ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών

# ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ METAL ORGANIC FRAMEWORKS ΜΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Διπλωματική Εργασία

Κόκκορη Γεωργίου

Επιβλέπων Καθηγητής: Αργυρούσης Χρήστος
Υπεύθυνος Υποψήφιος Διδάκτορας: Βαϊτσης Χρήστος

Αθήνα, Φεβρουάριος 2018

Την παρούσα διπλωματική εργασία την αφιερώνω στη δύο φορές μητέρα μου, τη γιαγιά μου, κυρία Ελένη Παγοροπούλου.

# Πρόλογος

Βρίσκομαι στην ευχάριστη θέση να προλογίζω την διπλωματική μου εργασία η οποία πραγματοποιήθηκε στον τομέα Χημικών Επιστημών, στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των προπτυχιακών σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Εκφράζεται βαθιά ευγνωμοσύνη και θερμές ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Συγκεκριμένα, στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Χρήστο Αργυρούση για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, το ενδιαφέρον που υπέδειξε και την ουσιαστική υποστήριξή του κατά τη διάρκεια της εργασίας.

Πολλές ευχαριστίες ακόμη οφείλω στο διδάκτορα και συνεργάτη κ. Χρήστο Βαϊτση, καθώς η συμβολή του, τόσο κατά το πειραματικό, όσο και κατά το συγγραφικό στάδιο αυτής της εργασίας ήταν καταλυτική. Με τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις του, με βοήθησε να ξεπεράσω τις δυσκολίες που αντιμετώπισα και να διευρύνω το επιστημονικό μου πεδίο.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια  και τους φίλους μου, για την ηθική συμπαράσταση και υποστήριξή τους.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ** ..... **6**

**ABSTRACT** ..... **7**

**ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ** ..... **8**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ..... 8

ΚΛΑΣΙΚΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ: ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΚΑΙ ΖΕΟΤΥΠΟΙ ..... 9

ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (MOFs) ..... 11

*Εισαγωγή* ..... *11*

*Δομή των MOFs* ..... *12*

*Ιδιότητες των MOFs* ..... *20*

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ MOFs ..... 22

*Αποθήκευση αερίων* ..... *22*

*Διαχωρισμός αερίων* ..... *27*

*Κατάλυση* ..... *29*

*Μαγνητισμός* ..... *32*

*Μεταφορά φαρμάκων* ..... *33*

*Φωτάυγεια* ..... *35*

*Αισθητήρες (Sensing)* ..... *37*

*Μεμβράνες (Membranes)* ..... *39*

ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ MOFs ..... 40

*Συμβατική Σύνθεση* ..... *41*

*Μικροκύματα* ..... *43*

*Σύνθεση με Υπερήχους* ..... *46*

*Μηχανοχημική Σύνθεση* ..... *49*

*Ηλεκτροχημική Σύνθεση* ..... *50*

*Σύνθεση με Ιοντικά Υγρά* ..... *52*

*Μικρορευστά* ..... *54*

*Dry-gel Conversion MOF Synthesis* ..... *55*

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ..... 57

*Περίθλαση ακτίνων X (XRD)* ..... *57*

*Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)* ..... *60*

*Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)* ..... *61*

*Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA)* ..... *62*

*Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transformation-Infrared Spectroscopy), (FT-IR)* ..... *64*

