούμενο από διασταυρούμενους πόρους διαμέτρου interconnected 8\AA και 12\AA .

Μέχρι σήμερα έχουν καταγραφεί δεκάδες χιλιάδες MOFs στην Cambridge Structural Database (CSD) και τα περισσότερα από αυτά είναι σταθερά κατά την απομάκρυνση του διαλύτη. Λόγω της τεράστιας ποικιλίας των υποκαταστατών και των μετάλλων, αλλά και των συνδυασμών που μπορούν να γίνουν μεταξύ αυτών, μπορούν να συντεθούν άπειρα τέτοια υλικά. Η οικογένεια των MOFs περιλαμβάνει και υποσύνολα όπως είναι τα ζεολιθικά ιμιδαζολικά δίκτυα (ZIFs), και τα τύπου ζεόλιθου - MOFs (ZMOFs).

Είναι γνωστό ότι μία πολύ μεγάλη ποικιλία συνθετικών μεθόδων έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια για την παρασκευή των MOFs. Οι αναφερόμενες συνθετικές διαδικασίες περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα διαλυτών, συν - διαλυτών, οξέων, ποσοτήτων των προαναφερθέντων, αναλογιών αντιδρώντων, θερμοκρασιών και χρόνων αντίδρασης, τα οποία όλα με τον δικό τους τρόπο συμβάλουν στην βελτιστοποίηση της σύνθεσης των υλικών.

Ο συνήθης διαλύτης που χρησιμοποιείται στα MOF είναι το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) αφού διαλύει την πλειονότητα των αντιδρώντων. Η διμεθυλαμίνη $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ που παράγεται κατά την διάσπαση από την θέρμανση του DMF, αποπρωτονώνει τον υποκαταστάτη ο οποίος είναι οξύ και έτσι ξεκινάει η αντίδραση. Σαν διαλύτες επίσης, λιγότερα συχνά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν το διαιθυλοφορμαμίδιο (DEF), η μεθανόλη κ.α.

Σαν συνδιαλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως η μεθανόλη, η αιθανόλη, και σπανιότερα η n - μεθυλοπυρολλιδόνη (NMP). Οι συνδιαλύτες βοηθούν την αντίδραση, αλλά δεν είναι ακριβής ο ρόλος τους στον σχηματισμό του MOF.

Ο ρόλος των οξέων στην σύνθεση του υλικού είναι τεραστίας σημασίας. Τα οξέα επιβραδύνουν την αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη και συνεπώς επιβραδύνουν την συναρμογή αυτού πάνω στο μέταλλο. Τα οξέα που χρησιμοποιούνται κατά κόρον είναι το υδροχλώριο (HCl), το νιτρικό οξύ (HNO_3) και το οξικό οξύ (CH_3COOH).

Η επιβράδυνση της αντίδρασης είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην σύνθεση του MOF. Λόγω του ότι τα υλικά αυτά είναι κρυσταλλικά και είναι γνωστό ότι απαιτείται χρόνος για να γίνει η κρυστάλλωση, είναι σημαντική η επιβράδυνση της αντίδρασης.

Τέλος, οι θερμοκρασίες αντίδρασης κυμαίνονται συνήθως από 50°C έως 220°C , ενώ οι χρόνοι αντίδρασης, από μερικές ώρες μέχρι και αρκετές μέρες.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι στα περισσότερα MOFs, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την σύνθεσή αυτών, καταλαμβάνει τον κενό χώρο μέσα στους πόρους του υλικού. Αυτός όμως, μπορεί να αφαιρεθεί είτε με κενό, είτε με θέρμανση, είτε με τον συνδυασμό αυτών των δύο και έτσι επιτυγχάνεται η μετέπειτα πρόσβαση στους πόρους του υλικού. Πολλές φορές χρήσιμη είναι και η ανταλλαγή του διαλύτη της αντίδρασης με κάποιον άλλο διαλύτη ο οποίος έχει χαμηλότερο σημείο ζέσεως. Ο δεύτερος θα πρέπει να είναι αναμίξιμος με τον πρώτο, έτσι ώστε με εκπλύσεις του υλικού με τον δεύτερο διαλύτη, να φεύγει ο πρώτος. Ο διαλύτης που θα επιλεγεί πρέπει να έχει χαμηλό σημείο

ζέσεως έτσι ώστε κατά την αφαίρεσή του στην συνέχεια από το υλικό να εφαρμόζεται η μικρότερη δυνατή θερμοκρασία και κατ' επέκταση ενέργεια.

Τα MOFs έχουν μοναδικές δομικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένου της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους, της υψηλής σταθερότητας τους, του μεγάλου μεγέθους των πόρων, και της μικρής κρυσταλλικής πυκνότητας. Επίσης αυτά έχουν μεγάλη θερμική και χημική σταθερότητα. Η επιλογή του μετάλλου και του υποκαταστάτη έχει σημαντικές επιδράσεις στην δομή, αλλά και τις ιδιότητες του MOF.

Σημαντικό κομμάτι στην σύνθεση υλικών για την προσρόφηση των αερίων είναι ο σχεδιασμός του υποκαταστάτη. Σημαντική είναι ακόμα η προσθήκη πολικών ομάδων σε έναν ήδη ενδιαφέρον σκελετό. Πολικές ομάδες που μπορούν να προστεθούν στους υποκαταστάτες είναι η -OH, η -SO₃H, η -SO₂ κ.α. Λόγω αυτών των ομάδων επιτυγχάνεται η αύξηση της αλληλεπίδρασης των διαφόρων αερίων με το υλικό.

Τα MOFs έχουν τις μεγαλύτερες επιφάνειες από οποιοδήποτε γνωστό πορώδες υλικό. Οι πολύ μεγάλες επιφάνειες που αυτά διαθέτουν, κάνουν τα MOF να είναι πολύ καλά υλικά για την αποθήκευση αερίων. Όπως: N₂, H₂, CO₂, CH₄, Ar, Xe, Kr κ.α.

Τα MOF έχουν μία πληθώρα από βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων, ετερογενή κατάλυση, ακόμα και σε εφαρμογές όπως η μεταφορά και εκλεκτική αποδέσμευση φαρμάκων κ.α.

Το μεθάνιο (CH₄) είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και αντιπροσωπεύει περίπου τα δύο τρίτα των ορυκτών καυσίμων στη γη. Παρόλα αυτά παραμένει το λιγότερο χρησιμοποιούμενο καύσιμο. Επί του παρόντος, υπάρχει ένα τεράστιο ενδιαφέρον για να επεκταθεί η χρήση του μεθανίου ως καύσιμο στα αυτοκίνητα, λόγω της ευρείας διαθεσιμότητάς του και των χαμηλότερων εκπομπών του σε CO₂ σε σύγκριση με το πετρέλαιο. Μια τρέχουσα πρόκληση για την εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας είναι η σύνθεση υλικών που είναι σε θέση να αποθηκεύσουν και να αποδεσμεύσουν μεγάλες ποσότητες μεθανίου σε θερμοκρασίες δωματίου και χαμηλές πιέσεις.

Πολύ σημαντική εφαρμογή είναι και η αποθήκευση υδρογόνου (H₂). Με τις αυξανόμενες απαιτήσεις για την προστασία του περιβάλλοντος από την τρέχουσα χρήση των ορυκτών καυσίμων, το υδρογόνο, ως ένας καθαρός και αποδοτικός ενεργειακός φορέας, έχει προταθεί ως εναλλακτική πηγή ενέργειας. Αποθηκεύοντας το H₂ είμαστε ένα βήμα πιο κοντά στην υλοποίηση οχημάτων που κινούνται με κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως ενεργειακό φορέα.

Όσον αφορά το CO₂, είναι επίσης σημαντική αποθήκευση του. Αυτό συμβαίνει, αφού η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί από 310ppm σε 380ppm τον τελευταίο μισό αιώνα. Αιτία αυτού είναι η ανεξέλεγκτη καύση ορυκτών καυσίμων, η οποία έχει ως προϊόν το CO₂ από το οποίο μεγάλη ποσότητα εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ έχει τόσο κλιματικές, όσο και περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως το φαινόμενο

του θερμοκηπίου και την αύξηση της οξύτητας της θάλασσας. Για το CO₂ όμως, σημαντικός είναι και ο διαχωρισμός του από το N₂ και το CH₄. Αυτή η εφαρμογή είναι η πιο συνηθισμένη στον διαχωρισμό αερίων. Όσο αναφορά τον διαχωρισμό CO₂ / N₂, είναι επιτακτικός, επειδή τα απαέρια καύσης έχουν σαν κύριο συστατικό το N₂ σε ποσοστό 70%. Έτσι απαιτείται η εκλεκτική παγίδευση του CO₂ από αυτά. Ταυτόχρονα, αναγκάιος είναι και ο διαχωρισμός CO₂ / CH₄ για την αναβάθμιση του φυσικού αερίου (purification). Το φυσικό αέριο πρέπει μετά τον καθαρισμό του να αποτελείται από 80 – 95% CH₄ και από ελάχιστες ποσότητες CO₂, N₂ και άλλων μεγαλύτερων υδρογονανθράκων.

Για να μπορέσει ένα υλικό να διαχωρίσει CO₂ / CH₄ πρέπει να έχει κατάλληλο μέγεθος πόρων. Όταν το μέγεθος του πόρου ενός υλικού είναι ανάμεσα στις κινητικές διαμέτρους των δύο αερίων, το CO₂ έχει κινητική διάμετρο 3.3 Å, ενώ το CH₄ έχει 3.8 Å, τότε τα δύο αέρια διαχωρίζονται με βάση το στερικό φαινόμενο. Σε αυτήν την περίπτωση μόνο το μικρότερο μόριο, δηλαδή το CO₂, μπορεί να διαχυθεί μέσα στους πόρους. Το CH₄ αποκλείεται εντελώς. Από την άλλη, όταν το μέγεθος του πόρου ενός υλικού είναι λίγο μεγαλύτερο από την κινητική διάμετρο του μεγαλύτερου μορίου, τότε τα δύο αέρια διαχωρίζονται με βάση το κινητικό φαινόμενο, όπου ο διαχωρισμός αυτών επιτυγχάνεται λόγω των διαφορετικών βαθμών διάχυσης τους. Σε αυτή την περίπτωση, το μεγαλύτερο μόριο του CH₄, διαχέεται πιο αργά από το μικρότερο, δηλαδή το CO₂.

Τόσο για την αποθήκευση του H₂, όσο και για την αποθήκευση του CO₂ είναι χρήσιμες οι πολικές ομάδες που υπάρχουν στους υποκαταστάτες. Ο λόγος που αυτά τα αέρια επηρεάζονται από τις πολικές ομάδες, είναι ότι το H₂ γίνεται στιγμιαία δίπολο, ενώ το CO₂ είναι τετράπολο. Λόγω λοιπόν των πολικών ομάδων, αυξάνεται η αλληλεπίδραση του υλικού με αυτά τα αέρια.

Σημαντική για την αποθήκευση του H₂ έχει αποδειχτεί ότι είναι η προσθήκη κατιόντων Li στο υλικό. Αυτή μπορεί να γίνει με δύο στρατηγικές. Η μία είναι με χημική αναγωγή με Li⁺, ενώ η άλλη είναι η ανταλλαγή H⁺ από τις υδροξυλομάδες του υποκαταστάτη με το Li⁺ σχηματίζοντας αλκοξείδια.

Αντίθετα με τα προηγούμενα αέρια, η προσρόφηση του N₂ δεν μας χρησιμεύει στην αποθήκευση ποσοτήτων του μορίου αυτού, αλλά στον προσδιορισμό της επιφάνειας του MOF.

Τέλος, προσρόφηση Ar γίνεται για την εύρεση της κατανομής των πόρων του υλικού.

Η προσρόφηση αερίων είναι μία από τις πολλές διαθέσιμες μεθόδους για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του MOF και τον χαρακτηρισμό του μεγέθους των πόρων των πορώδων υλικών. Η προσρόφηση μπορεί να γίνει κατανοητή ως ο εμπλουτισμός με ένα ή περισσότερα συστατικά μιας επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, στην αέρια προσρόφηση, υπάρχει το αέριο και η στερεή επιφάνεια. Εκρόφηση είναι η αντίστροφη διαδικασία και είναι απαραίτητη να λαμβάνει χώρα μετά την προσρόφηση. Το στερεό λέγεται προσροφητής, ενώ το αέριο, το οποίο είναι ικανό να προσροφηθεί, λέγεται

προσοφούμενο. Η προσρόφηση είναι μία αυθόρμητη διαδικασία και ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας που απελευθερώνεται είναι λόγω της απώλειας των βαθμών ελευθερίας του αερίου το οποίο είναι προσροφημένο.

Βασιζόμενοι στην ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ προσροφητικού και προσροφούμενου, η προσρόφηση μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κατηγορίες: την φυσική (φυσιορόφηση) και χημική προσρόφηση (χημειορόφηση).

Φυσική προσρόφηση είναι η διαδικασία στην οποία αέρια μόρια προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού και αυτή βασίζεται σε ασθενείς ελκτικές δυνάμεις. Η φυσική προσρόφηση συνήθως μετράται σε κρυογονικές θερμοκρασίες, αφού σε αυτές το σύστημα “παγώνει”, το αέριο δεν έχει μεγάλη κινητική ενέργεια και έτσι το αέριο έχει τον χρόνο να πάει να “κάτσει” στην επιφάνεια του υλικού.

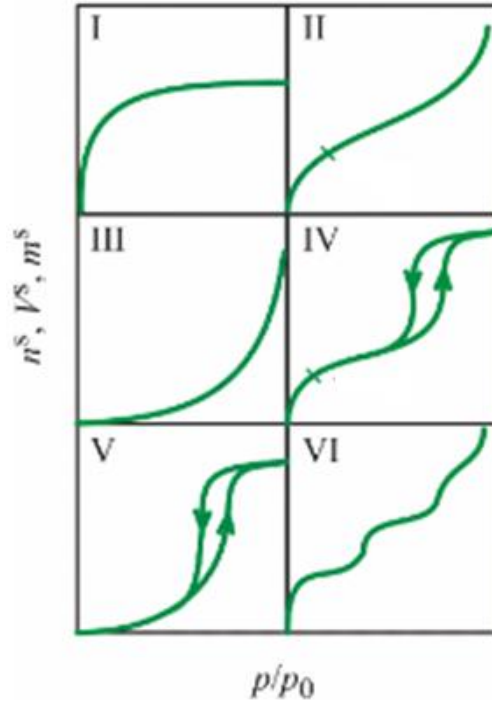


Σχήμα 2: Φυσική Προσρόφηση

Το ποσό αερίου που προσροφάται σε μία στερεή επιφάνεια βασίζεται στην θερμοκρασία, στην πίεση και στην αλληλεπίδραση μεταξύ του προσροφητή (υλικό) και του προσροφούμενου (αέριο). Μία καμπύλη με το ποσό αερίου που ένα υλικό προσροφά σε συνάρτηση της πίεσης, σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία ονομάζεται ισόθερμος προσρόφησης. Κάθε ισόθερμος είναι χαρακτηριστική για ένα σύστημα υλικού – αερίου σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και είναι δυνατόν να εξαχθούν πολλές πληροφορίες για αυτό το σύστημα.

Το σχήμα της καμπύλης $n = f \left(\frac{P}{P_0} \right)_T$ και οι αριθμητικές τιμές που λαμβάνονται από ένα σύστημα, καθορίζονται από την φυσικοχημική συμπεριφορά των συστατικών και την αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές καμπύλες ισόθερμων.

Η ταξινόμηση αυτών βασίζεται σε ένα μεγάλο αριθμό πειραματικών παρατηρήσεων. Παρακάτω παρατίθενται η ταξινόμηση των ισόθερμων καμπυλών όπως αυτές έχουν προταθεί από την International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Βασιζόμενοι στο σχήμα των ισόθερμων (κλίση των καμπυλών, επικάλυψη προσρόφησης / εκκρόφησης κ.α) έχουν διακριθεί έξι τύποι προσρόφησης. Κάθε τύπος αναπαριστά χαρακτηριστικά τόσο για το υλικό, όσο και για το αέριο, αλλά και την μεταξύ τους αλληλεπίδραση.



Σχήμα 3: Οι έξι τύποι ισόθερμων προσρόφησης.

Τύπος 1: Αυτός ο τύπος ισόθερμου είναι χαρακτηριστικός σε φυσική προσρόφηση που λαμβάνει χώρα σε ένα μικροπορώδες υλικό. Αυτό συμβαίνει λόγω της απότομης κλίσης της καμπύλης που αποδεικνύει ισχυρή προσρόφηση. Ο κορεσμός των πόρων αυτού του υλικού γίνεται σε χαμηλές πιέσεις.

Τύπος 2: Αυτός ο τύπος ισόθερμου αντιπροσωπεύει μία αντιστρεπτή προσρόφηση σε ένα μεσοπορώδες ή μακροπορώδες υλικό. Το πρώτο “γόνατο” που παρατηρείται αντιπροσωπεύει τον σχηματισμό μονοστοιβάδας αερίου στο υλικό. Μικρή κλίση στην μέση της ισόθερμου αποδεικνύει τον σχηματισμό των πρώτων πολυστοιβάδων.

Τύπος 3: Αυτός ο τύπος ισόθερμου αντιπροσωπεύει κάποιο σύστημα υλικού – αερίου το οποίο χαρακτηρίζεται από ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των δύο.

Τύπος 4: Σε αυτόν τον τύπο ισόθερμου γίνεται παρατήρηση μη αντιστρεπτής προσρόφησης αφού η προσρόφηση και η εκρόφηση δεν αλληλεπικαλύπτονται. Το πρώτο γόνατο που παρατηρείται αντιπροσωπεύει τον σχηματισμό μονοστοιβάδας αερίου στο υλικό. Μικρή κλίση στην μέση της ισόθερμου αποδεικνύει τον σχηματισμό των πρώτων πολυστοιβάδων. Το κλείσιμο της καμπύλης παρατηρείται σε $P / P_0 = 0.4$ το οποίο υποδεικνύει την ύπαρξη μεσοπόρων.

Τύπος 5: Αυτός ο τύπος καμπύλης ισόθερμου μοιάζει με τον τύπο 4. Ο τύπος αυτός όμως λόγω της έλλειψης “γόνατου”, χαρακτηρίζεται από ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ υλικού και αερίου.

Τύπος 6: Σε αυτόν τον τύπο ισόθερμου παρατηρείται προσρόφηση κατά στάδια. Αυτός ο τύπος εμφανίζεται όταν σχηματίζονται πολυστοιβάδες σφαιρικών αερίων σε καλά οργανωμένες επιφάνειες.

Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους του υλικού απαραίτητη είναι η εύρεση της ειδικής επιφάνειάς του. Για να υπολογιστεί αυτή, διεξάγεται πείραμα προσρόφησης N_2 στους 77K. Το πείραμα αυτό γίνεται στο ποροσίμετρο. Το μηχάνημα “στέλνει” στο υλικό έναν αριθμό αέριων μορίων N_2 . Κάποια από αυτά εισέρχονται στον πόρο του υλικού, ενώ κάποια άλλα μένουν απέξω από αυτό. Τα μόρια αερίου εισέρχονται και εξέρχονται από τον πόρο μέχρι να επέλθει η ισορροπία και τότε καταγράφεται η τιμή των μορίων N_2 που βρίσκονται μέσα στον πόρο. Τα μόρια που μένουν απέξω από τον πόρο καθορίζουν την πίεση.

Όταν το πείραμα έρθει εις πέρας, δηλαδή όταν οι πόροι κορεστούν, το αέριο εκκροφηθεί, και συλλεχθούν τα δεδομένα που προκύπτουν από την προσρόφηση, μπορεί να γίνει ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του υλικού. Αυτός βασίζεται στην μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET).