*Χαρακτηρισμός ειδικής επιφάνειας - Προσρόφηση* ..... *67*

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ..... 68**

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ..... 68

*MOF-74* ..... *69*

*2,5 – διυδρόξυ τερεφθαλικό οξυ* ..... *71*

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ..... 72

*Όργανα – Συσκευές* ..... *72*

*Διαλύτες - Αναλώσιμα* ..... *74*

*Σύνθεση Co-MOF-74* ..... *75*

GK-1 ..... 77

GK-2 ..... 78

GK-3 ..... 79

GK-4 ..... 80

GK-5 ..... 81

GK-6 ..... 83

GK-7 ..... 85

GK-8 ..... 87

GK-9 ..... 88

GK-10 ..... 90

GK-11 ..... 91

GK-12 ..... 92

*Κατάλυση Οξειδίου του στυρενίου* ..... *96*

Συνεχής ροή $CO_2$ ..... 96

Κλειστό σύστημα ..... 97

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ..... 98

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ..... 105

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ..... 106**

# Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε σύνθεση υβριδικών οργανομεταλλικών υλικών της οικογένειας MOF-74 με την τεχνική της ηχοβόλησης. Οι οργανομεταλλικές αυτές ενώσεις, χαρακτηρίζονται από κρυσταλλικές δομές και μεγάλο πορώδες. Συγκεκριμένα, ασχοληθήκαμε κυρίως με τη παρασκευή MOF-74 με νιτρικό κοβάλτιο και συνδέτη 2,5 διυδροξυτερεφθαλικό οξύ [Co-MOF-74(S)] και με την προσπάθεια βελτιστοποίησης αυτής, διαφοροποιώντας, τακτικά, τη σύσταση των διαλυτών (DMF, EtOH, Di$H_2O$) και τις συνθήκες της σύνθεσης (χρονική διάρκεια διεργασίας και ένταση ηχοβόλησης). Έπειτα από τη σύνθεση των υλικών, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων, μέσω XRD και SEM, για την εξακρίβωση του βαθμού επιτυχίας. Παρατηρήσαμε ότι η αναλογία σε DMF και η τελική θερμοκρασία που θα φτάσει το διάλυμα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην επιτυχία της σύνθεσης γενικά, στην ποιότητα των κρυστάλλων και την ποσότητα του τελικού προϊόντος , ειδικότερα. Εν συνεχεία, χρησιμοποιήθηκε το Co-MOF-74, ως καταλύτης, για την κατάλυση του οξειδίου του στυρενίου, μέσω πειραματικών διεργασιών κυκλοπροσθήκης $CO_2$ προς δημιουργία κυκλικού υδρογονάνθρακα, εφόσον είχε προηγηθεί ενεργοποίηση του, σε αντλία κενού στους 200 $^oC$.

# Abstract

The purpose of the following thesis was the synthesis of Metal Organic Frameworks, MOF-74, in particular, using the sonochemical method. These materials are highly crystalline and porous. Firstly, we synthesized MOF-74 materials using Cobalt nitrate (II) hexahydrate as a metal species and 2,5 – terephthalic acid as a linker and tried to optimize the synthesis method by differentiating, regularly, the solvent's compositions (DMF, EtOH, Di$H_2O$) and the synthesis conditions (process time and sound intensity). After the synthesis, characterization of the produced materials followed, using XRD and SEM analysis, to determine the degree of success. We noticed that the proportion in DMF and the final temperature that the solution will reach, play a crucial role in the success of the synthesis process in general, in the quality of the crystals and the quantity of the final product, in particular. Co-MOF-74 was then used as a catalyst for the catalysis of styrene oxide by cycloaddition of carbon dioxide to styrene oxide leading to the formation of a cyclic carbonate, after activating the material under vacuum at 200 $^{o}$C.

*Keywords:* Metal Organic Frameworks, MOF-74, Sonochemical Synthesis, $CO_2$ Conversion.

# Θεωρητικό Μέρος

## Εισαγωγή - Γενικά για τα πορώδη υλικά

Παραδοσιακά, τα πορώδη υλικά είναι είτε οργανικά είτε ανόργανα. Ίσως το πιο κοινό οργανικό πορώδες υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας. Αυτά συνήθως παρασκευάζονται με πυρόλυση πλούσιων σε άνθρακα υλικών, έχουν μεγάλες ειδικές επιφάνειες και υψηλή ικανότητα απορρόφησης, αλλά δεν διαθέτουν διαταγμένες δομές. Παρά την έλλειψη τάξης, τα πορώδη υλικά άνθρακα έχουν πολλές χρήσεις, συμπεριλαμβανομένου του διαχωρισμού και αποθήκευσης αερίων, τον καθαρισμό του νερού και την απομάκρυνση και ανάκτηση του διαλύτη.[1]

Τα πορώδη υλικά ταξινομούνται, κατά κύριο λόγο, με κριτήριο τη διάμετρο των πόρων τους. Σύμφωνα με την IUPAC, διακρίνονται σε μικροπορώδη (<2nm), μεσοπορώδη (2-50nm) και μακροπορώδη (>50nm).[2]

Το ενδιαφέρον για τα υλικά αυτά προκύπτει από τις μοναδικές τους ιδιότητες και τις πολλαπλές τους εφαρμογές, καθώς είναι πολύ χρήσιμα στην αποθήκευση αερίου, τον διαχωρισμό αερίου/ατμού με βάση την απορρόφηση, την εκλεκτική κατάλυση σχήματος/μεγέθους, την αποθήκευση και παράδοση φαρμάκων και ως πρότυπα στην παρασκευή υλικών χαμηλής διάστασης.[3]

Μια σημαντική κατηγορία κρυσταλλικών πορωδών υλικών αποτελούν οι ζεόλιθοι, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην πετροχημική βιομηχανία ως καταλύτες, εναλλάκτες ιόντων σε απορρυπαντικά, και ως μοριακά κόσκινα στην τεχνολογία διαχωρισμού. Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, αρκετές νέες κατηγορίες πορωδών υλικών έχουν ανακαλυφθεί, ενώ πολλοί ερευνητές επικεντρώνονται στην εξερεύνηση νέων ενώσεων και τη μελέτη των ιδιοτήτων τους.[4]

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια σύντομη εισαγωγή στα κρυσταλλικά πορώδη υλικά, η οποία θα οδηγήσει σε μία αναλυτικότερη επισκόπηση των Metal Organic Frameworks, που αποτελούν μία ιδιαίτερα ανερχόμενη κατηγορία πορωδών υβριδικών υλικών.

# Κλασικά κρυσταλλικά πορώδη υλικά: Ζεόλιθοι και ζεότυποι

Η ανακάλυψη των ζεόλιθων έγινε από το Σουηδό ορυκτολόγο Axel Fredrik Cronstedt το 1756. Ο όρος «ζεόλιθος» επιλέχθηκε με βάση τις ελληνικές λέξεις «βράζω» και «πέτρα» μιας και οι κρύσταλλοι αυτοί με θέρμανση απελευθερώνουν υδρατμούς. Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα, αποτελούμενα από $SiO_4$ και $AlO_4$ – τετράεδρα, τα οποία συνδέονται με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίσουν πλαίσια με κανάλια και κοιλότητες στο εύρος 3 – 15 Å.[5,6]

Ακόμη και πριν την ανακάλυψη της δομής των ζεολιθικών πλαισίων, αρκετές βασικές ιδότητες αποκαλύφθηκαν από την έρευνα των φυσικών ζεόλιθων, όπως η αναστρέψιμη αφυδάτωση και η ανταλλαγή ιόντων.[5,6]

Ο πρώτος προσδιορισμός δομής ζεολιθικού πλαισίου επιτεύχηκε το 1930 από τους Taylor και Pauling και αποτέλεσε σταθμό για την παρασκευή συνθετικών δομών ζεόλιθου, αρχής γενομένης με την πρωτοποριακή δουλειά του Richard Barrer και Robert Milton. Στα χρόνια που ακολούθησαν, σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές βρέθηκαν για αυτές τις νέες συνθετικές δομές, όπως η χρήση ζεόλιθου X ως καταλύτη πυρόλυσης της Mobil Oil. Μεχρι σήμερα είναι γνωστοί 48 φυσικοί ζεόλιθοι και περισσότεροι απο 150 συνθετικοί.[5,6]

Η μερική ή ολική αντικατάσταση του πυριτίου και αλουμινίου από ετερο-στοιχεία δίνει τις γνωστές και ως ενώσεις ζεοτύπων (zeotypic). Ένας σημαντικός εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι τα αργιλλιοφωσφορικά SAPO/$AlPO_n$, μικροπορώδη κρυσταλλικά μοριακά κόσκινα.[7,8]

Εκτός από τις κλασικές εφαρμογές των ζεόλιθων και των ζεότυπων, τα τελευταία χρόνια, τα πεδία εφαρμογής μετατοπίζονται όλο και περισσότερο σε νέους τομείς, όπως στην αποθήκευση φυσικού αερίου, σε συσκευές αισθητήρων, στην τεχνολογία των ηλιακών κυττάρων, στην αποθήκευση θερμότητας, σε βιολογικούς φορείς, σε ιατρικές τεχνολογίες και πολλά άλλα.[6]

Ένα μειονέκτημα των ζεόλιθων σε διάφορες εφαρμογές είναι ο περιορισμός του μεγέθους των πόρων των υλικών αυτών που οφείλεται στη δομή του πλαισίου. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην ανάγκη ανάπτυξης νέων πορωδών ενώσεων με μεγαλύτερους και ρυθμιζόμενους πόρους. Μία νέα κατηγορία υλικών που αντιμετωπίζει το παραπάνω μειονέκτημα είναι τα μεσοπορώδη υλικά, τα οποία είναι μόνο κρυσταλλικά όσον αφορά στη δομή των πόρων, ενώ τα τοιχώματα μεταξύ των πόρων αποτελούνται από άμορφο διοξείδιο του πυριτίου ή άλλα οξείδια μετάλλων.[6]

Μία εντελώς διαφορετική προσέγγιση όμως, οδήγησε στην ανακάλυψη πορωδών οργανομεταλλικών υβριδικών υλικών με διαφορετικά μεγέθη πόρου στα πλαίσια της δικτυωτής χημείας (reticular chemistry).[5,8]

Ακριβώς αυτή η κατηγορία ενώσεων θα μας απασχολήσει στο επόμενο κεφάλαιο.