Σκοπός της θεωρίας BET είναι να εξηγήσει την φυσική προσρόφηση των αέριων μορίων σε μία στερεή επιφάνεια και θεωρείται η πιο χρήσιμη τεχνική ανάλυσης για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας ενός υλικού. Η μέθοδος BET είναι μία επέκταση της θεωρίας Langmuir, η οποία είναι μία θεωρία για προσρόφηση μονοστοιβάδας, σε προσρόφηση πολυστοιβάδας. Για την χρήση της μεθόδου BET γίνονται οι εξής υποθέσεις:

- A) τα μόρια του αερίου φυσικά προσροφώνται σε ένα στερεό σε άπειρα στρώματα
- B) δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ της κάθε στοιβάδας των αέριων μορίων
- Γ) σε κάθε στοιβάδα μπορεί να εφαρμοστεί θεωρία Langmuir

Η εξίσωση BET είναι η εξής:

$$\frac{1}{W \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

όπου,

W = η ποσότητα αερίου που έχει προσροφηθεί

P = η πίεση στην ισορροπία στην θερμοκρασία της προσρόφησης

P_o = η πίεση κορεσμού στην θερμοκρασία της προσρόφησης
 W_m = η ποσότητα προσροφημένου αερίου στην μονοστοιβάδα
 C = σταθερά της BET

Η χρήση της εξίσωσης BET και ο σχεδιασμός της γραφικής παράστασης $f(\frac{P}{P_o}) = (\frac{P}{w(P-P_o)})$, οδηγεί σε μία ευθεία, της οποίας η κλίση, m και η τομή y_o , είναι χρήσιμες για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας του υλικού.

$$\text{Surface Area (A)} = \frac{W_m \times N_A \times \sigma}{M_{H_2}} \times 10^{-20} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Όπου,

$$W_m = \frac{1}{m + y_o}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

$$\sigma = 16.2 \frac{\text{\AA}}{\text{mol}}$$

$$M_{N_2} = 28.01356$$

Η ποσότητα του αερίου που μπορεί το MOF να προσροφήσει είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα του MOF. Όπως προαναφέρθηκε, εκτός από προσρόφηση N_2 , στα MOF γίνεται και προσρόφηση H_2 , CO_2 , CH_4 , Ar , Xe , Kr . Το κάθε αέριο χρησιμοποιείται για διαφορετική εφαρμογή, και οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση του καθενός αερίου στο MOF είναι διαφορετικές. Προσρόφηση H_2 γίνεται κυρίως στους 77K και 87K, προσρόφηση CO_2 γίνεται στους 273K, 283K και 298K, προσρόφηση Ar γίνεται στους 87K, ενώ για το CH_4 η προσρόφηση γίνεται στους 273K, 283K, 298K και 112K.

Η προσρόφηση είναι μία αυθόρμητη διαδικασία και ένα μεγάλο μέρος της παραγόμενης θερμότητας προέρχεται από την απώλεια των βαθμών ελευθερίας του προσροφημένου αερίου. Το ποσό ενέργειας που απελευθερώνεται είναι χαρακτηριστικό για την συγγένεια που έχει το προσροφημένο αέριο με το υλικό. Αυτή η ενέργεια μπορεί να εκφραστεί είτε σε ακέραια (Q_{int}), είτε σε διαφορική (Q_{diff}) μορφή:

- Q_{int} είναι η θερμότητα που εκλύεται όταν η συνολική ποσότητα του αερίου προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού
- Q_{diff} είναι η θερμότητα που εκλύεται όταν ένα περιορισμένο μέρος του αερίου προσροφάται στην στερεή επιφάνεια

Η εξίσωση $Q_{\text{diff}} = f(T)$ μπορεί να εκφραστεί και σαν ισοστερική ενθαλπία προσρόφησης (isosteric heat of adsorption), όταν προσρόφηση γίνεται σε στο σύστημα υλικό – αέριο σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αλλά ίδια επιφάνεια κάλυψης. Απαιτούνται τουλάχιστον δύο ισόθερμες σε δύο θερμοκρασίες για να υπολογιστεί η ισοστερική ενθαλπία προσρόφησης.

Η ενθαλπία προσρόφησης μπορεί να εξαχθεί από την εξίσωση van 't Hoff.

$$\left(\frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right) = \frac{Q_{st}}{RT^2} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

Οργανολογία

Για τον χαρακτηρισμό και την μελέτη των νέων υλικών, μετά την σύνθεση αυτών, απαραίτητη είναι η χρήση κάποιων οργάνων. Τα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι το φασματόμετρο NMR Bruker AMX-500, το κοινό οπτικό μικροσκόπιο, το περιθλασίμετρο ακτίνων X για δείγμα σε μορφή σκόνης (PXRD) της PANanalytical, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της Jeol, η συσκευή ξήρανσης CO₂ υπερκρίσιμου σημείου και το ποροσίμετρο Autosorb 1 της Quantachrome.

Φασματοσκοπία NMR

Η χρήση της φασματοσκοπίας NMR έγινε κυρίως για τον προσδιορισμό των οργανικών δομών. Ακόμα, χρήση αυτής έγινε για την διαπίστωση της ύπαρξης DMA⁺ ή DMF στα υλικά πριν αυτά χρησιμοποιηθούν για προσρόφηση N₂.

Με την φασματοσκοπία NMR προσδιορίζεται η ύπαρξη, η θέση και ο αριθμός μαγνητικών πυρήνων ¹H, ¹³C, ¹⁴N ³¹P κ.α.

Όταν μαγνητικοί πυρήνες, όπως ¹H και ¹³C, τεθούν υπό την επίδραση ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου, τα spin τους προσανατολίζονται ομόρροπα ή αντίρροπα προς το πεδίο αυτό. Κατά την ακτινοβολήση τους με κύματα ραδιοσυχνότητας, απορροφάται ενέργεια και οι πυρήνες εκδηλώνουν αναστροφή του spin τους, από την χαμηλότερη προς την υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η απορρόφηση της ενέργειας της ραδιοσυχνότητας ανιχνεύεται, ενισχύεται και απεικονίζεται ως φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR.



Σχήμα 4: Φασματόμετρο NMR Bruker AMX-500

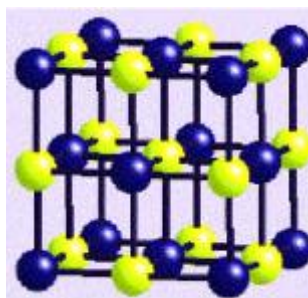
Περίθλαση ακτίνων Χ για δείγμα σε μορφή σκόνης (PXRD)

Μετά την παρατήρηση του υλικού με οπτικό μικροσκόπιο, η οποία δίνει μία πρώτη εντύπωση για την μορφή του υλικού, γίνεται περίθλαση ακτίνων Χ στο υλικό έτσι ώστε να προσδιοριστεί η ύπαρξη ή όχι κρυσταλλικότητας.

Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι μία πειραματική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της διαφοράς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε ένα κρυσταλλικό υλικό.

Σε ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων Χ, μία ευθυγραμμισμένη δέσμη μονοχρωματικών ακτίνων Χ κατευθύνεται προς το δείγμα και η περιθλώμενη ακτινοβολία παρακολουθείται ως συνάρτηση της γωνίας περίθλασης θ .

Τα MOFs είναι κρυσταλλικά στερεά, δηλαδή είναι στερεά, στα οποία τα μόρια και ιόντα είναι τοποθετημένα με περιοδικό τρόπο σε συγκεκριμένα σημεία. Το σύνολο αυτών των σημείων καλείται κρυσταλλικό πλέγμα. Μοναδιαία κυψελίδα είναι η μικρότερη στοιχειώδης μονάδα, η επανάληψη της οποίας σύμφωνα με συγκεκριμένους κανόνες συμμετρίας σχηματίζουν το τρισδιάστατο κρυσταλλικό στερεό.

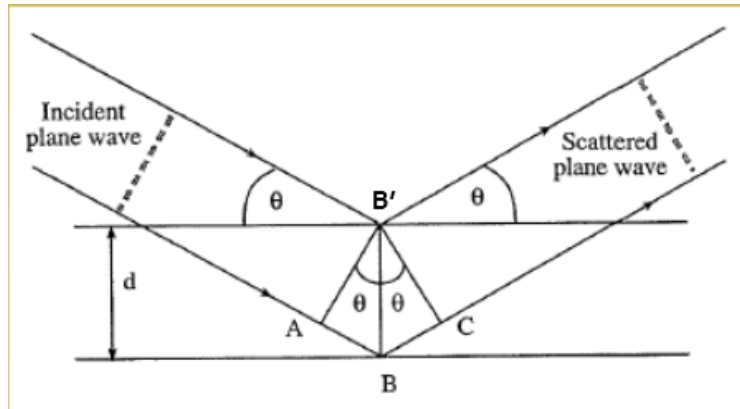


Σχήμα 5: Κυβική μοναδιαία κυψελίδα NaCl.

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος $10^{-6} - 10^{-8}$ cm.

Μια παράλληλη δέσμη ακτινών Χ που περιέχει συνεχές φάσμα μηκών κύματος προσπίπτει πάνω στο υλικό. Στις διευθύνσεις όπου η συμβολή είναι ενισχυτική, η περιθλώμενη ακτινοβολία είναι πολύ έντονη και αυτό συμβαίνει διότι συμβάλλουν ενισχυτικά οι ακτίνες Χ που ανακλάστηκαν από τα ατομικά επίπεδα του υλικού. Οι περιθλώμενες ακτίνες ανιχνεύονται και έτσι εξάγονται συμπεράσματα για την κρυσταλλική δομή.

Η προσπίπτουσα δέσμη ακτινών Χ σχηματίζει γωνία θ με ένα από τα επίπεδα.



Σχήμα 6: Περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας.

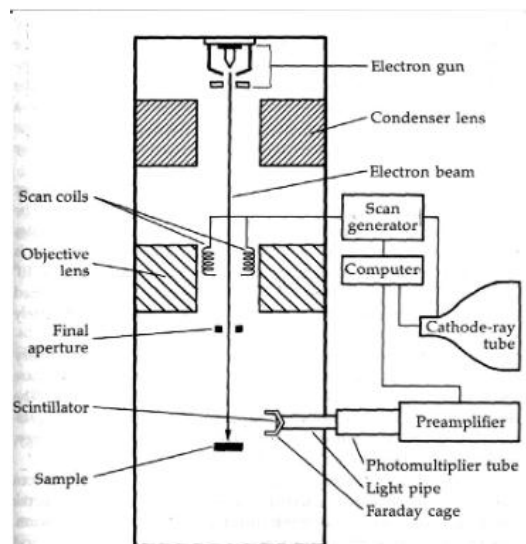
Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή είναι:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \text{ όπου } n = 1, 2, 3 \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Η συνθήκη αυτή ονομάζεται νόμος του Bragg. Ο νόμος του Bragg δίνει την απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυστάλλου.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

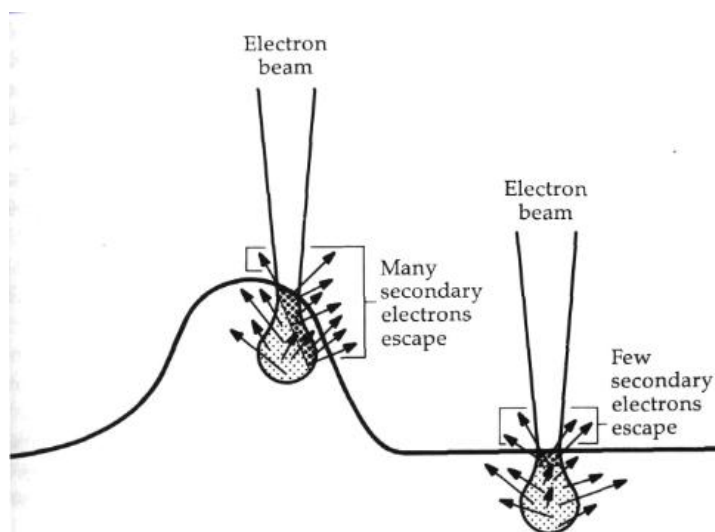
Χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έγινε τόσο για την παραλαβή εικόνων των υλικών, όσο και για την στοιχειακή ανάλυση αυτών.



Σχήμα 7: Η ανατομία ενός SEM.

Ένα όπλο ηλεκτρονίων (electron gun) στην κορυφή της κολώνας παράγει μία ηλεκτρονική δέσμη, η οποία εστιάζεται σε μία λεπτή κηλίδα διαμέτρου 1nm στην επιφάνεια του δείγματος. Η ηλεκτρονική δέσμη αλληλεπιδρά με το δείγμα.

Μία από τις πιο σπουδαίες μη-ελαστικές αλληλεπιδράσεις στο SEM είναι αυτή κατά την οποία παράγονται δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (secondary electrons). Αυτά παράγονται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων της δέσμης και ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων της στοιβάδας αγωγιμότητας των ατόμων του δείγματος. Η εικόνα στο SEM σχηματίζεται από αυτά τα ηλεκτρόνια.



Σχήμα 8: Δημιουργία εικόνας στο SEM

Για να γίνει στοιχειακή ανάλυση του υλικού χρησιμοποιείται φασματοσκοπία ενέργειας διασποράς. Μία δέσμη ηλεκτρονίων “χτυπάει” το δείγμα. Τότε, κάποιο ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στοιβάδα (K,L) ενός ατόμου φεύγει και αντικαθίσταται από κάποιο που είναι στην εξωτερική στοιβάδα του ατόμου. Η ενέργεια από την μετάπτωση του ηλεκτρονίου από την εξωτερική στην εσωτερική στοιβάδα είναι χαρακτηριστική για το κάθε άτομο και ανήκει στην περιοχή των ακτίνων Χ.

Έτσι με αυτήν την φασματοσκοπία υπάρχει η δυνατότητα ανάλυσης των ατόμων που υπάρχουν στο υλικό και προσδιορισμού της σχετικής τους αναλογίας.

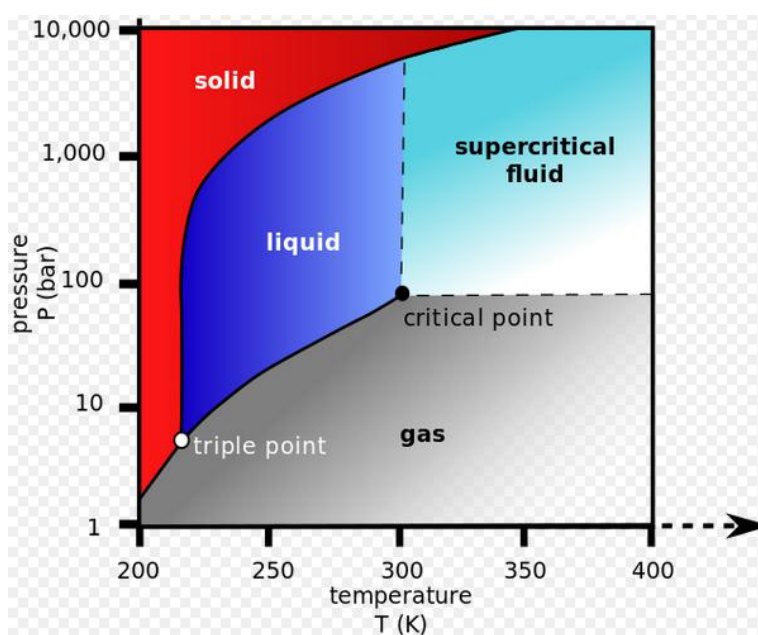


Σχήμα 9: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της Jeol

CO₂ υπερκρίσιμου σημείου

Το CO₂ υπερκρίσιμου σημείου χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση ενός υλικού το οποίο δεν ήταν δυνατό να ενεργοποιηθεί με την συνηθισμένη διαδικασία.

Σε θερμοκρασίες και πιέσεις μεγαλύτερες από τις κρίσιμες, ένα αέριο περιέρχεται σε κατάσταση υπερκρίσιμου ρευστού (supercritical fluid), μια κατάσταση με χαρακτηριστικά παρόμοια με εκείνα της υγρής φάσης (τα μόρια συγκρατούνται μεταξύ τους, αλλά χαλαρά), ενώ διαθέτει ρευστότητα (π.χ. διαχυσιμότητα, ιξώδες) παραπλήσια της αέριας φάσης.



Σχήμα 10: Διάγραμμα φάσεων CO₂.

Εάν υγρό διοξείδιο του άνθρακα θερμανθεί ισοβαρώς υπό πίεση μεγαλύτερη της κρίσιμης, διαστέλλεται και μεταπίπτει στην κατάσταση υπερκρίσιμου ρευστού. Αυτή η ιδιότητα χρησιμοποιείται για την χρήση του υπερκρίσιμου CO₂ για την ενεργοποίηση του υλικού.

Για την ενεργοποίηση του υλικού με την μέθοδο υπερκρίσιμου CO₂, απαιτούνται τρία βήματα:

1. Ποσότητα υγρού CO₂ διοχετεύεται αρκετές φορές στον θάλαμο που βρίσκεται το υλικό, έτσι ώστε να γίνει ανταλλαγή του διαλύτη του υλικού με το υγρό CO₂. Αυτό γίνεται αρκετές φορές σε τακτά χρονικά διαστήματα.
2. Με θέρμανση στους 40°, το υγρό CO₂ γίνεται υπερκρίσιμο CO₂. Αυτό διοχετεύεται στον θάλαμο που βρίσκεται το υλικό, έτσι ώστε να γίνει ανταλλαγή του υγρού CO₂ με υπερκρίσιμο CO₂.

3. Γίνεται εκτόνωση, το CO₂ αποχωρεί ως υπερκρίσιμο CO₂ και έτσι το υλικό συλλέγεται σε μορφή σκόνης.

Απαιτείται προστασία του υλικού από τον αέρα κατά την μεταφορά του.

Ποροσίμετρο Autosorb S - 1

Για την μέτρηση των επιφανειών των υλικών έγινε χρήση του ποροσίμετρου Autosorb S – 1.



Σχημα 11: Ποροσίμετρο Autosorb S – 1 της Quantachrome.

Η λειτουργία του αυτού του ποροσιμέτρου είναι η μέτρηση της ποσότητας του αερίου προσροφάται ή εκροφάται από μια στερεή επιφάνεια στην πίεση κατά την ισορροπία με την ογκομετρική μέθοδο (volumetric method).

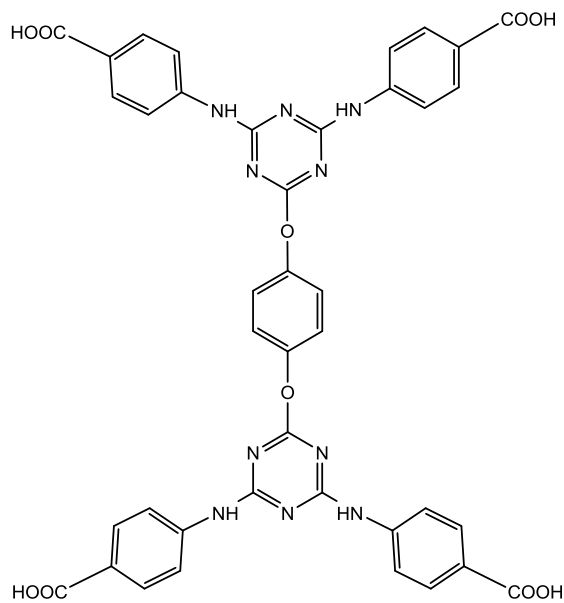
Τα δεδομένα της προσρόφησης ενός συστήματος υλικού – αερίου σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, λαμβάνονται με την εισαγωγή γνωστής ποσότητας αερίου μέσα στο δείγμα. Επισημαίνεται ότι η θερμοκρασία πρέπει να είναι πάνω από το σημείο υγροποίησης του αερίου. Όσο συμβαίνει η προσρόφηση και η εκρόφηση, η πίεση στο δείγμα αλλάζει μέχρι να επέλθει η ισορροπία. Η ποσότητα του προσροφημένου αερίου στην πίεση κατά την ισορροπία είναι η διαφορά της ποσότητας ενός αδρανούς (π.χ He) που γεμίζει τους πόρους του υλικού αλλά δεν αλληλεπιδρά με την επιφάνεια αυτού (void volume), από την ποσότητα του εκάστοτε αερίου που έχει εισαχθεί στο υλικό.

Για την μέτρηση ενός υλικού στο Autosorb S – 1 απαιτούνται ~0.025g δείγματος. Οι μετρήσεις γίνονται από 0 – 1bar (low pressure).