# Οργανομεταλλικά υβριδικά υλικά (MOFs)

## *Εισαγωγή*

Τα MOFs είναι μια κατηγορία οργανομεταλλικών υβριδικών ενώσεων που σχηματίζονται από το συντονισμό μεταλλικών ομάδων ή ιόντων, με οργανικούς συνδέτες, όπου δισθενή ή τρισθενή αρωματικά καρβοξυλικά οξέα χρησιμοποιούνται συνήθως για να σχηματίσουν πλαίσια με μέταλλα, ή μεταλλικά ιόντα.[9] Δεδομένου ότι τα MOFs έχουν πολύ υψηλές ειδικές επιφάνειες και μεγάλο πορώδες, με πόρους ομοιόμορφου μεγέθους καθώς και υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλα, έχουν αναδειχθεί ως ενδιαφέροντα υλικά για διάφορες εφαρμογές όπως αποθήκευση ενέργειας [10], προσρόφηση $CO_2$ [11], προσρόφηση/διαχωρισμό υδρογονανθράκων [12], κατάλυση [13], sensing [14], μαγνητισμό [15], drug delivery [16] και φωταύγεια [17].

Η ιδέα των μοριακών δομικών στοιχείων που συνδέονται με προκαθορισμένες δομές χρησιμοποιώντας ισχυρούς δεσμούς δημιούργησε εννοιολογική και πρακτική βάση ενός νέου ερευνητικού χώρου, της δικτυωτής χημείας.[8] Έχει αναφερθεί ένας μεγάλος αριθμός πολυμερών συντονισμού, στα οποία η συναρμολόγηση μοριακών κρυστάλλων λαμβάνει χώρα με δεσμούς υδρογόνου ή τα μέταλλα συνδέονται με πολυτοπικά οργανικά συστατικά όπως το 4,4'-διπυριδύλιο (4,4'-bpy). Ωστόσο, τα MOFs ορίζονται ως ενώσεις στις οποίες όλα τα συστατικά συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς.[18]

## *Δομή των MOFs*

Τα MOFs μπορούν να είναι κρυσταλλικά ή άμορφα, η σύνδεση μεταξύ των ανόργανων και οργανικών τμημάτων μπορεί να είναι ομοιοπολική, ή να βασίζεται σε δημιουργία συμπλόκων, ή Van-der-Waals αλληλεπιδράσεις.[19]

Για να ονομαστεί ένα υλικό ‘’Metal Organic Framework’’, θα πρέπει να εμφανίζει τα εγγενή χαραστηριστικά που συνεπάγεται ο όρος, δηλαδή ισχυρούς δεσμούς που παρέχουν ανθεκτικότητα, συνδετικές μονάδες διαθέσιμες για τροποποιήσεις μέσω οργανικής σύνθεσης, μόνιμο πορώδες και μία γεωμετρικά καλά καθορισμένη δομή. Η τελευταία ιδιότητα υποδηλώνει περαιτέρω πως αυτά τα στερεά θα πρέπει να είναι εξαιρετικά κρυσταλλικά, ένα σημαντικό κριτήριο για την ακριβή δημιουργία σχέσεων δομής-ιδιοτήτων. Ένα συναρπαστικό αποτέλεσμα της συνεχώς αυξανόμενης συλλογής κρυσταλλικών δομών είναι η ευκαιρία να αποικοδομήσουμε την συχνά μεγάλη πολυπλοκότητά τους και να αναζητήσουμε τάσεις συνδεσιμότητας.[20]