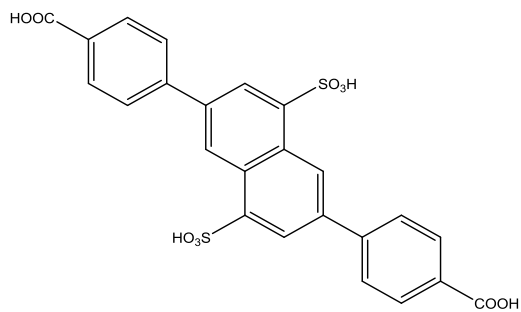


Σημα 12: Τα επιμέρους μέρη του ποροσίμετρου Autosorb S – 1 της Quantachrome.

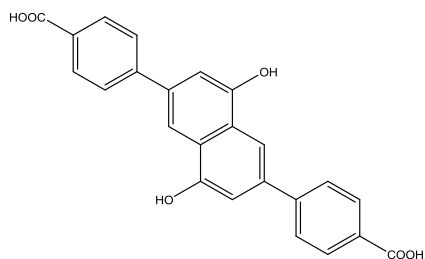
Υποκαταστάτες



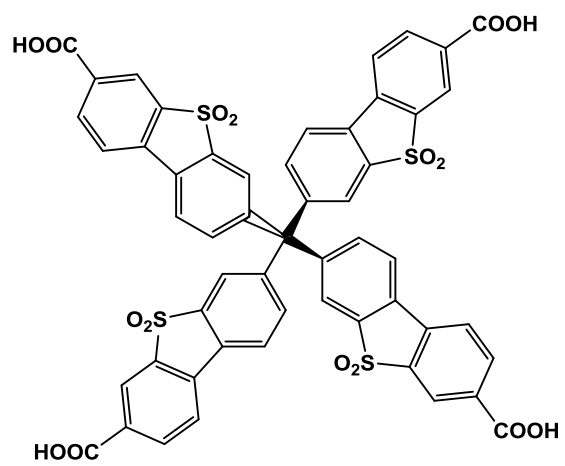
Ligand 1 – H₄L



Ligand 2 – H₂L – SO₃H



Ligand 3 – H₂L – OH



Ligand 4 – H₄L – SO₂

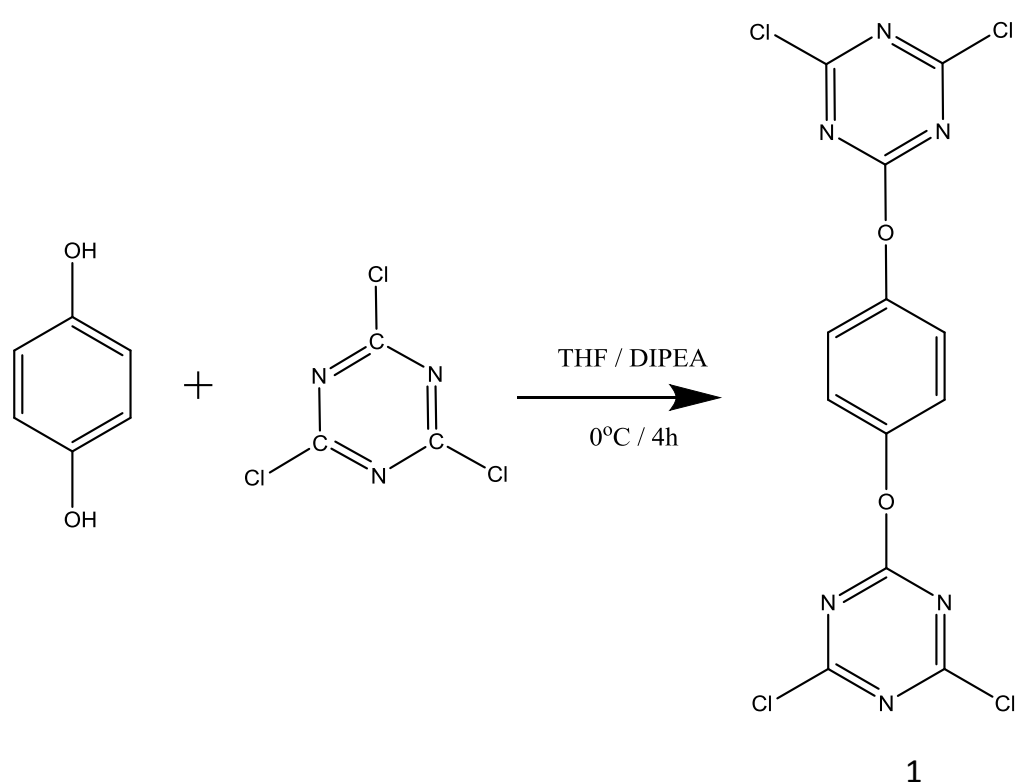
Πειραματικά Αποτελέσματα

Σύνθεση του Ligand 1 - H₄L

1^ο στάδιο αντίδρασης

Σε δίλιμη σφαιρική των 100ml η οποία φέρει προσθετική φιάλη τοποθετούνται 560mg κυανουρικού οξέος (3.03mmole) σε 10ml διαλύτη τετραυδροφουράνιο (THF) (dry) υπό ροή N₂. Βάζουμε παγόλουτρο για να έχουμε 0°C. Προστίθεται για δύο ώρες μείγμα το οποίο περιέχει 167mg υδροκινόνης (1,51mmole), 0,66ml N,N δισοπρόπυλαιθυλαμίνης (DIPEA) σε 7ml διαλύτη THF (dry). Το σύστημα σφραγίζεται με μπαλόνι στο οποίο έχει προστεθεί N₂. Μετά το πέρας της προσθήκης η αντίδραση αφήνεται για δυόμιση ώρες στους 0°C.

Ο ρόλος της DIPEA είναι να αποπρωτονιώσει την υδροκινόνη.



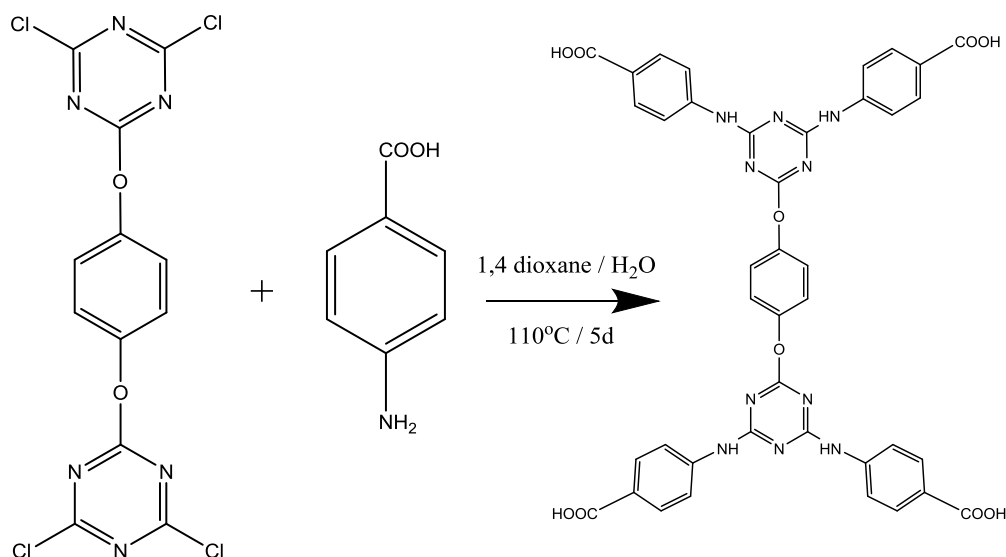
Το μείγμα διηθείται με σκοπό την απομάκρυνση των αμμωνιακών αλάτων και έπειτα γίνεται απομάκρυνση του THF στον ρότορα. Γίνεται διάλυση του άσπρου στερεού σε οξικό αιθυλεστέρα (EtOAc) και πραγματοποιείται εκχύλιση με 0,5M υδροχλώριο (HCl). Παραλαμβάνεται η οργανική φάση και ξηραίνεται το διάλυμα με θειικό μαγνήσιο (MgSO₄). Τέλος, γίνεται απομάκρυνση των διαλυτών στον ρότορα και παραλαμβάνεται λευκοκίτρινο στερεό.

Απομονώνονται 385mg από το 1.

$$\text{Απόδοση \% : } \frac{\frac{385}{406}}{3.03} \times 100 = 31.3 \%$$

2^ο στάδιο αντίδρασης

Σε μονόλαιμη σφαιρική των 50ml τοποθετούνται 650mg 4 – αμινοβενζοϊκού οξέος (PABA) (4,74mmole) και γίνεται προσθήκη 11ml H₂O. Έπειτα γίνεται σταδιακή προσθήκη 398mg όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) (4,74mmole), όπου έχουμε έκλυση CO₂ και διάλυση του στερεού. Στην σφαιρική που περιέχει τα 385mg χλωριδίου (1) (0,95mmole) προστίθεται 14 ml 1,4 διοξανίου και γίνεται μεταφορά του διαλύματος στην σφαιρική της αντίδρασης. Το μείγμα αφήνεται για πέντε μέρες στους 110^ο C.



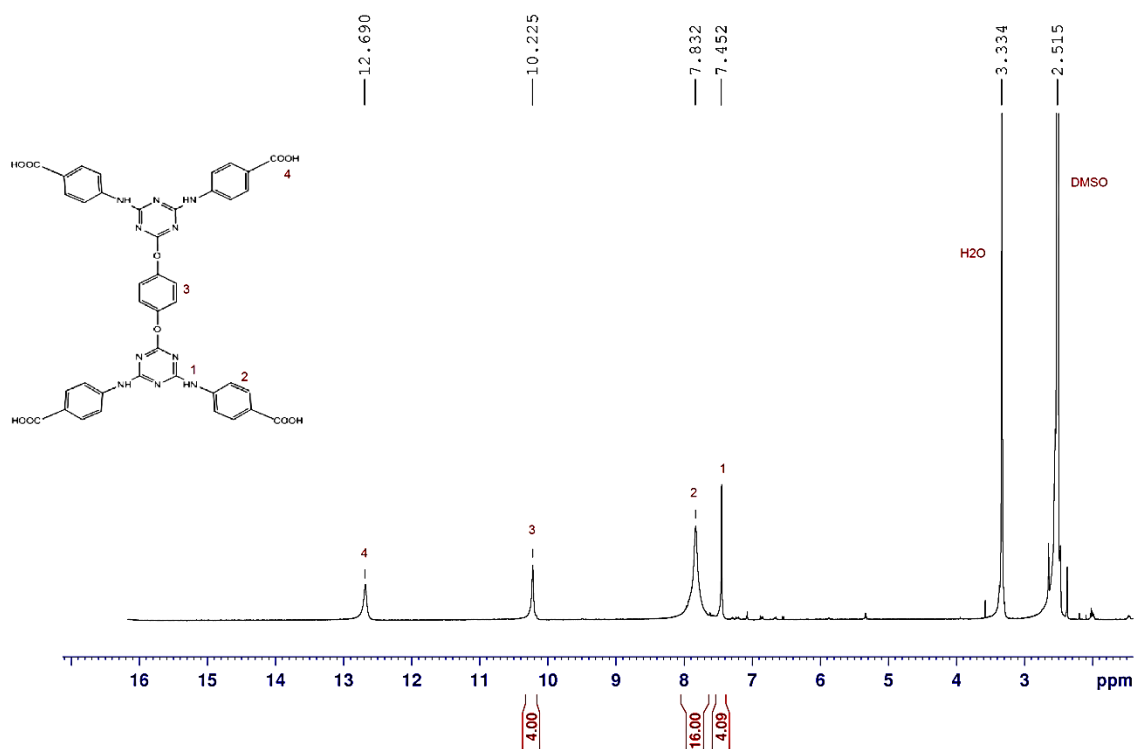
Ligand 1 – H₄L
Mr = 808.71

Το μείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου για δεκαπέντε λεπτά και γίνεται η οξίνιση με 20% HCl μέχρι pH = 3. Πραγματοποιούνται διήθηση του μείγματος, εκπλύσεις με H₂O και ξήρανση στους 85^ο C overnight.

Απομονώθηκαν 514mg από τον Ligand 1 – H₄L.

$$\text{Απόδοση \% : } \frac{\frac{514}{808}}{0.95} \times 100 = 67.3 \%$$

Για να ληφθεί το φάσμα ¹H NMR μικρή ποσότητα στερεού διαλύεται σε DMSO.



Σχήμα : Φάσμα ¹H NMR του Ligand 1 – H₄L

Ο υποκαταστάτης Ligand 1 – H₄L δοκιμάστηκε με τα κατιόντα μετάλλων Zr⁴⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Pr³⁺ με σκοπό την σύνθεση νέων πορώδων υλικών. Και με τα τέσσερα μέταλλα φτιάχτηκαν υλικά. Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά η σύνθεση του καθενός από αυτά, οι ιδιότητές τους και ο χαρακτηρισμός τους.

Συνθέσεις, ιδιότητες και χαρακτηρισμός υλικών με τον Ligand 1 – H₄L

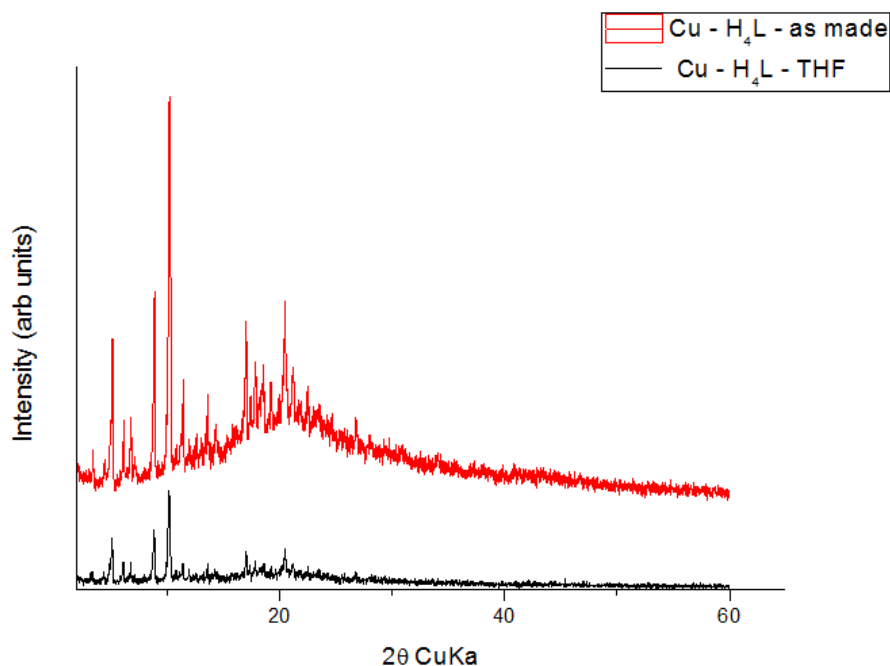
Υλικό Cu – H₄L

- Σύνθεση

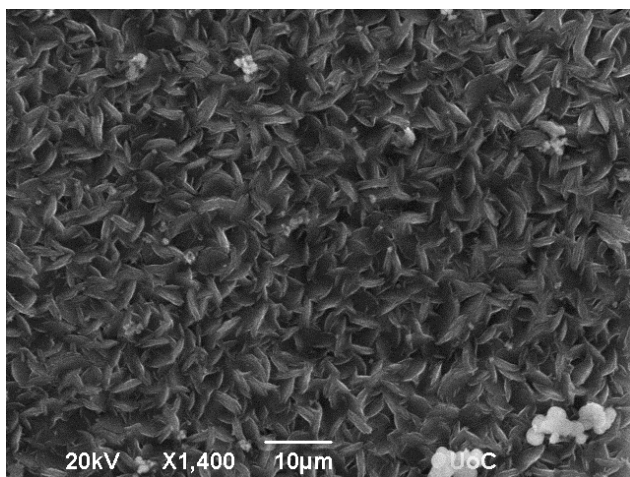
40mg Ligand 1 - H₄L (0,049mmol) και 51mg (0,21mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O διαλύονται σε ένα γυάλινο μπουκαλάκι των 20ml που περιέχει 6ml (DMF) και τρεις σταγόνες οξικού οξέος (CH₃COOH). Το μπουκαλάκι θερμαίνεται στους 85° C για 1 μέρα, όπου σκούρα πράσινα κρύσταλλα σχηματίζονται.

- Ιδιότητες και χαρακτηρισμός

Το υλικό Cu – H₄L είναι κρυσταλλικό με πρώτη κορυφή στις 3.3° και η μορφή των κρυστάλλων όπως αυτά παρατηρούνται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι flakes.



Σχήμα 13: Πειραματικό PXRD pattern του υλικού Cu – H₄L – as made και pattern σταθερότητας υλικού στον διαλύτη.



Σχήμα 14 : Εικόνα SEM του υλικού Cu – H₄L.

Το υλικό αυτό είναι σταθερό στην MeOH, στην ακετόνη, στο CH₂Cl₂ και στο THF.

Το υλικό εκπλένεται με 5ml DMF τρεις φορές την μέρα για δύο μέρες. Έπειτα αυτό εκπλένεται με 5ml THF τρεις φορές την μέρα για επτά μέρες.

Όταν το υλικό δεν περιέχει DMF, μπαίνει σε κενό (degas) στο Autosorb – 1 με θέρμανση στους 80° C .

Το πείραμα για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού με προσρόφηση N₂ στους 77K δείχνει ότι δεν υπάρχει πρόσβαση στους πόρους του υλικού.

Έγινε και δεύτερη προσπάθεια για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού. Το υλικό ξαναφτιάχνεται και εκπλένεται με 5ml DMF τρεις φορές την μέρα για δύο μέρες και στην συνέχεια εκπλένεται με 5ml THF τρεις φορές την μέρα για επτά μέρες. Το THF απομακρύνεται από το υλικό με την μέθοδο υπερκρίσιμου σημείου CO₂ και στην συνέχεια αυτό θερμαίνεται στο Autosorb – 1 στους 80° C overnight.

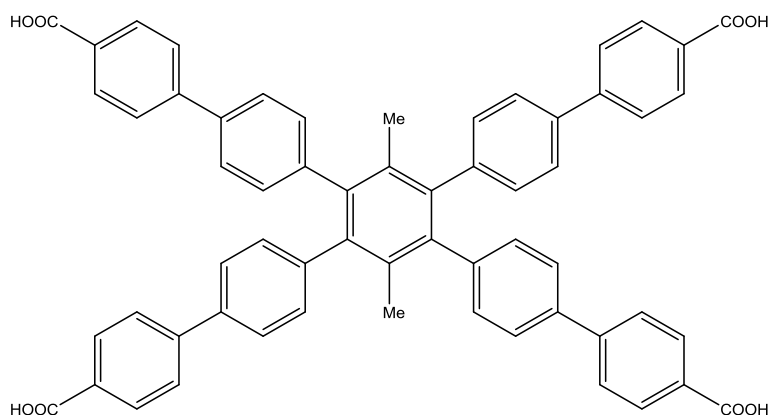
Το πείραμα για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού με προσρόφηση N₂ στους 77K δείχνει ότι δεν υπάρχει πρόσβαση στους πόρους του υλικού.

Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα έως ότου πάρουμε το υλικό Cu – H₄L, αυτές που έγιναν για την βελτιστοποίηση αυτού, αλλά οι προσπάθειες να πάρουμε τον μονοκρύσταλλο του υλικού παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	10ml DMF	-	1(40mg) : 4 (51mg)	2σταγ π. HCl	85° C	-
2	6ml DMF	-	1(40mg) : 4 (51mg)	-	85° C	Πράσινο στερεό – άμορφο
3	6ml DMF	-	1(40mg) : 4 (51mg)	3 σταγ π. HNO ₃	85° C	Κίτρινο στερεό – άμορφο
4	6ml DMF	-	1(20mg) : 4 (25mg)	3 σταγ π. HNO ₃	85° C	Κίτρινο στερεό – 2θ = 22°
5	6ml DMF	-	1(40mg) : 4 (51mg)	2 σταγ π. HNO ₃	85° C	Κίτρινο στερεό – άμορφο
6	6ml DMF	-	1(20mgr) : 4 (25mgr)	3 σταγ CH ₃ COOH	85° C	Υλικό Cu – H ₄ L
7	6ml DMF	4ml EtOH	1(20mgr) : 4 (25mgr)	3 σταγ CH ₃ COOH	85° C	Γαλάζιο στερεό – άμορφο
8	6ml DMF	-	1(40mgr) : 4 (51mgr)	5 σταγ CH ₃ COOH	85° C	Υλικό Cu – H ₄ L

Λόγω του ότι δεν υπάρχει πρόσβαση στους πόρους αυτού του υλικού, έγιναν συνθέσεις με συνδυασμό του Ligand 1 - H₄L και ενός άλλου υποκαταστάτη (mix ligand), με στόχο την σύνθεση ενός νέου υλικού στο οποίο να υπάρχει πρόσβαση στους πόρους.

Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης:



Ligand 5
Mr = 890.97

Δεν επιτεύχθηκε η σύνθεση κάποιου υλικού που να περιέχει και τους δύο υποκαταστάτες. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν. Πηγή μετάλλου σε όλες είναι το Cu(NO₃)₂·3H₂O.

	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L 1 : L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	6ml DMF	-	0.5 (20mg) : 0.5 (22mg) : 4 (51m)	3 σταγ CH ₃ COOH	85° C	Πράσινο στερεό - άμορφο
2	6ml DMF	4ml EtOH	0.5 (16mg) : 0.5 (18mg) : 4 (51m)	2 σταγ HCl	85° C	Πορτοκαλί στερεό - άμορφο
3	6ml DMF	4ml EtOH	0.5 (16mg) : 0.5 (18mg) : 4 (51m)	3 σταγ HCl	85° C	-
4	6ml DMF	-	0.5 (20mg) : 0.5 (22mg) : 4 (51m)	10 σταγ CH ₃ COOH	85° C	Πράσινο στερεό - άμορφο

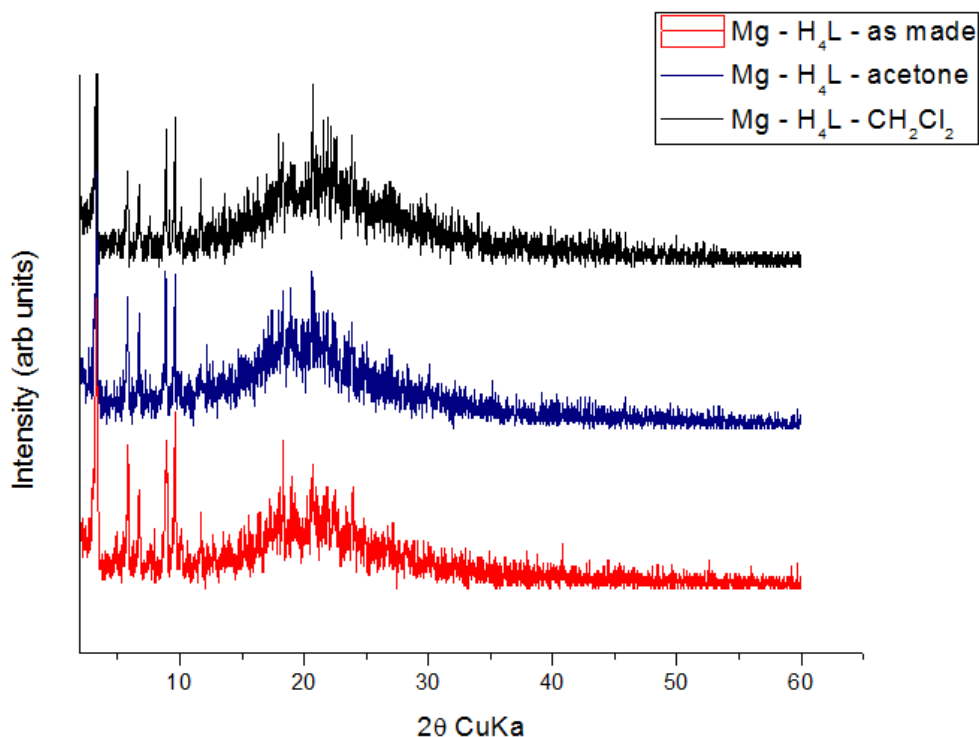
Υλικό Mg – H₄L

- Σύνθεση

40mg Ligand 1 - H₄L (0,049mmol) και 51mg (0,20mmol) Mg(NO₃)₂·6H₂O διαλύονται σε ένα γυάλινο μπουκαλάκι των 20ml που περιέχει 6ml DMF, 2ml EtOH και τρεις σταγόνες HCl. Το μπουκαλάκι θερμαίνεται στους 85° C για 4 μέρες, όπου διαφανείς ραβδοειδείς μονοκρύσταλλοι σχηματίζονται.

- Ιδιότητες και χαρακτηρισμός

Το υλικό Mg – H₄L είναι κρυσταλλικό με πρώτη κορυφή στις 3.4°.



Σχήμα 15: Πειραματικό PXRD pattern του υλικού Mg – H₄L – as made και pattern σταθερότητας υλικού στους διαλύτες.

Το υλικό αυτό είναι σταθερό στην ακετόνη και στο CH_2Cl_2 .

Το υλικό εκπλένεται με 5ml DMF τρεις φορές την μέρα για δύο μέρες. Έπειτα αυτό εκπλένεται με 5ml CH_2Cl_2 τρεις φορές την μέρα για επτά μέρες.

Όταν το υλικό έχει 10% DMF ως προς τον ligand μπαίνει σε κενό στο Autosorb – 1 με θέρμανση στους 60°C overnight.

Το πείραμα για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού με προσρόφηση N_2 στους 77K δείχνει ότι δεν υπάρχει πρόσβαση στους πόρους του υλικού.

το υλικό μπαίνει πάλι για degas με θέρμανση στους 120°C overnight.

Και πάλι το πείραμα για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού με προσρόφηση N_2 στους 77K δείχνει ότι δεν υπάρχει πρόσβαση στους πόρους του υλικού.

Έγινε και δεύτερη προσπάθεια για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού. Το υλικό ξαναφτιάχνεται και εκπλένεται με 5ml DMF τρεις φορές την μέρα για δύο μέρες και στην συνέχεια εκπλένεται με 5ml ακετόνη τρεις φορές την μέρα για επτά μέρες. Όταν το υλικό έχει καθαρίσει από το DMF μπαίνει σε κενό στο Autosorb – 1 με θέρμανση στους 60°C overnight.

Το πείραμα για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού με προσρόφηση N_2 στους 77K δείχνει ότι δεν υπάρχει πρόσβαση στους πόρους του υλικού.

Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα έως ότου πάρουμε το υλικό $\text{Mg} - \text{H}_4\text{L}$ και αυτές που έγιναν για την βελτιστοποίηση αυτού παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	10ml DMF	-	1(40mg) : 4 (51mg)	2σταγ π. HCl	85°C	Άχρωμα κρυσταλλα - άμορφα
2	6ml DMF	2ml EtOH	1(40mg) : 4 (51mg)	2σταγ π. HCl	85°C	Υλικό $\text{Mg} - \text{H}_4\text{L}$
3	6ml DMF	-	1(40mg) : 4 (51mg)	3σταγ CH_3COOH	85°C	Υλικό $\text{Mg} - \text{H}_4\text{L}$

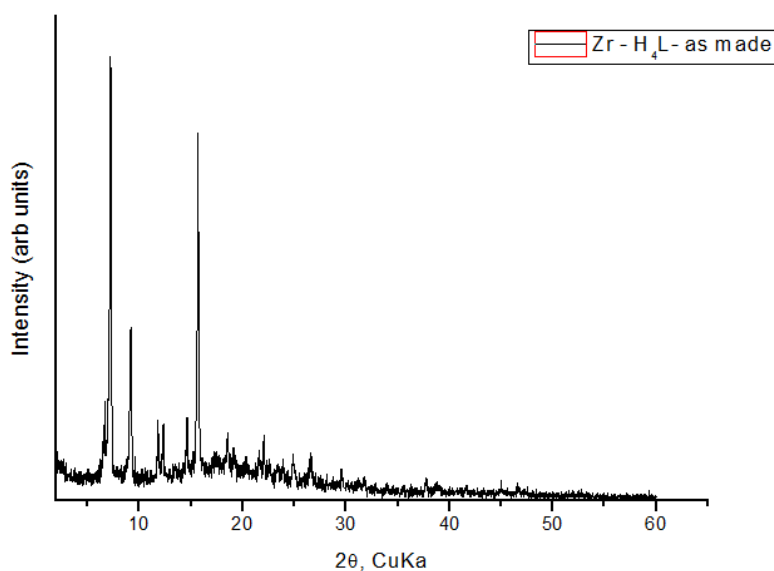
Υλικό $\text{Zr} - \text{H}_4\text{L}$

- Σύνθεση

49mg Ligand 1 - H_4L (0,06mmol) και 42mg (0,18mmol) ZrCl_4 διαλύονται σε ένα γυάλινο μπουκαλάκι των 20ml που περιέχει 8ml DEF και 2,7g βενζοϊκού οξέος. Το μπουκαλάκι θερμαίνεται στους 120°C για 2 μέρες, όπου άσπρο στερεό σχηματίζεται.

- Ιδιότητες και χαρακτηρισμός

Το υλικό Zr – H₄L είναι κρυσταλλικό με πρώτη κορυφή στις 6.6°.



Σχήμα 16: Πειραματικό PXRD pattern του υλικού Zr – H₄L – as made.

Λόγω του ότι το υλικό αυτό κατά την έκπλυσή του με DEF διαλύεται, δεν έγιναν περαιτέρω μετρήσεις σε αυτό. Το ίδιο συμβαίνει και με την έκπλυσή του με DMF.

Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα έως ότου πάρουμε το υλικό Zr – H₄L, αυτές που έγιναν για την βελτιστοποίηση αυτού, αλλά οι προσπάθειες να πάρουμε τον μονοκρύσταλλο του υλικού παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	8ml DEF	-	1(48mg) : 5(75mg)	2.7g βενζοϊκό οξύ	120° C	Υλικό Zr – H ₄ L
2	10ml DMF	-	1(48mg) : 5(75mg)	3.2g βενζοϊκό οξύ	120° C	Άσπρο στερεό – άμορφο
3	4ml DEF	4ml DMF	1(49mg) : 3(42mg)	2.7g βενζοϊκό οξύ	120° C	Υλικό Zr – H ₄ L
4	13ml DMF	-	1(40mg) : 3(35mg)	2ml CH ₃ COOH	120° C	Άσπρο στερεό – άμορφο
5	8ml DEF	-	1(49mg) : 3(42mg)	2ml CH ₃ COOH	120° C	Υλικό Zr – H ₄ L
6	8ml DEF	-	1(49mg) : 3(42mg)	1g βενζοϊκό οξύ	120° C	Υλικό Zr – H ₄ L
7	8ml DEF	-	1(49mg) : 3(42mg)	1.5g βενζοϊκό οξύ	120° C	Υλικό Zr – H ₄ L

Ωστόσο κάποια πειράματα έγιναν με πηγή μετάλλου το $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Αυτά παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

	Διαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	5ml DMF	1(16mg) : 2(13mg)	900mg βενζοϊκό οξύ	120° C	-
2	5ml DMF	1(16mg) : 2(13mg)	300mg βενζοϊκό οξύ	120° C	-

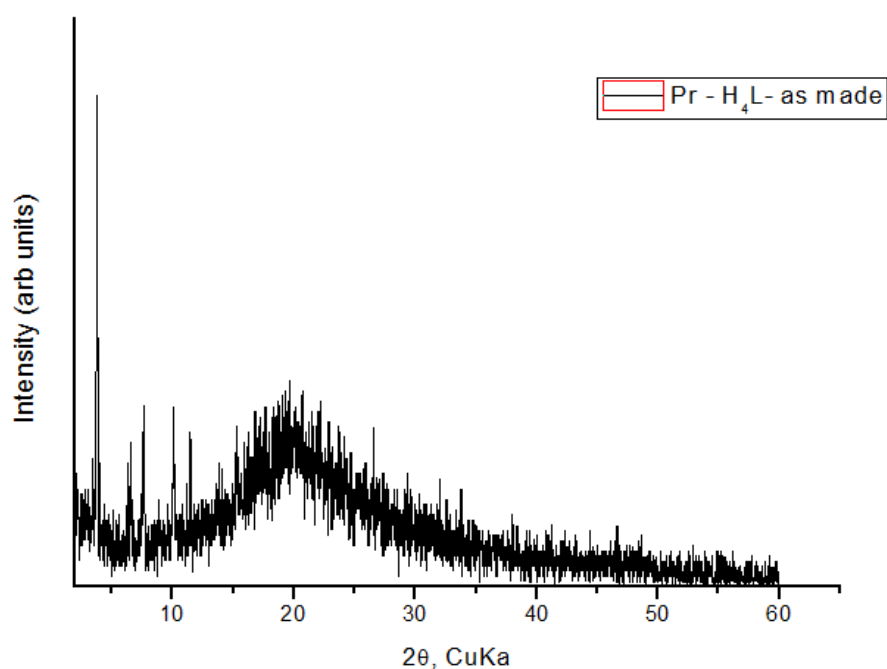
Υλικό Pr – H₄L

- Σύνθεση

40mg Ligand 1 - H₄L (0,049mmol) και 71mg (0,2mmol) PrCl₃·6H₂O διαλύονται σε ένα γυάλινο μπουκαλάκι των 20ml που περιέχει 6ml DMF και 2 σταγόνες CH₃COOH. Το μπουκαλάκι θερμαίνεται στους 120° C για 2 μέρες, όπου υποκίτρινοι κρύσταλλοι σχηματίζονται.

- Ιδιότητες και χαρακτηρισμός

Το υλικό Pr – H₄L είναι κρυσταλλικό με πρώτη κορυφή στις 3.8°.



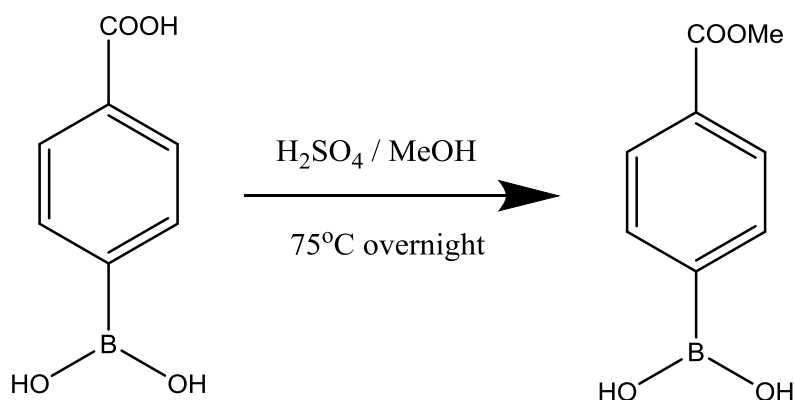
Σχήμα 17: Πειραματικό PXRD pattern του υλικού Pr – H₄L.

Περαιτέρω μελέτη δεν έγινε σε αυτό το υλικό.

Σύνθεση του Ligand 2 - H₂L – SO₃H

1^ο στάδιο αντίδρασης

Σε μονόλαιμη σφαιρική των 50ml τοποθετούνται 2g βορονικού οξέος (0.012mole), 0.5ml πυκνού H₂SO₄ και 30ml μεθανόλης. Το μείγμα αφήνεται στους 75° C υπό ανάδευση για 12h.

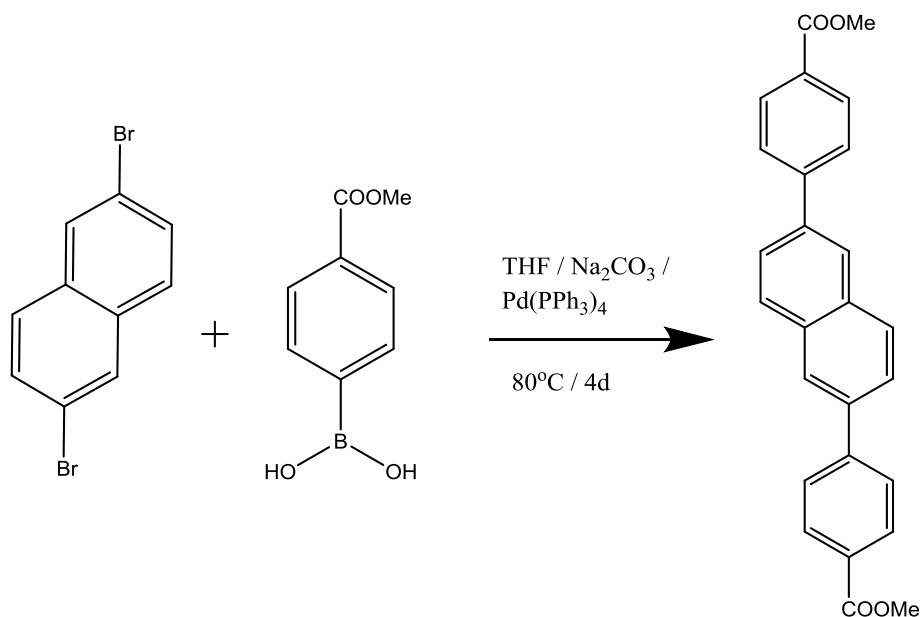


Γίνεται απομάκρυνση της MeOH στον ρότορα και το λευκό στερεό μεταφέρεται σε ηθμό, όπου και ξεπλένεται με H₂O. Το στερεό πλένεται με 100ml απιονισμένο H₂O και τέλος ξηραίνεται στους 85° C. Απομονώθηκαν 1.532gr στερεού.

$$\text{Απόδοση \%} = \frac{\frac{1.532}{179}}{0.012} \times 100 = 71.3 \%$$

2^ο στάδιο αντίδρασης

Σε δίλαιμη σφαιρική των 100ml τοποθετούνται 1.532g βορονικού εστέρα (0.0086mole) που απομονώθηκαν από το πρώτο στάδιο και 974mg διβρωμιδίου (0.0034mole) σε 10ml διαλύτη τετραυδροφουράνιο (THF) (dry) υπό ξηρές συνθήκες. Προστίθεται επίσης 10ml Na₂CO₃ και 0.118gr Pd(PPh₃)₄ (καταλύτης). Το μείγμα αφήνεται τέσσερις μέρες στους 80° C υπό ανάδευση.

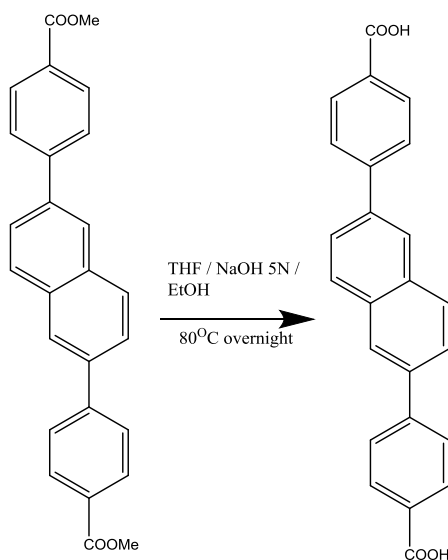


Το μαύρο μείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και γίνονται εκπλύσεις με THF. Έπειτα γίνεται διήθηση υπό κενό και πλύσιμο του στερεού με απεσταγμένο νερό. Τέλος το γκρι στερεό ξηραίνεται στους 85° C. Απομονώνονται 1.14g γκρι στερεού.

$$\text{Απόδοση \%} = \frac{\frac{1.14}{396}}{0.0034} \times 100 = 84.7\%$$

3^ο στάδιο αντίδρασης

Σε μονόλαιμη σφαιρική των 100ml προστίθενται τα 1.14g (0.0028mole) γκρι στερεού από το δεύτερο στάδιο. Προστίθεται επίσης 7ml THF, 7ml EtOH και 7ml NaOH 5N. Το μείγμα θερμαίνεται στους 80° C overnight.

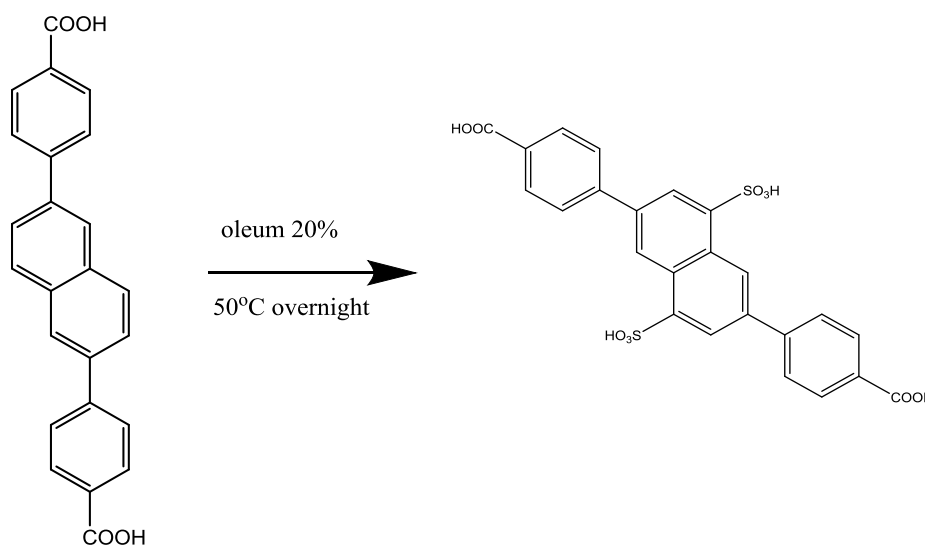


Το μείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα απομακρύνεται η μεθανόλη. Προστίθενται στην συνέχεια 40ml HCl 3N. Το ίζημα πλένεται με H₂O και ξηραίνεται στους 85° C.

Απομονώνονται 2.953g άσπρου στερεού.

4^ο στάδιο αντίδρασης

Σε μονόλαιμη σφαιρική των 50ml προστίθενται 700mg στερεού (0.0019mole) από το προηγούμενο στάδιο. Προστίθενται ακόμα 5ml oleum (20%). Το μείγμα θερμαίνεται στους 50° C overnight.



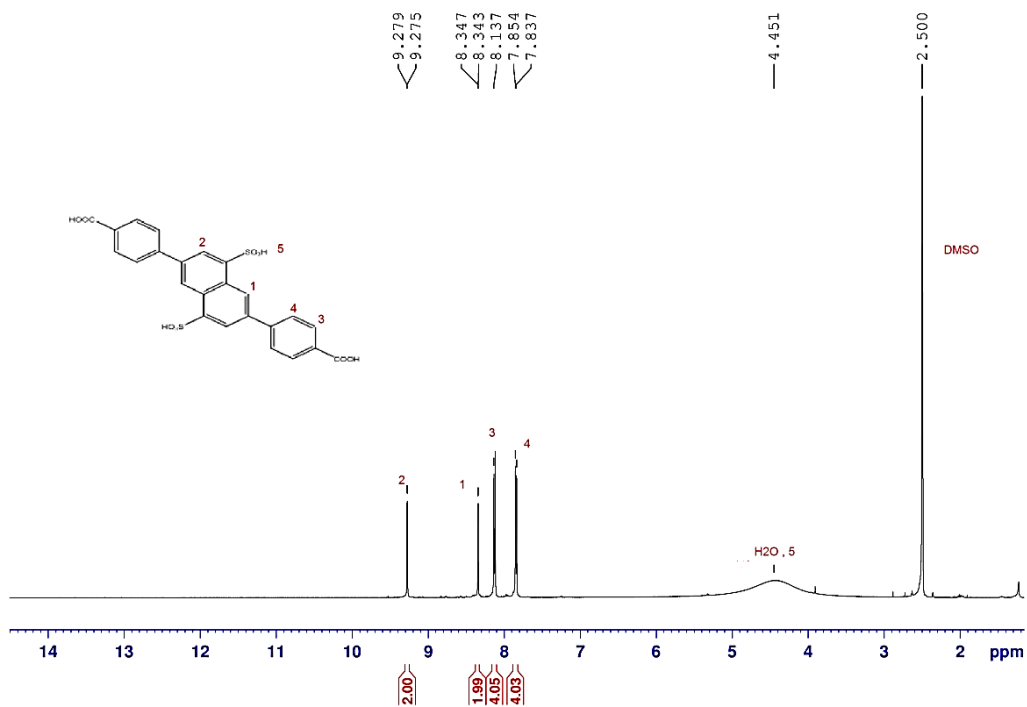
Ligand 2 – H₂L – SO₃H
Mr = 528.02

Το μείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα προστίθεται σε αυτό πάγος. Παρουσία παγόλουτρου προστίθενται 6ml π. HCl. Έπειτα, γίνεται διήθηση υπό κενό και το στερεό εκπλένεται με 50ml EtOAc. Το στερεό ξηραίνεται στους 85° C overnight και εκπλένεται ξανά με 50ml EtOAc. Ξηραίνεται ακόμα μία φορά στους 85° C overnight.

Απομονώνονται 900mg μπεζ στερεού.

$$\text{Απόδοση \%} = \frac{\frac{0.900}{528}}{0.0019} \times 100 = 89.7\%$$

Για να ληφθεί το φάσμα ¹H NMR μικρή ποσότητα στερεού διαλύεται σε DMSO.



Σχήμα 18: Φάσμα ¹H NMR του Ligand 2 – H₂L – SO₃H

Ο υποκαταστάτης Ligand 2 – H₂L – SO₃H δοκιμάστηκε με τα κατιόντα μετάλλων Zr⁴⁺, Tb³⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Hf⁴⁺ με σκοπό την σύνθεση νέων πορώδων υλικών. Με τα τρία από τα πέντε μέταλλα φτιάχτηκαν υλικά. Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά η σύνθεση του καθενός από αυτά, οι ιδιότητες τους και ο χαρακτηρισμός τους.

Συνθέσεις, ιδιότητες και χαρακτηρισμός υλικών με τον Ligand 2 – H₂L – SO₃H

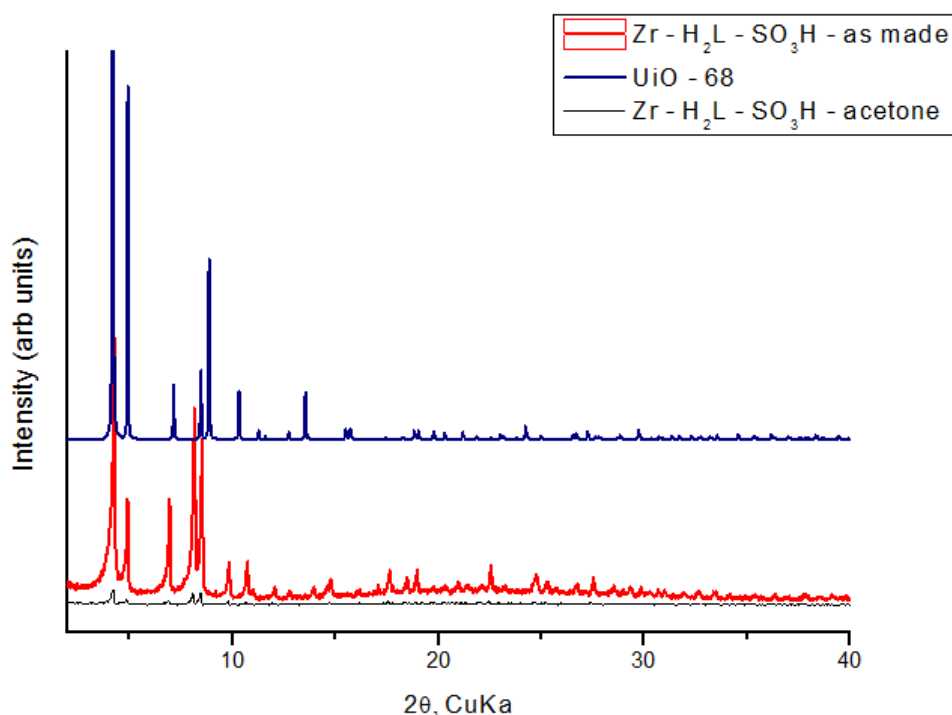
Υλικό Zr – H₂L - SO₃H (UiO – 68 type):

- Σύνθεση

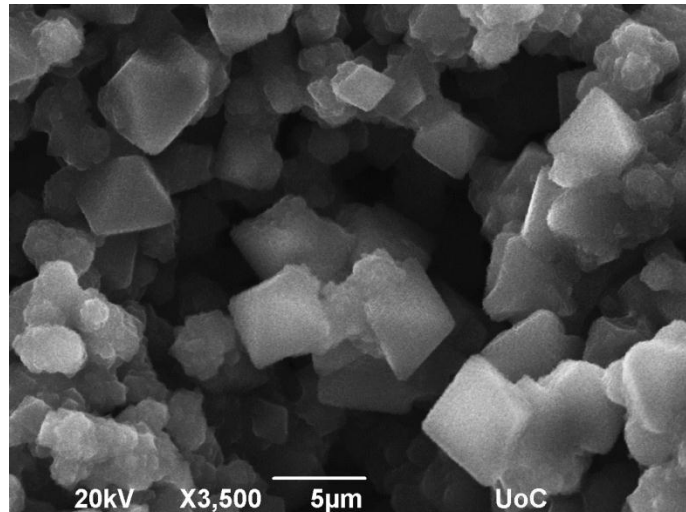
47mg Ligand 2 – H₂L – SO₃H (0,089mmole) και 20mg (0,087mmole) ZrCl₄ διαλύονται σε ένα γυάλινο μπουκαλάκι των 20ml, το οποίο περιέχει 2 ml DMF, 1,5 ml EtOH και 300mg 2 – φθοροβενζοϊκού οξέος. Το μπουκαλάκι θερμαίνεται στους 120° C για 2 μέρες, όπου άσπρα κρύσταλλα σχηματίζονται.

- Ιδιότητες και χαρακτηρισμός

Το υλικό Zr – H₂L – SO₃H είναι κρυσταλλικό με πρώτη κορυφή στις 4.2° και η μορφή των κρυστάλλων είναι οκταεδρική, όπως αυτή παρατηρείται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.



Σχήμα 19: Σύγκριση του πειραματικού PXRD pattern του Zr – H₂L - SO₃H με αυτό του πειραματικού του UiO – 68 και pattern σταθερότητας υλικού στον διαλύτη.

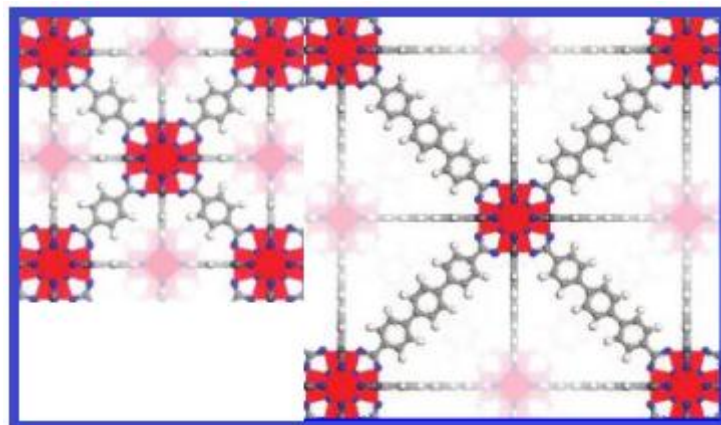


Σχήμα 20 : Εικόνα SEM του υλικού Zr – H₂L – SO₃H.

Το UiO – 68 είναι ισοδομικό του UiO – 66. Το δεύτερο έχει σαν υποκαταστάτη τον bdc, ενώ το πρώτο τον trpc. Και τα δύο σχηματίζουν ένα 12 - συναρμοσμένο δίκτυο με FCU τοπολογία.

Πρόσβαση στην εσωτερική δομή των υλικών γίνεται από τα τριγωνικά παράθυρα με διάμετρο των 6Å για το UiO – 66 και 10Å για το UiO – 68.

Αυτά τα MOFs αποτελούνται από έναν εσωτερικό Zr₆O₄(OH)₄ πυρήνα στον οποίο οι τριγωνικές πλευρές του οκταέδρου Zr₆ γεφυρώνονται εναλλάξ με μ₃ - O και μ₃ - OH. Όλες οι ακμές των πολυέδρων γεφυρώνονται από τα –CO₂ που προέρχονται από τα – COOH των υποκαταστατών σχηματίζοντας Zr₆O₄(OH)₄(CO₂)₁₂ cluster.



Σχήμα 21: Δομές των ισοδομικών UiO – 66 (αριστερά) και UiO – 68 (δεξιά).

Τα ισοδομικά αυτά MOFs ξεχωρίζουν αφού έχουν αξιοσημείωτη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Το υλικό Zr – H₂L – SO₃H είναι σταθερό στην ακετόνη.

Το υλικό εκπλένεται με 5ml DMF τρεις φορές την μέρα για δύο μέρες. Έπειτα αυτό εκπλένεται με 5ml ακετόνη τρεις φορές την μέρα για επτά μέρες.

Το υλικό αυτό, σύμφωνα με το NMR έχει κατιόντα $(\text{CH}_3)_2 \text{NH}_3^+$, ως αντισταθμιστικά στις δύο σουλφονικές ($-\text{SO}_3$) ομάδες.

Το υλικό όταν δεν περιέχει DMF μπαίνει σε κενό στο Autosorb – 1 με θέρμανση στους 100°C overnight.

Το πείραμα για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού με προσρόφηση N_2 στους 77K δείχνει ότι δεν υπάρχει πρόσβαση στους πόρους του υλικού.

Αυτό συμβαίνει πιθανόν λόγω των αντισταθμιστικών $(\text{CH}_3)_2 \text{NH}_3^+$ που υπάρχουν στο υλικό και που δυσκολεύουν την πρόσβαση των αερίων στους πόρους του υλικού.

Έγινε και δεύτερη προσπάθεια για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού. Το υλικό ξαναφτιάχνεται με σκοπό την προσθήκη HCl σε αυτό, έτσι ώστε να πρωτονιωθούν οι $-\text{SO}_3$, να φύγουν τα ογκώδη $(\text{CH}_3)_2 \text{NH}_3^+$ που έχουν τον ρόλο των αντισταθμιστικών και έτσι να επιτευχθεί η πρόσβαση στους πόρους.

Το υλικό εκπλένεται με 5ml DMF τρεις φορές την μέρα για δύο μέρες. Στην συνέχεια, αυτό εκπλένεται με 5ml DMF μια φορά την μέρα για πέντε μέρες προσθέτοντας κάθε φορά 2 σταγόνες διαλύματος DMF/HCl με $C = 0.005\text{M}$. Το υλικό εκπλένεται με 5ml ακετόνη τρεις φορές την μέρα για επτά μέρες. Με NMR αποδείχτηκε ότι το υλικό ακόμη είχε $(\text{CH}_3)_2 \text{NH}_3^+$. Για τον λόγο αυτό δεν έγινε προσπάθεια μέτρησης ξανά της επιφάνειας του υλικού.

Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα έως ότου πάρουμε το υλικό $\text{Zr} - \text{H}_2\text{L} - \text{SO}_3\text{H}$, αυτές που έγιναν για την βελτιστοποίηση αυτού, αλλά οι προσπάθειες να πάρουμε τον μονοκρύσταλλο του υλικού παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

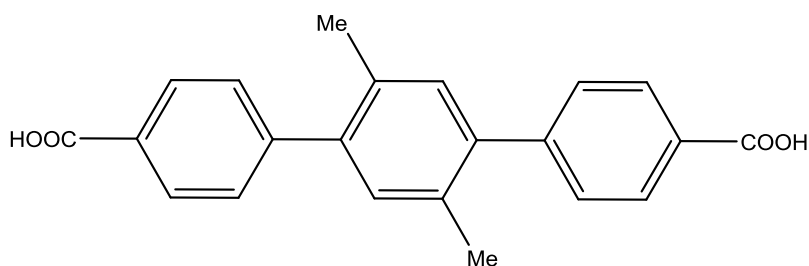
	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	1ml DMF	1,5ml EtOH	2 (43mg) : 1 (10mg)	50mg 2 - φθοροβενζοϊκό	120° C	Καφέ στερεό - άμορφο
2	1ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (20mg)	100mg 2 - φθοροβενζοϊκό	120° C	Μπεζ σκόνη – 2θ = 4.26 – χαμηλή κρυστάλ.
3	1ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (20mg)	150mg 2 - φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρη σκόνη – 2θ=4.2 Χαμηλή κρυσταλ.
4	1ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (20mgr)	200mg 2 - φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρη σκόνη – 2θ=4.2 Χαμηλή κρυσταλ.
5	2ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (20mg)	450mg 2 - φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρη σκόνη – 2θ=3.2 Χαμηλή κρυσταλ.
6	2ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (20mg)	550mg 2 - φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρη σκόνη – 2θ=3.2 Χαμηλή κρυσταλ.
7	8ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (20mg)	550mg 2 - φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρη σκόνη – άμορφο
8	2ml DMF	1,5ml EtOH	1,5 (69mg) : 1 (20mg)	300mg 2 - φθοροβενζοϊκό	160° C	-
9	2ml DMF	1,5ml EtOH	2 (92mg) : 1 (20mg)	300mg 2 - φθοροβενζοϊκό	160° C	-
10	2ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (20mg)	300mg 2 - φθοροβενζοϊκό	180° C	Μονοκρύσταλλοι – 2θ=15
11	8ml DMF	-	1 (47mg) : 1 (20mg)	1ml CH ₃ COOH	160° C	Άσπρο στερεό – άμορφο
12	8ml DMF	-	1 (47mg) : 1 (20mg)	1.5 ml CH ₃ COOH	160° C	Άσπρο στερεό – άμορφο
13	8ml DMF	-	1 (47mg) : 1 (20mg)	1ml CH ₃ COOH	120° C	Άσπρο στερεό – άμορφο
14	8ml DMF	-	1 (47mg) : 1 (20mg)	1.5 ml CH ₃ COOH	120° C	Άσπρο στερεό – άμορφο
15	8ml DMF	-	1.5 (69mg) : 1 (20mg)	1ml CH ₃ COOH	120° C	Άσπρο στερεό – άμορφο
16	8ml DMF	-	1.5 (69mg) : 1 (20mg)	1.5 ml CH ₃ COOH	120° C	Άσπρο στερεό – άμορφο
17	8ml DMF	-	1.5 (69mg) : 1 (20mg)	1ml CH ₃ COOH	160° C	Άσπρο στερεό – 2θ=3.6 Χαμηλή κρυσταλ.
18	8ml DMF	-	1.5 (69mg) : 1 (20mg)	1.5 ml CH ₃ COOH	160° C	Άσπρο στερεό – 2θ=3.6 Χαμηλή κρυσταλ.

Ωστόσο κάποια πειράματα έγιναν με πηγή μετάλλου το $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Αυτά παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	3ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 2 (28mg)	200mg 2 - φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρη σκόνη – 2θ=4.2 Χαμηλή κρυσταλ.
2	2ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 2 (28mg)	300mg 2 - φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρη σκόνη – 2θ=4.2 Χαμηλή κρυστάλ.

Λόγω του ότι δεν υπάρχει πρόσβαση στους πόρους αυτού του υλικού, έγιναν συνθέσεις με συνδυασμό του Ligand 2 – $H_2L - SO_3H$ και ενός άλλου υποκαταστάτη (mix ligand), με στόχο την σύνθεση ενός νέου υλικού στο οποίο να υπάρχει πρόσβαση στους πόρους.

Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης:



Ligand 6
Mr = 346.38

Δεν επιτεύχθηκε η σύνθεση κάποιου υλικού που να περιέχει και τους δύο υποκαταστάτες. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν. Πηγή μετάλλου σε όλες είναι το $ZrCl_4$.