Η γεωμετρία και το περιβάλλον συντονισμού εξαρτώνται αυστηρά από τη φύση του μετάλλου. Σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, οι οποίοι κατασκευάζονται κυρίως από τετραεδρικά δομικά στοιχεία, τα MOFs μπορούν να σχηματιστούν από μία μεγάλη ποικιλία ανόργανων θραυσμάτων (fragments). Για ένα δεδομένο σχήμα θραύσματος, είναι δυνατός μόνο ένας μικρός αριθμός τοπολογιών υψηλής συμμετρίας με αποτέλεσμα ένα σταθερό δίκτυο. Συνεπώς, για ένα δεδομένο σχήμα θα πρέπει να είναι δυνατή η παρασκευή μιας σειράς ενώσεων με την ίδια προτιμώμενη τοπολογία, αλλά που διαφέρουν μόνο στη φύση και το μέγεθος των συνδετών - μια ισοτοπική σειρά. Τα MOF που έχουν την ίδια τοπολογία ονομάζονται ισότοπα (IRMOFs). Η ακαμψία του πλαισίου εξαρτάται από τον συνδέτη που χρησιμοποιείται και από την αντιδραστικότητα του μεταλλικού κέντρου. Οι ενώσεις αυτών των πολυεδρών ονομάζονται δευτερογενείς δομικές μονάδες, (Secondary building units (SBUs)). Αυτός ο όρος, που χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να περιγράψει θραύσματα ζεόλιθου, εφαρμόζεται τώρα για τον εντοπισμό των δομικών στοιχείων

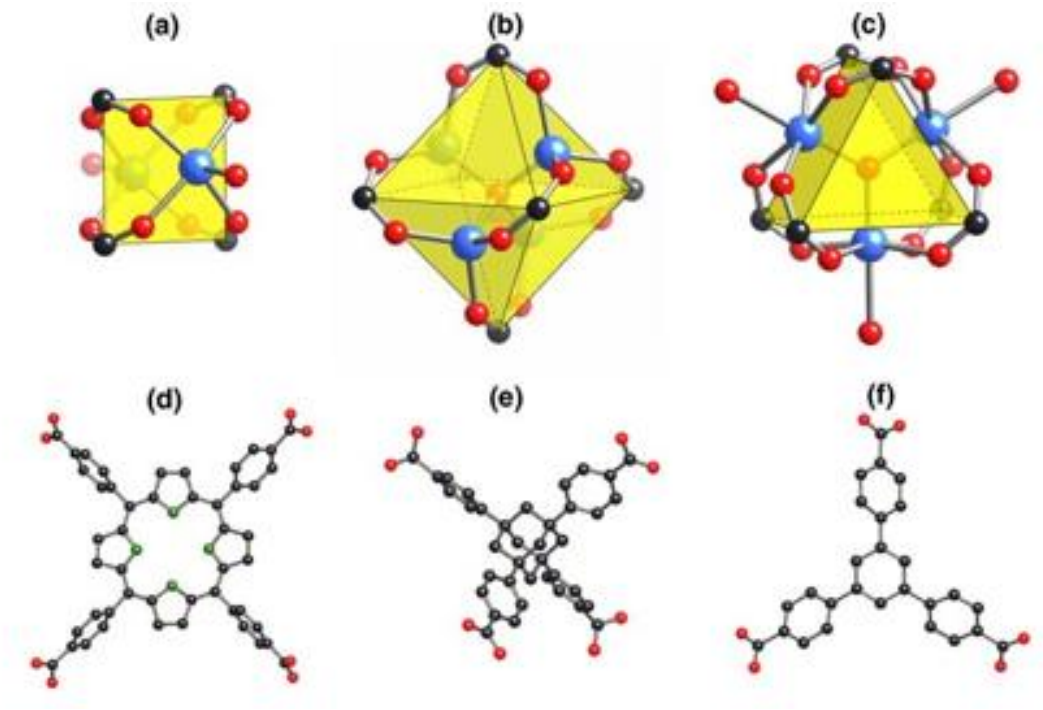
που σχηματίζουν τα MOFs. Η δομή του πλαισίου εξαρτάται αυστηρά από τη φύση των SBUs, ενώ το πορώδες μπορεί να αλλάξει αλλάζοντας το μήκος του συνδέτη.[21]

Τα SBUs δικτυώνονται σε μεταλλικά-οργανικά πλαίσια συνδέοντας τους καρβοξυλικούς άνθρακες με οργανικές μονάδες, αλλά μπορούν επίσης να συνδεθούν με αντικατάσταση των τερματικών προσδεμάτων. Πρόκειται για απλά γεωμετρικά σχήματα που αντιπροσωπεύουν τις ανόργανες συστάδες ή σφαίρες συντονισμού που συνδέονται μαζί με τα (τυπικά γραμμικά) οργανικά συστατικά για να σχηματίσουν το επιθυμητό πλαίσιο.[22]

Παραδείγματα ορισμένων SBUs που συναντώνται συνήθως σε MOFs καρβοξυλικού μετάλλου απεικονίζονται στο (Σχήμα 1).