	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L2 : L6 : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	2ml DMF	1,5ml EtOH	0.5 (23mg) : 0.5 (15mg) : 1 (20mg)	300mg 2 – φθοροβε νζοικό οξύ	120° C	Άσπρο στερεό – 2θ=5.6 – χαμηλή κρυσταλ.
2	3ml DMF	1,5ml EtOH	0.5 (23mg) : 0.5 (15mg) : 1 (20mg)	300mg 2 – φθοροβε νζοικό οξύ	120° C	Άσπρες βελόνες – 2θ=15°
3	3ml DMF	1,5ml EtOH	0.5 (23mg) : 0.5 (15mg) : 1 (20mg)	200mg 2 – φθοροβε νζοικό οξύ	120° C	Πορτοκαλί στερεό – άμορφο
4	10ml DMF	-	1 (46mg) : 1 (30mg) : 2 (40mg)	1ml CH ₃ COOH	120° C	Άσπρο στερεό – 2θ = 5 (broad κορυφές)
5	10ml DMF	-	1 (46mg) : 1 (30mg) : 2 (40mg)	1.5 ml CH ₃ COOH	120° C	Άσπρο στερεό – 2θ = 5 (broad κορυφές)
6	10ml DMF	-	1 (46mg) : 1 (30mg) : 2 (40mg)	1ml CH ₃ COOH	120° C – πρόγραμμα	Άσπρο στερεό – 2θ = 4.6
7	10ml DMF	-	1 (46mg) : 1 (30mg) : 2 (40mg)	1.5 ml CH ₃ COOH	120° C – πρόγραμμα	Άσπρο στερεό – άμορφο

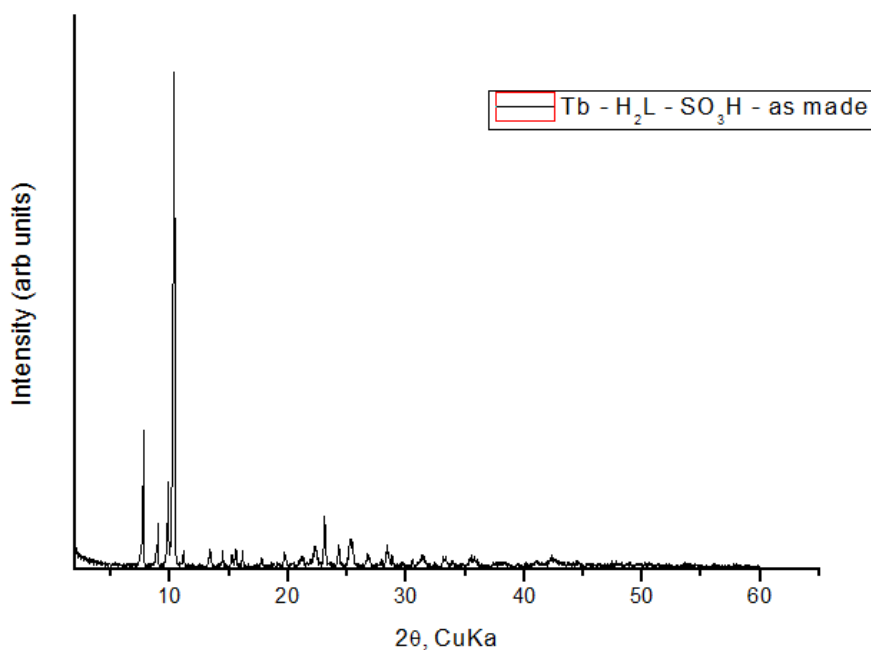
Υλικό Tb – H₂L - SO₃H:

- Σύνθεση

47mg Ligand 2 - H₂L - SO₃H (0,089mmole) και 38mg (0,087mmole) Tb(NO₃)₃.5H₂O διαλύονται σε ένα γυάλινο μπουκαλάκι των 20ml, το οποίο περιέχει 8 ml DMF και 1ml CH₃COOH. Το μπουκαλάκι θερμαίνεται στους 120° C για 2 μέρες με ρυθμό θέρμανσης 0.06°C/min, κρατείται στους 120° C για 24h και ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, όπου διαφανείς ορθογώνιοι μονοκρύσταλλοι και υποκίτρινη σκόνη σχηματίζονται

- Ιδιότητες και χαρακτηρισμός

Το υλικό Tb – H₂L – SO₃H είναι κρυσταλλικό με πρώτη κορυφή στις 7.7°.



Σχήμα 22: Πειραματικό PXRD pattern του υλικού Tb – H₂L- SO₃H

Μετά από ανάλυση δομής του κρυστάλλου, ο μονοκρύσταλλος είναι αλάτι, όμως παρόλα αυτά, η κορυφή στις 7.7° δεν συμφωνεί με αυτό. Γι' αυτό τον λόγο υποθέτουμε ότι υπάρχουν δύο φάσεις στο υλικό.

Περαιτέρω χαρακτηρισμός του υλικού δεν έγινε.

Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα έως ότου πάρουμε το υλικό Tb – H₂L – SO₃H, αυτές που έγιναν για την βελτιστοποίηση αυτού, αλλά οι προσπάθειες να πάρουμε τον μονοκρύσταλλο του υλικού παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	1ml DMF	1.5ml EtOH	2 (46mg) : 1 (19mg)	51mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Μπεζ σκόνη – άμορφο
2	1ml DMF	1.5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (40mg)	100mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρη σκόνη 2θ=8.2
3	2ml DMF	1.5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (38mg)	300mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρα κρύσταλλα 2θ=2.2
4	2ml DMF	1.5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (38mg)	400mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρο στερεό 2θ=3.7
5	2ml DMF	1.5ml EtOH	1 (24mg) : 1 (16mg)	300mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρο στερεό - άμορφο
6	8ml DMF	-	1 (47mg) : 1 (38mg)	2ml CH ₃ COOH	120° C	Υλικό Tb – H ₂ L – SO ₃
7	2ml DEF	-	1 (47mg) : 1 (38mg)	300mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρο στερεό –
8	2ml DEF	1.5ml EtOH	1 (47mg) : 1 (38mg)	300mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρο στερεό – 2θ=5.6 χαμηλή κρυσταλ.
9	2ml DEF	-	1 (47mg) : 1 (38mg)	400mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρο στερεό – 2θ=5.6 χαμηλή κρυσταλ.
10	3ml DEF	-	1 (47mg) : 1 (38mg)	300mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρο στερεό – 2θ=5.6 χαμηλή κρυσταλ.

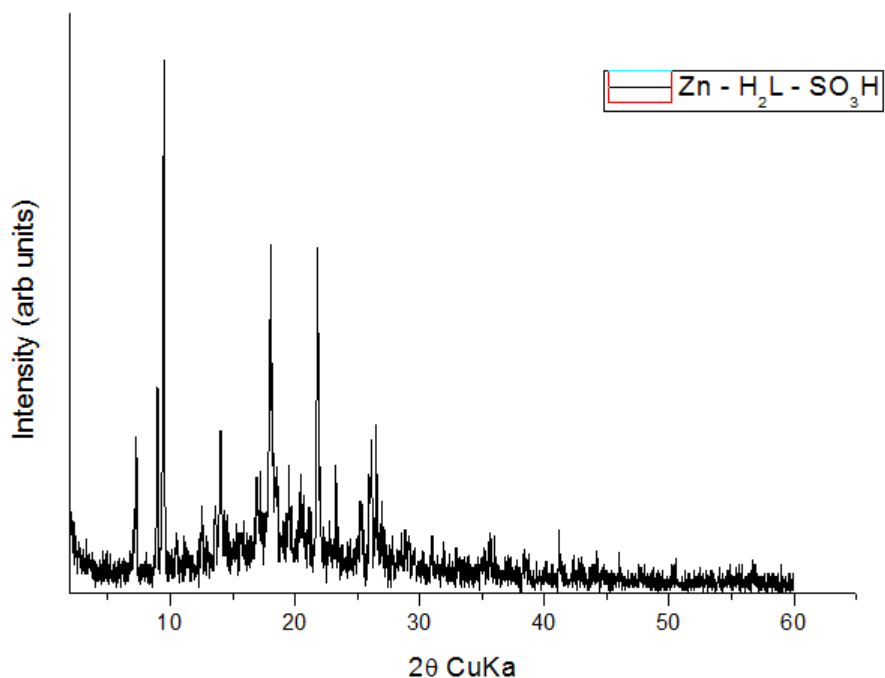
Υλικό Zn – H₂L - SO₃H :

- Σύνθεση

35mg Ligand 2 - H₂L - SO₃H (0,066mmole) και 58mg (0,198 mmole) Zn(NO₃)₂.6H₂O διαλύονται σε γυάλινο μπουκαλάκι των 20ml το οποίο περιέχει 3ml DEF. Το μπουκαλάκι θερμαίνεται στους 85° C για μία μέρα, όπου διάφανα κυβικά κρύσταλλα σχηματίζονται.

- Ιδιότητες και χαρακτηρισμός

Το υλικό Zn – H₂L – SO₃H είναι κρυσταλλικό με πρώτη κορυφή στις 7.2°.



Σχήμα 23: Πειραματικό PXRD pattern του υλικού Zn – H₂L- SO₃H

Για το υλικό αυτό έγινε στοιχειακή ανάλυση με EDS. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα αυτής.

Αναλογία Zn:S (1)	Αναλογία Zn:S (2)	Αναλογία Zn:S (3)	Αναλογία Zn:S (4)	Αναλογία Zn:S M.O
0,57	0,33	0,69	0,53	0,53

Παρατηρείται ότι υπάρχει ένα μεγάλο εύρος τιμών στην αναλογία Zn:S στις τέσσερις μετρήσεις που έγιναν.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, αν η δομή του υλικού ήταν Zn₄OL₃, τότε η Zn:S = 0.66. ενώ αν η δομή ήταν raddle wheel, τότε Zn:S =0.5. Από τις πειραματικές τιμές του EDS δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλές συμπέρασμα για την δομή του υλικού.

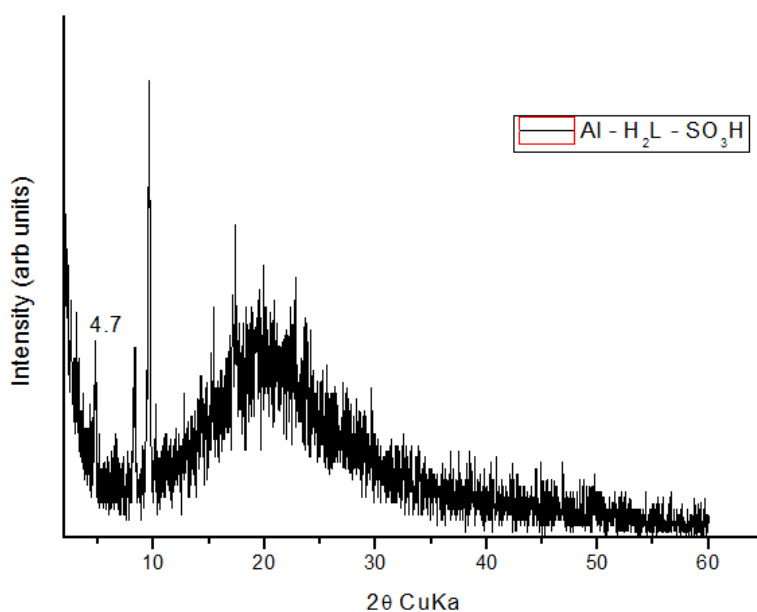
Περαιτέρω μελέτη δεν έχει γίνει σε αυτό το υλικό.

Υλικό Al – H₂L – SO₃H:

Έγιναν πολλές προσπάθειες σύνθεσης υλικού με Al³⁺ και με τον υποκαταστάτη Ligand 2 - H₂L – SO₃H. Παρακάτω παρατίθενται οι αντιδράσεις που έγιναν.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που έγιναν για το υλικό με τον υποκαταστάτη Ligand 2 - H₂L – SO₃H με Al με διαλύτη DMF και πηγή μετάλλου το Al(NO₃)₃.9H₂O σε διάφορες συνθήκες.

	Διαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	3ml DMF	1 (0.035mg) : 3 (0,064mg)	-	120° C	Άσπρο στερεό - άμορφο
2	1ml DMF	1 (0.035mg) : 1(0,025mg)	8mg βενζοϊκό οξύ	120° C	Άσπρα σφαιρίδια - άμορφο
3	3ml DMF	1 (0.035mg) : 3 (0,025mg)	-	120°C πρόγραμμα	Κίτρινο στερεό - άμορφο
4	3ml DMF	1 (0.035mg) : 3 (0,025mg)	-	180°C	Άσπρο στερεό - άμορφο
5	1ml DMF	1 (0.035mg) : 1(0,025mg)	8mg βενζοϊκό οξύ	120°C πρόγραμμα	Κίτρινο στερεό - άμορφο
6	1ml DMF	1 (0.035mg) : 1(0,025mg)	12mg βενζοϊκό οξύ	180°C	Άσπρο στερεό - 2θ = 4.7°
7	1ml DMF	1 (0.035mg) : 1(0,025mg)	20mg βενζοϊκό οξύ	180°C	Άσπρες βελόνες - 2θ = 16.6°
8	3ml DMF	1 (0.035mg) : 1(0,025mg)	20mg βενζοϊκό οξύ	180°C	Άσπρες βελόνες - 2θ = 16.8°
9	3,75ml DMF	1 (0.042mg) : 1 (0.035mg)	-	120°C	Άσπρο στερεό - άμορφο
10	2ml DMF	1 (0.042mg) : 1 (0.035mg)	-	120°C	Άσπρο στερεό - άμορφο
11	3,75ml DMF	1 (0.042mg) : 1 (0.035mg)	-	180°C	Άσπρο στερεό - άμορφο
12	2ml DMF	1 (0.042mg) : 1 (0.035mg)	-	180°C	Άσπρο στερεό - 2θ=17°
13	3,75ml DMF	1 (0.042mg) : 1 (0.035mg)	5 σταγ CH ₃ COOH	120°C	Άσπρο στερεό - άμορφο
14	3,75ml DMF	1 (0.042mg) : 1 (0.035mg)	10 σταγ CH ₃ COOH	120°C	Άσπρο στερεό - άμορφο



Εικόνα 24: Πειραματικό PXRD pattern της αντίδρασης 6.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που έγιναν για το υλικό με τον υποκαταστάτη Ligand 2 - H₂L – SO₃H με Al με διαλύτη MeOH και πηγή μετάλλου το AlCl₃ σε διάφορες συνθήκες

	Διαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	5.7ml MeOH	1 (68mg): 3 (92.7mg)	-	120°C	Κίτρινη σκόνη - άμορφο
2	1.2ml MeOH	1 (68mg): 3 (92.7mg)	-	120°C	Κίτρινη σκόνη - άμορφο

Υλικό Hf – H₂L - SO₃H :

Προσπάθειες σύνθεσης υλικού τον υποκαταστάτη Ligand 2 - H₂L – SO₃H έγιναν και με Hf⁴⁺. Αυτό έγινε γιατί γνωρίζουμε ότι το Hf⁴⁺ συμπεριφέρεται παρόμοια με το Zr⁴⁺, και έτσι υποθέσαμε ότι θα μπορούσαμε να συνθέσουμε υλικό U₁₀ – 68 type με Hf⁴⁺. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που έγιναν. Πηγή Hf⁴⁺ ήταν το HfCl₄.

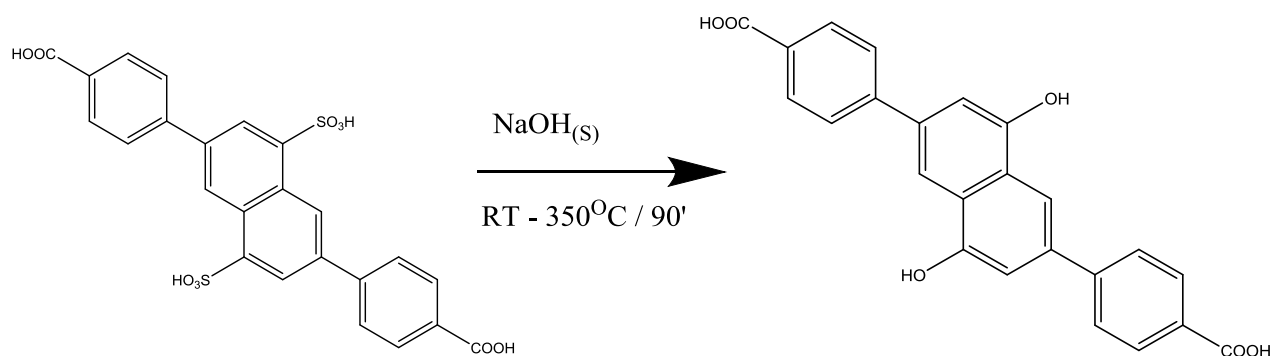
	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	2ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 1(28mg)	300mg 2, φθοροβενζοϊκό	120° C	Άσπρη σκόνη - άμορφο
2	5ml DMF	1,5ml EtOH	1 (47mg) : 1(28mg)	300mg 2, φθοροβενζοϊκό	120° C	Καφέ σκόνη - άμορφο
3	9ml DMF	-	1(35mg) : 1(21mg)	1ml CH ₃ COOH	120° C	Άσπρη σκόνη – μικρή ποσότητα

Παραπάνω συνθέσεις δεν έγιναν γιατί υπήρχε πρόβλημα διαλυτότητας του HfCl₄.

Σύνθεση του Ligand 3 - H₂L – OH

Ένα ξηρό μείγμα από 1,7 g (42.5 mmole) NaOH and 917mg (1.74mmole) H₂L – SO₃H κλείνεται υπό κενό σε ένα 25cm Pyrex σωλήνα. Ο σωλήνας τοποθετείται σε φούρνο και θερμαίνεται στους 350^o C με ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min, κρατείται στους 350 °C για 90 λεπτά και ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Ο σωλήνας ανοίγεται με έναν κόπτη γυαλιού και το κίτρινο στερεό διαλύεται σε 200ml απεσταγμένο νερό. Το μείγμα διηθείται και το κίτρινο διάλυμα μεταφέρεται σε μία κωνική φιάλη των 250ml, όπου 10ml πυκνού HCl προστίθενται στάγδην υπό ανάδευση. Τότε σχηματίζεται κίτρινη σκόνη η οποία απομονώνεται με διήθηση υπό κενό. Το στερεό πλένεται με 50ml ακετονιτρίλιο και τέλος ξηραίνεται στους 85^o C.

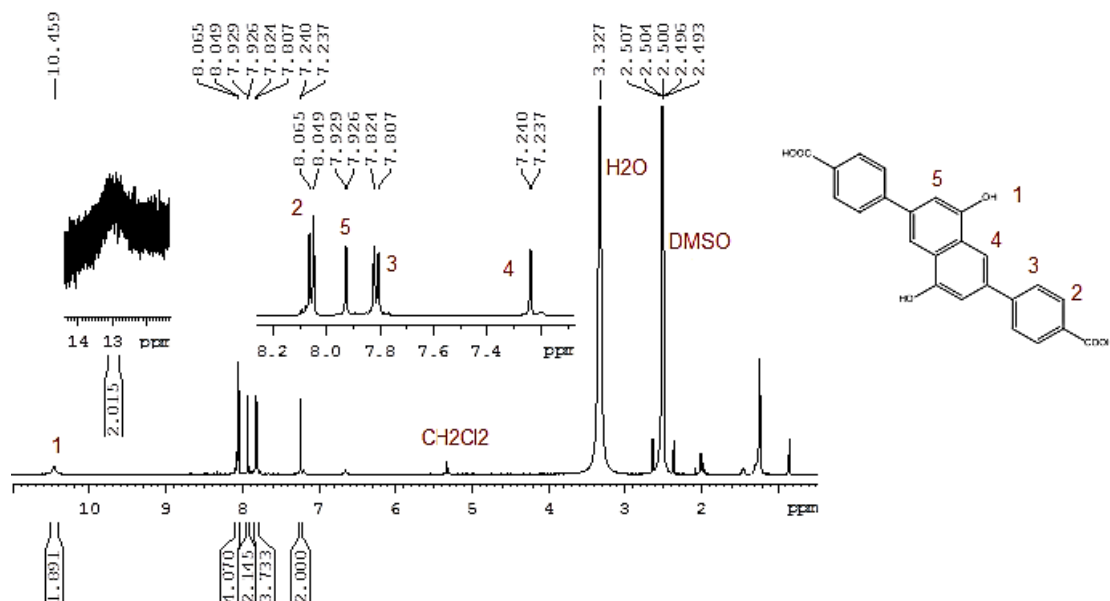
Απομονώνονται 378mg κίτρινου στερεού.



Ligand 3 – H₂L – OH
Mr = 400

$$\text{Απόδοση \% : } \frac{\frac{378}{917}}{\frac{400}{528}} \times 100 = 54\%$$

Για να ληφθεί το φάσμα ¹H NMR μικρή ποσότητα στερεού διαλύεται σε DMSO.



Σχήμα 25: Φάσμα ^1H NMR του Ligand 3 - H_2L - OH .

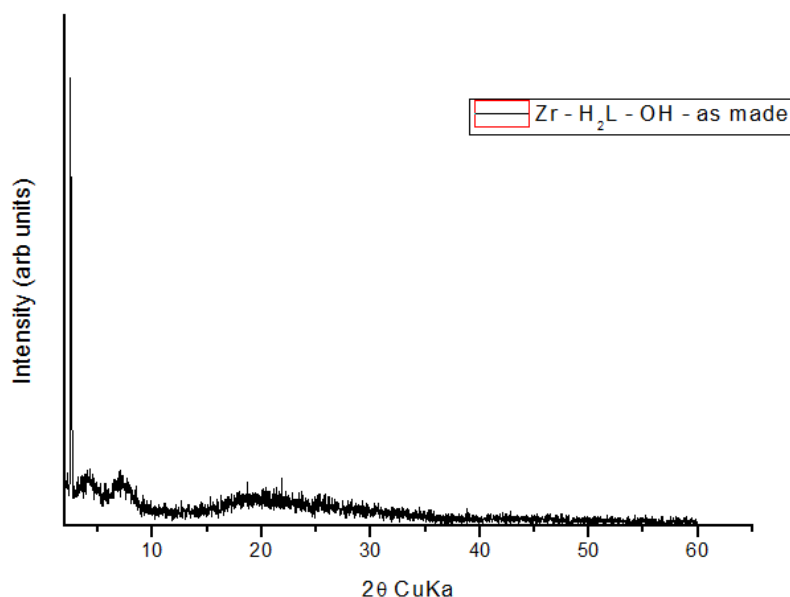
Ο υποκαταστάτης Ligand 3 - H_2L - OH δοκιμάστηκε με τα κατιόντα μετάλλων Zr^{4+} και Zn^{2+} με σκοπό την σύνθεση νέων πορώδων υλικών. Δεν έγινε δυνατή η σύνθεση υλικών με αυτόν τον υποκαταστάτη. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που έγιναν με τον υποκαταστάτη αυτόν και τα δύο μέταλλα που αναφέρθηκαν.

Αντιδράσεις για σύνθεση υλικών με τον Ligand 3 – H₂L – OH

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι συνθέσεις που έγιναν για το Zr⁴⁺ με τον Ligand 3 – H₂L – OH. Πηγή μετάλλου είναι το ZrCl₄, ενώ σαν συνδιαλύτης χρησιμοποιείται η NMP αφού βοηθάει στο να διαλυθεί ο υποκαταστάτης στο DMF.

Ο Ligand 3 – H₂L – OH δεν είναι διαλυτός στο DMF, είναι όμως στην NMP. Αυτό συμβαίνει επειδή ο υποκαταστάτης είναι επίπεδος και έτσι πακετάρεται πάρα πολύ καλά. Το DMF δεν έχει την δυνατότητα να “σπάσει” το πακετάρισμα. Πιθανόν η NMP έχει την δυνατότητα να μπει ανάμεσα στο πακετάρισμα του υποκαταστάτη δίνοντας ηλεκτρόνια και να τον διαλύσει.

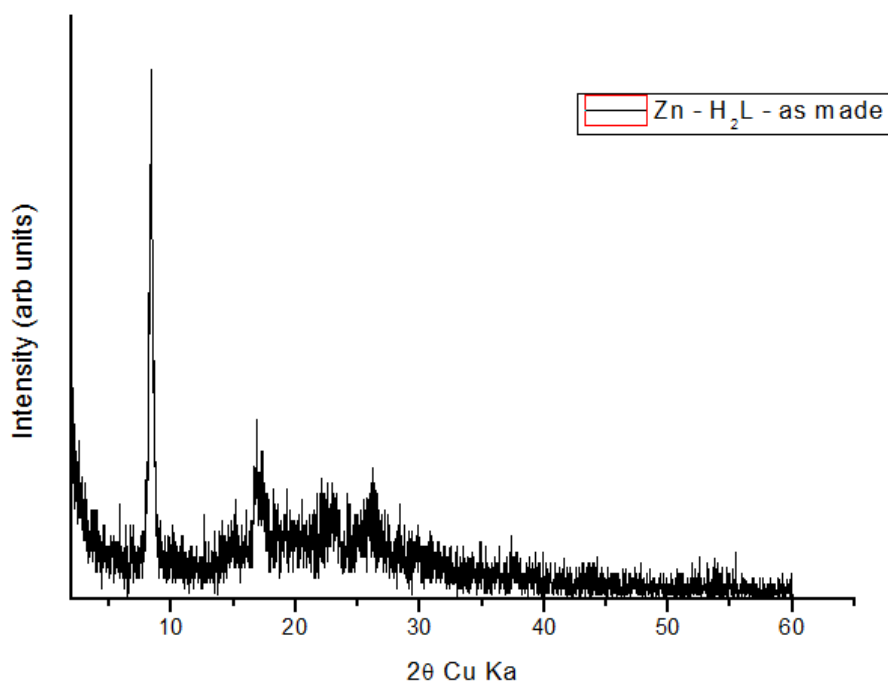
	Διαλύτης	Συνδιαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	4ml DMF	4ml NMP	1(35mg) : 1 (20mg)	300mg 2 – φθοροβενζοϊκό	120° C	Μαύρο στερεό – άμορφο
2	4ml DMF	3ml NMP	1(35mg) : 1 (20mg)	1ml CH ₃ COOH	120° C	Μαύρο στερεό – 2θ = 2.5
3	4ml DMF	3,5ml NMP	1(35mg) : 1 (20mg)	0,25ml CH ₃ COOH	120° C	Μαύρο στερεό – άμορφο



Σχήμα 26: Πειραματικό PXRD pattern της αντίδρασης 2.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι συνθέσεις που έγιναν για το Zn²⁺ με τον Ligand 3– H₂L – OH. Πηγή μετάλλου είναι το Zn(NO₃)₂.6H₂O , ενώ σαν συνδιαλύτης χρησιμοποιείται η NMP αφού βοηθάει στο να διαλυθεί ο υποκαταστάτης στο DMF.

	Διαλύτης	Συνδιαλύτης 1	Συνδιαλύτης 2	Αναλογία L : M	Οξύ	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	6ml DMF	6ml EtOH	1ml NMP	1(35mg) : 1 (26mg)	3 σταγ HNO ₃	85° C	Μαύρο στερεό - άμορφο
2	6ml DMF	6ml EtOH	1ml NMP	1(35mg) : 3 (45mg)	-	85° C	Μαύρο στερεό - 2θ = 8.4

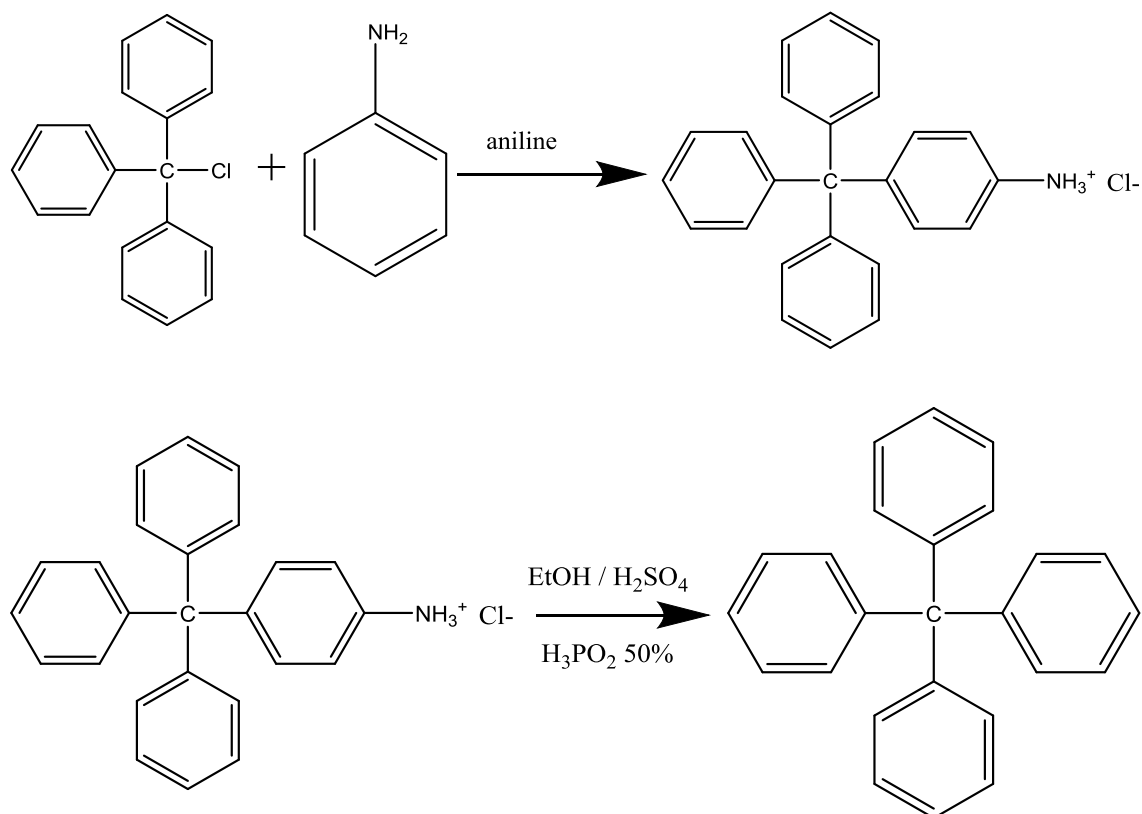


Σχήμα 27: Πειραματικό PXRD pattern της αντίδρασης 2.

Σύνθεση του Ligand 4 – H₄L – SO₂

1^ο στάδιο αντίδρασης:

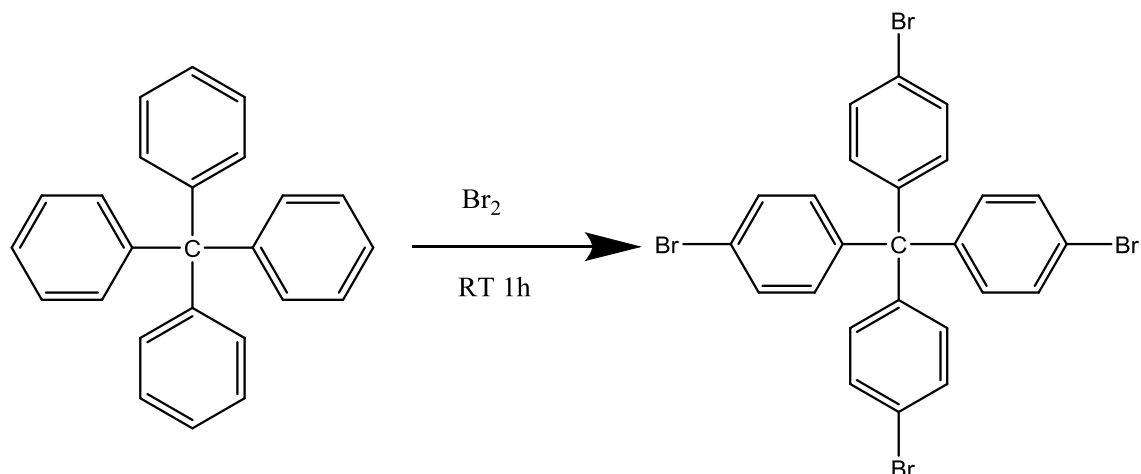
Σε μονόλιμη σφαιρική των 50ml τοποθετούνται 1g (0.0036mole) τριφαίνυλομεθυλοχλωριδίου και 2ml ανιλίνης. Το μίγμα αφήνεται για 5' στους 200° C και έπειτα μεταφέρεται σε ελαιόλουτρο στους 90° C για 30'. Στην συνέχεια προστίθενται 8ml HCl 2N και 5ml MeOH. Το μίγμα αφήνεται για 30' υπό ανάδευση. Στην συνέχεια, γίνεται διήθηση του στερεού. Το στερεό εκπλένεται με MeOH. Το ίζημα τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη των 50ml και διαλύεται σε 10ml EtOH. Προστίθεται ακόμα 1ml H₂SO₄ 98%. Το διάλυμα ψύχεται στους -10° C. Προστίθενται 0.8ml ισοπέντυλνιτριλίου και το μίγμα παραμένει στους -10° C για 30'. Έπειτα, γίνεται προσθήκη 1.7ml H₃PO₂ 50% στους -10° C και τέλος το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 30'. Γίνεται διήθηση του στερεού και εκπλύσεις αυτού με EtOH. Ακολουθεί ξήρανση. Απομονώνονται 700mg καφέ στερεού.



$$\text{Απόδοση \%} = \frac{\frac{0.7}{320}}{0.0036} \times 100 = 60.7\%$$

2^ο στάδιο αντίδρασης:

Σε μονόλαιμη σφαιρική των 25ml τοποθετούνται 700mg (2.18mmole) από το προϊόν του προηγούμενου σταδίου και 4ml Br₂. Το μείγμα έμεινε υπό ανάδευση για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου.

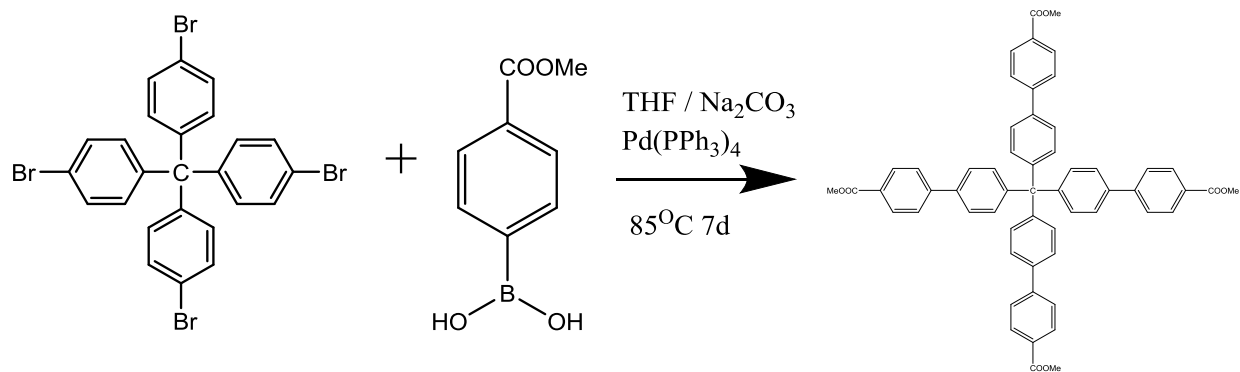


Μετά το πέρας της αντίδρασης κρύα αιθανόλη προστέθηκε στο μείγμα και η σφαιρική φιάλη έμεινε στους -20° C για 16ώρες. Πραγματοποιήθηκε διήθηση του στερεού και έγιναν εκπλύσεις αυτού με κρύα αιθανόλη. Ακολούθησε ξήρανση του στερεού στους 75° C. Απομονώθηκαν 900mg στερεού.

$$\text{Απόδοση \%} = \frac{\frac{900}{460}}{2.2} \times 100 = 88.9\%$$

3^ο στάδιο αντίδρασης:

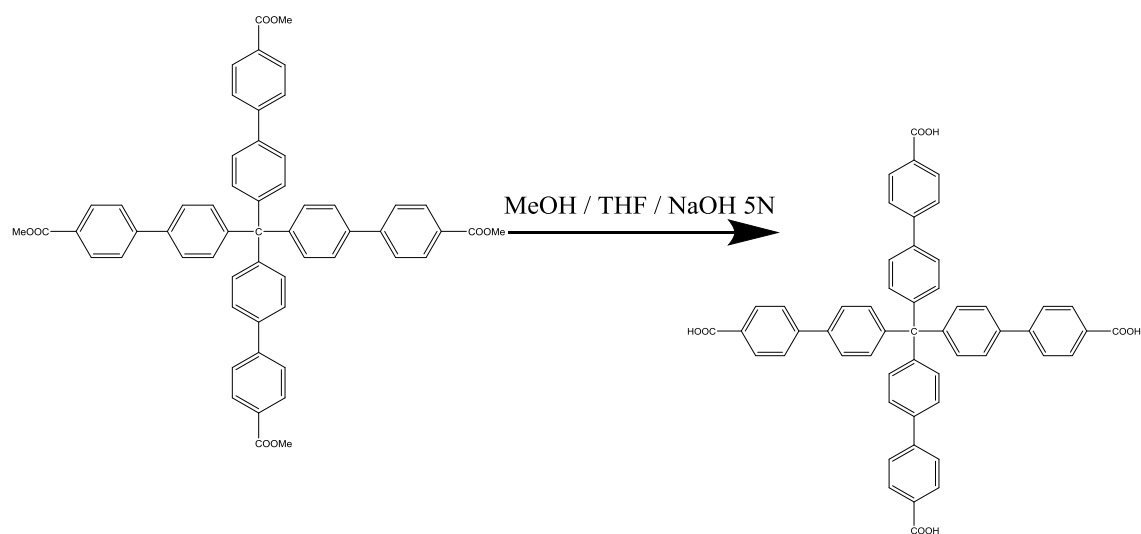
Σε δίλαιμη σφαιρική των 100ml τοποθετούνται 920mg βορονικού εστέρα (5.1mmole) και 650mg βρωμιδίου (1.02 mmole) που απομονώθηκαν από το προηγούμενο στάδιο σε 40ml διαλύτη THF (dry) υπό ροή αζώτου. Προστίθενται επίσης 20ml Na₂CO₃ και 55mgr Pd(PPh₃)₄ (καταλύτης), επίσης υπό ροή αζώτου. Το σύστημα σφραγίζεται με μπαλόνι στο οποίο έχει προστεθεί άζωτο. Το μείγμα αφήνεται επτά ημέρες στους 85° C υπό ανάδευση. Η σύνθεση του βορονικού εστέρα έχει αναλυθεί παραπάνω.



Το μαύρο μείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και γίνονται εκπλύσεις με THF. Έπειτα γίνεται διήθηση υπό κενό και πλύσιμο του στερεού με απεσταγμένο νερό. Τέλος το γκρί στερεό ξηραίνεται στους 85° C.

4^ο στάδιο αντίδρασης:

Σε μονόλιμη σφαιρική των 100ml τοποθετείται το στερεό που απομονώθηκε από το προηγούμενο στάδιο. Προστέθηκαν ακόμα 20ml MeOH, 20ml THF και 20ml NaOH 5N, έτσι ώστε να γίνει η υδρόλυση του εστέρα. Το μείγμα θερμαίνεται στους 80° C overnight.

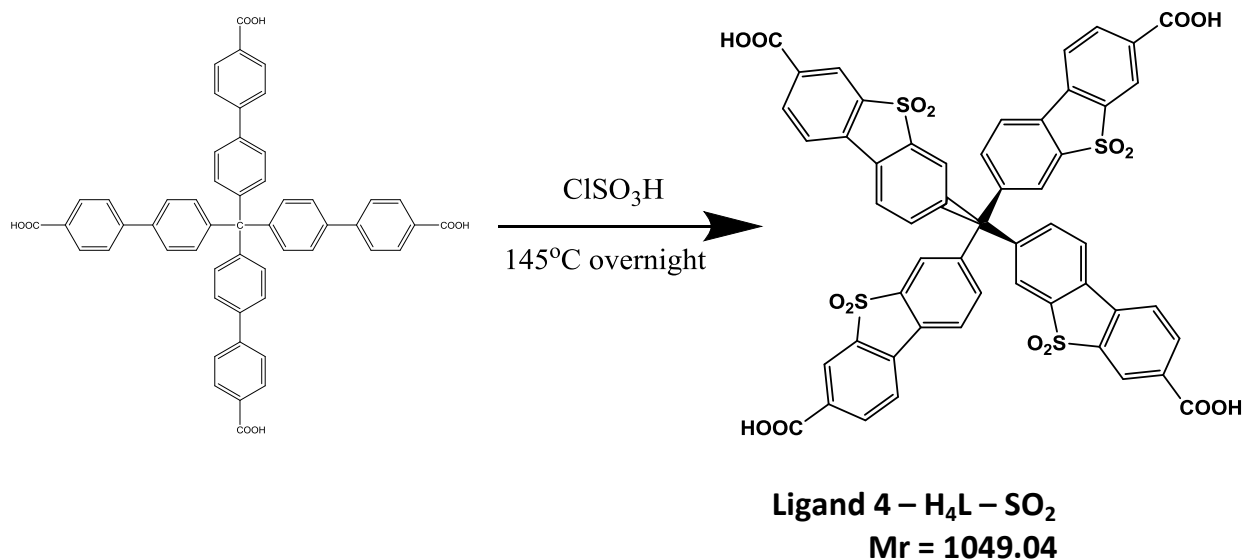


Το μείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα απομακρύνεται η MeOH με την χρήση ρότορα. Στο στερεό προστίθενται στην συνέχεια 15ml HCl 3N. Το μείγμα διηθείται και το στερεό εκπλένεται με απεσταγμένο H₂O. Τέλος γίνεται ξήρανση του στερεού στους 85° C. Απομονώνονται 780mgr στερεού.

$$\text{Απόδοση \%} = \frac{\frac{780}{800}}{1.02} \times 100 = 95.6 \%$$

5^ο στάδιο αντίδρασης:

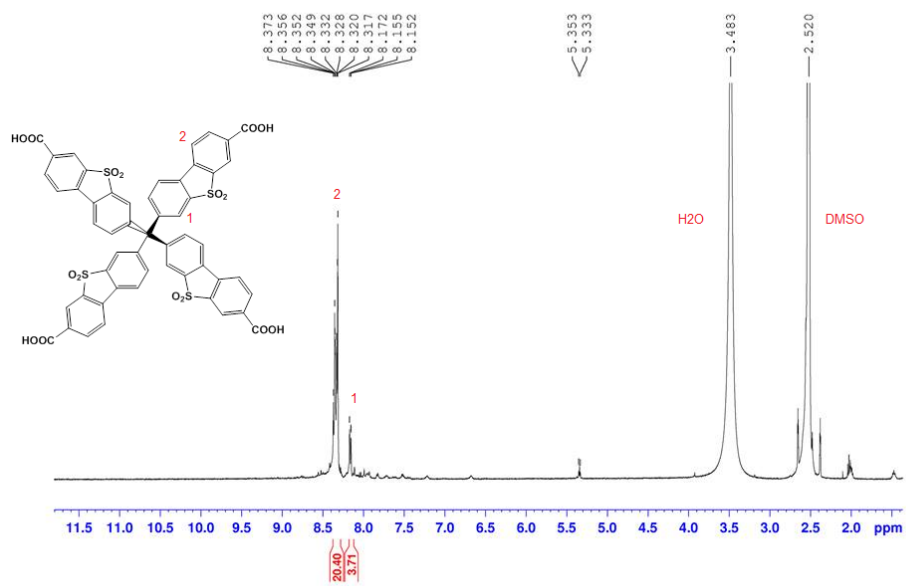
Σε μονόλαιμη σφαιρική των 25ml τοποθετούνται 500mg (0.625mmole) στερεού από το προηγούμενο στάδιο και 5ml ClSO₃H. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 145^ο C overnight.



Το μείγμα αποχύνεται σε πάγο και στην συνέχεια γίνεται οξίνιση αυτού με π. HCl 37%. Πραγματοποιείται διήθηση και έπειτα το στερεό εκπλένεται με EtOAc. Τέλος, το στερεό ξηραίνεται στους 75^ο C. Απομονώνονται 600mg στερεού.

$$\text{Απόδοση \%} = \frac{600}{\frac{1049}{0.625}} \times 100 = 91.5\%$$

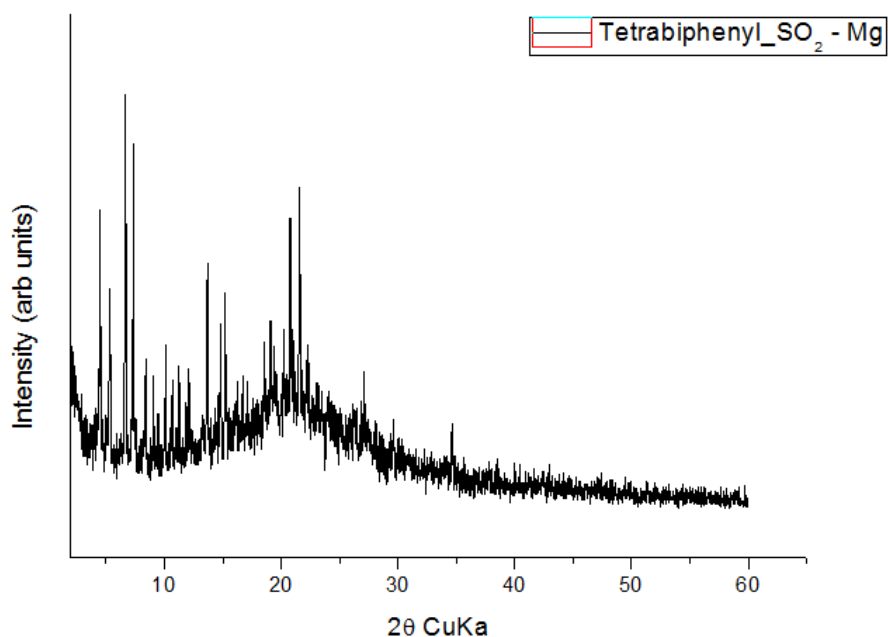
Για να ληφθεί το φάσμα ¹H NMR μικρή ποσότητα στερεού διαλύεται σε DMSO.



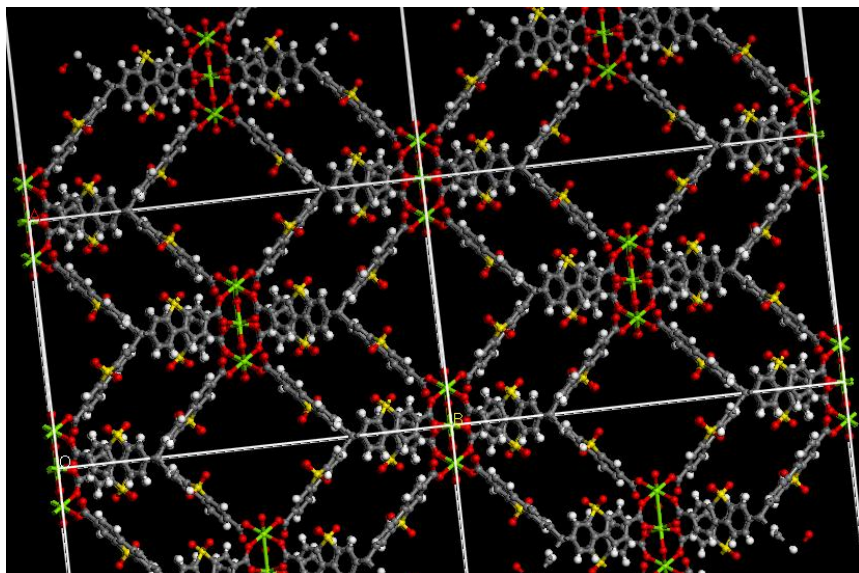
Σχήμα 28: Φάσμα ¹H NMR του Ligand 4-H₄L-SO₂

Αντιδράσεις για την σύνθεση του $\text{Mg}_3(\text{Ligand 4} - \text{H}_4\text{L} - \text{SO}_2)_2$

Ο υποκαταστάτης Ligand 4 - $\text{H}_4\text{L} - \text{SO}_2$ δοκιμάστηκε με Mg^{2+} με σκοπό την επανάληψη της σύνθεσης ενός υλικού που συντέθηκε από κάποιο άλλο μέλος του εργαστηρίου. Παρακάτω παρατίθενται το pattern PXRD του υλικού, αλλά και η δομή του κρυστάλλου όπως αυτή λύθηκε.



Σχήμα 29: Πειραματικό PXRD pattern του υλικού $\text{Mg}_3(\text{Ligand 4} - \text{H}_4\text{L} - \text{SO}_2)_2$.



Σχήμα 30: Δομή του υλικού $\text{Mg}_3(\text{Ligand 4} - \text{H}_4\text{L} - \text{SO}_2)_2$. Η δομή SBU περιλαμβάνει 3 οκταεδρικά Mg, όπου το καθένα συναρμόζεται με 4 (COO-) υποκαταστατών, ενώ κάθε υποκαταστάτης συναρμόζεται με 6Mg. Το περισσεύων φορτίο πιθανόν αντισταθμίζεται με $^+(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3$.

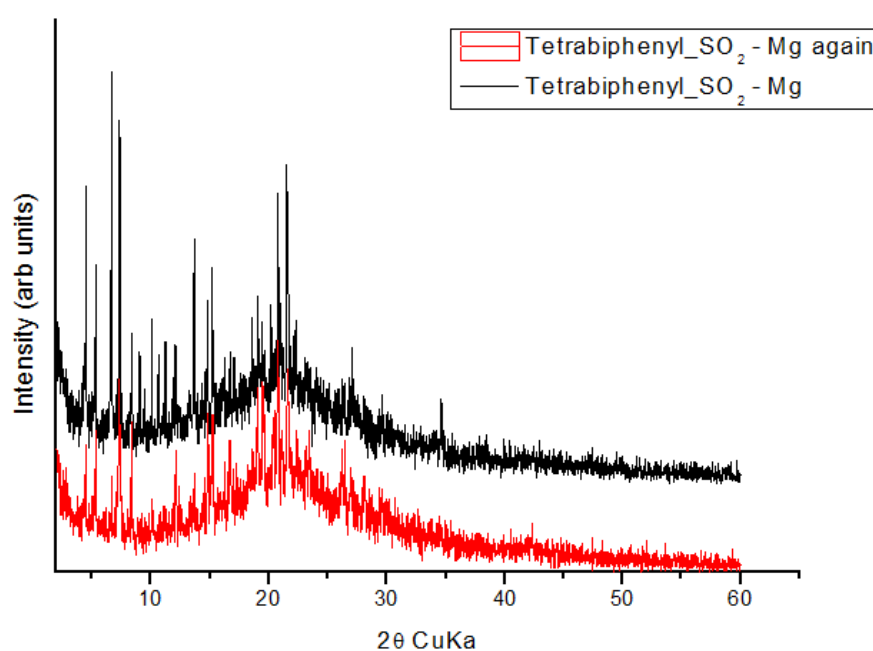
Πραγματοποιήθηκαν πάρα πολλές συνθέσεις για την επίτευξη της σύνθεσης του συγκεκριμένου υλικού, αλλά μόνο μία είχε επιτυχία. Αυτή είναι:

Υλικό $Mg_3(\text{Ligand 4} - H_4L - SO_2)_2$

- Σύνθεση

40mg Ligand 4 – $H_4L - SO_2$ (0.05mmole) και 20mgr (0,07 mmole) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ διαλύονται σε γυάλινο μπουκαλάκι των 20ml το οποίο περιέχει 4ml DMF, 3 σταγόνες π. HCl και μία σταγόνα H_2O . Για την σταγόνα νερού χρησιμοποιήθηκε γυάλινη πιπέτα. Το μπουκαλάκι θερμαίνεται στους $85^\circ C$ για δύο μέρες, όπου διάφανοι ορθογώνιοι μονοκρύσταλλοι σχηματίζονται.

- Ιδιότητες και χαρακτηρισμός



Σχήμα 31: Πειραματικό pattern PXRD του υλικού $Mg_3(\text{Ligand 4} - H_4L - SO_2)_2$ που συντέθηκε ξανά σε σύγκριση με το πειραματικό pattern PXRD του υλικού $Mg_3(\text{Ligand 4} - H_4L - SO_2)_2$.

Για το υλικό αυτό έγινε στοιχειακή ανάλυση με EDS για να εξακριβωθεί εάν η αναλογία Mg:S στο υλικό που φτιάχτηκε συμφωνεί με αυτήν που προέκυψε από την ανάλυση της δομής του κρυστάλλου. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα αυτής.

Αναλογία Mg:S (1)	Αναλογία Mg:S (2)	Αναλογία Mg:S (3)	Αναλογία Mg:S Μ.Ο
0.38	0.33	0.31	0,34

Από την ανάλυση της δομής του κρυστάλλου προκύπτει ότι η δομή του υλικού είναι $Mg_3(\text{Ligand } 4 - H_4L - SO_2)_2$. Αφού ο κάθε υποκαταστάτης έχει 4 ομάδες $-SO_2$ προκύπτει ότι η αναλογία $Mg:S = 0.375$ στον κρύσταλλο που λύθηκε η δομή. Η τιμή αυτή είναι αρκετά κοντά με τις τιμές που για την αναλογία $Mg:S$ στο υλικό που ξαναφτιάχτηκε. Άρα πιθανόν το υλικό που φτιάχτηκε να είναι το $Mg_3(\text{Ligand } 4 - H_4L - SO_2)_2$.

Από την ανάλυση της δομής του κρυστάλλου παρατηρούμε ότι περισεύει -2 φορτίο. Δεν ήταν δυνατόν να εξακριβωθεί με φάσμα 1H NMR αν αυτό αντισταθμίζεται με 2 $(CH_3)_2 NH_3^+$ τα οποία δεν φαίνονται στην ανάλυση της δομής του κρυστάλλου.

Αν και δεν ήμασταν βέβαιοι ότι το υλικό είναι το $Mg_3(\text{Ligand } 4 - H_4L - SO_2)_2$, έγινε προσπάθεια ενεργοποίησής του με σκοπό την μετέπειτα μέτρηση της επιφάνειάς του.

Το υλικό εκπλένεται με 5ml DMF τρεις φορές την μέρα για δύο μέρες. Έπειτα, αυτό εκπλένεται με 5ml CH_2Cl_2 τρεις φορές την μέρα για επτά μέρες.

Το υλικό όταν περιέχει 2.1% DMF ως προς τον ligand μπαίνει σε κενό στο Autosorb – 1 με θέρμανση στους $60^\circ C$ overnight.

Το πείραμα για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του υλικού με προσρόφηση N_2 στους 77K δείχνει ότι δεν υπάρχει πρόσβαση στους πόρους του υλικού.

Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα έως ότου πάρουμε το υλικό $Mg_3(\text{Ligand } 4 - H_4L - SO_2)_2$ παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

	Διαλύτης	Αναλογία L : M	Οξύ	H ₂ O	Θερμοκρασία	Αποτέλεσμα
1	2ml DMF	1(40mgr) : 1.5(20mgr)	3σταγ CH ₃ COOH	-	70° C (3μέρες) – 85° C	Διαφανές στερεό - άμορφο
2	2ml DMF	1(40mgr) : 1.5 (20mgr)	3σταγ CH ₃ COOH	-	85° C	Πορτοκαλί στερεό - άμορφο
3	2ml DMF	1(40mgr) : 1.5 (20mgr)	3σταγ HNO ₃	1 σταγ	70° C (3μέρες) – 85° C	Πορτοκαλί στερεό – άμορφο
4	2ml DMF	1(40mgr) : 1.5 (20mgr)	2σταγ HNO ₃	1 σταγ	70° C (3μέρες) – 85° C	Πορτοκαλί στερεό - άμορφο
5	2ml DMF	1(40mgr) : 1.5 (20mgr)	2σταγ HNO ₃	2 σταγ	70° C (3μέρες) – 85° C	Πορτοκαλί στερεό - άμορφο
6	2ml DMF	1(40mgr) : 1 (10mgr)	3σταγ HNO ₃	-	70° C (3μέρες) – 85° C	Πορτοκαλί στερεό - άμορφο
7	5ml DMF	1(40mgr) : 1.5(20mgr)	1σταγ HCl	3 σταγ	70° C (3 ώρες) – 85° C	Πορτοκαλί στερεό – άμορφο
8	5ml DMF	1(40mgr) : 1.5 (20mgr)	2σταγ HCl	3 σταγ	70° C (3 ώρες) – 85° C	Πορτοκαλί στερεό – άμορφο
9	5ml DMF	1(40mgr) : 1.5 (20mgr)	3σταγ HCl	3 σταγ	70° C (3 ώρες) – 85° C	Πορτοκαλί στερεό – άμορφο
10	4ml DMF	1(40mgr) : 1.5 (20mgr)	3σταγ HCl	2σταγ	70° C (3 ώρες) – 85° C	Πορτοκαλί στερεό – Υλικό Mg ₃ (Ligand 4 – H ₄ L – SO ₂) ₂ – χαμηλή κρυσταλλικότητα
11	4ml DMF	1(40mgr) : 1.5 (20mgr)	3σταγ HCl	-	70° C (3 ώρες) – 85° C	Πορτοκαλί στερεό – άμορφο
12	4ml DMF	1(40mgr) : 1.5(20mgr)	3σταγ HCl	1σταγ	70° C (3 ώρες) – 85° C	Άσπρο στερεό (sc) – άμορφο

Συμπεράσματα

Στην παρούσα έκθεση περιγράφηκε αναλυτικά η διπλωματική εργασία της Στυλιανής Βλαχάκη.

Σκοπός της εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων πορώδων υλικών με στόχο την προσρόφηση αερίων όπως το CO₂, το CH₄, το H₂ κ.α, αλλά και ο διαχωρισμός αερίων για εφαρμογές που αφορούν το περιβάλλον.

Συντέθηκαν επιτυχώς οκτώ υλικά, χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν, έγιναν αρκετές προσπάθειες για την ενεργοποίηση των υλικών αυτών, αλλά για κανένα δεν ήταν δυνατή η ενεργοποίηση και συνεπώς, δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί η επιφάνεια τους με προσρόφηση N₂ στους 77K, ούτε η προσρόφηση άλλου αερίου.

Απαιτείται περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων των υλικών καθώς και παραπάνω πειράματα για την ενεργοποίηση αυτών, με απώτερο στόχο την μετέπειτα χρήση τους στις επιθυμητές εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

- Lowell S., Shields J., Thomas M., Thomes M., Characterization of porous solids and powders: Surface Area, Pore size and density, Kluwer Academic, Publishers, Dordrecht, 2004
- Paul C.Hiemenz & Timothy P. Lodge, Χημεία Πολυμερών, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2014
- John Mc Murry, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2011
- GAS SORPTION SYSTEM OPERATION MANUAL, Quantachrome Instruments, AUTOSORB - 1
- Omar M. Yaghi, Michael O’Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, Nature, 2003, 423, 705 -714
- Dong-Xu Xue, Amy J. Cairns, Youssef Belmabkhout, Lukasz Wojtas, Yunling Liu, Mohamed H. Alkordi, and Mohamed Eddaoudi, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 7660–7667
- Jian Liu, Praveen K. Thallapally, B. Peter McGrail, Daryl R. Brown, Jun Liu, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 2308–2322
- Felipe Gándara, Hiroyasu Furukawa, Seungkyu Lee, Omar M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136 (14), 5271–5274
- Ioannis Spanopoulos, Pantelis Xydias, Christos D. Malliakas, Pantelis N. Trikalitis, Chem., 2013, 52 (2), 855–862
- Dawei Feng, Zhi-Yuan Gu, Jian-Rong Li, Hai-Long Jiang, ZhangwenWei, and Hong-Cai Zhou, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 1 – 5
- Qian-Rong Fang, Da-Qian Yuan, Julian Sculley, Jian-Rong Li, Zheng-Bo Han, and Hong-Cai Zhou, Inorg. Chem. 2010, 49, 11637–11642
- Yangyang Liu, Zhiyong U. Wang and Hong-Cai Zhou, Greenhouse Gas Sci Technol. 2012, 2, 239–259
- Patrick S. Barcia, Daniela Guimaraes, Patricia A.P. Mendes, Jost A.C. Silva, Vincent Guillerme, Microporous and Mesoporous Materials 139 (2011) 67–73
- Greig C. Shearer, Sachin Chavan, Jayashree Ethiraj, Jenny G. Vitillo, Stian Svelle, Unni Olsbye, Carlo Lamberti, Silvia Bordiga, and Karl Petter Lillerud, Chem. Mater. 2014, 26, 4068–4071
- Hubert Chevreau c, Christian Serre c, Alvrio E. Rodrigues
- Kenji Sumida, David L. Rogow, Jarad A. Mason, Thomas M. McDonald, Eric D. Bloch, Zoey R. Herm, Chem. Rev, 2012, 112 (2), 724–781
- Jasmina Hafizovic Cavka, Søren Jakobsen, Unni Olsbye, Nathalie Guillou, Carlo Lamberti, Silvia Bordiga, Karl Petter Lillerud, J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 13850–1385
- Volodymyr Bon, Volodymyr Senkovskyy, Irena Senkowska and Stefan Kaskel, Chem. Commun., 2012, 48, 8407–8409
- Tae-Hyun Bae, and Jeffrey R. Long*
- Youn-Sang Bae, Randall Q. Snurr, Angew. Chem, 2011, 50, 11586 – 11596
- Norio. Miyaura , Akira. Suzuki, Chem. Rev., 1995, 95 (7), 2457–2483

- <http://www.chemistry.uoc.gr/ptrikalitis/> (πρόσβαση 06.2015)
- <https://el.wikipedia.org> (πρόσβαση 06.2015)