Η γεωμετρία ενός SBU έχει αποδειχθεί ότι εξαρτάται, όχι μόνο από τη δομή του προσδέματος και τον τύπο του χρησιμοποιούμενου μετάλλου, αλλά επίσης από την αναλογία μετάλλου προς συνδέτη, το διαλύτη και την πηγή ανιόντων για να εξισορροπήσει το φορτίο του μεταλλικό ιόντος.[22]

Αν και πολλές από αυτές τις μονάδες έχουν παρατηρηθεί σε μοριακά είδη, γενικά δεν εισάγονται απευθείας, αλλά σχηματίζονται in situ υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Αντιστρόφως, οι διακλαδισμένοι οργανικοί δεσμοί με περισσότερες από δύο συντονιστικές λειτουργίες αποτελούν προ-διαμορφωμένα SBUs. Η επιτυχία ενός SBU στο σχεδιασμό ανοιχτών πλαισίων βασίζεται τόσο στην ακαμψία του όσο και στην κατεύθυνσή του, η οποία πρέπει να διατηρείται αξιόπιστα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας συναρμολόγησης.[23]

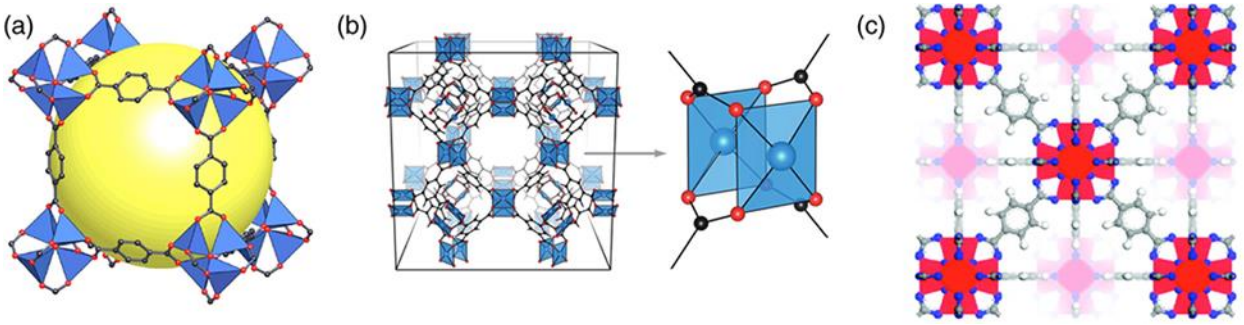



Σχήμα 1 (a) τετράγωνο «paddlewheel», (b) ομάδα οκταεδρικών "βασικών οξικού ψευδαργύρου" και (c) τριγωνικό πρισματικό οξο-κεντραρισμένο τριμερές, (d) τετράκις τετρακις (4-καρβοξυφαινυλο) πορφυρίνη, (e) τετραεδρικό αδαμαντανο-1,3,5,7-τετρακαρβοξυλικό οξύ και (f) τριγωνικό 1,3,5- (4-καρβοξυφαινυλοβενζόλιο. Τα μέταλλα εμφανίζονται ως μπλε σφαίρες, οι άνθρακες ως μαύρες σφαίρες, τα οξυγόνα ως κόκκινες σφαίρες και τα άζωτα ως πράσινες σφαίρες.[24]

Μια σημαντική κατηγορία τρισδιάστατων πλαισίων που εισήχθη από τον Yaghi και τους συνεργάτες του, βασίζεται σε καρβοξυλικά ψευδαργύρου. [25] Ένα από αυτά είναι το MOF-5, επίσης γνωστό ως IRMOF-1 (Σχήμα 2α). Αποτελείται από τετραεδρικές συστάδες $Zη_4O$ συνδεδεμένες σε κυβική μονάδα με συνδέτες τερεφθαλικού άλατος. Σε αυτό το παράδειγμα

σχηματίζεται μια ισοτοπική σειρά διαμέσου της σύνδεσης οκταεδρικών μεταλλικών SBUs με μία ποικιλία γραμμικών δικαρβοξυλικών ομάδων που δρουν ως συνδέτες.[26]

Κατά την αλλαγή του τερεφθαλικού συνδετήρα με άλλες διμερείς γραμμικές ομάδες έχει αποκτηθεί μια οικογένεια MOFs με παρόμοια μορφολογία και κυβική διάταξη που ονομάζεται IRMOF-2, IRMOF-3, ή IRMOF-n (η = 1-7,8,10,12 , 14, 16).[26]



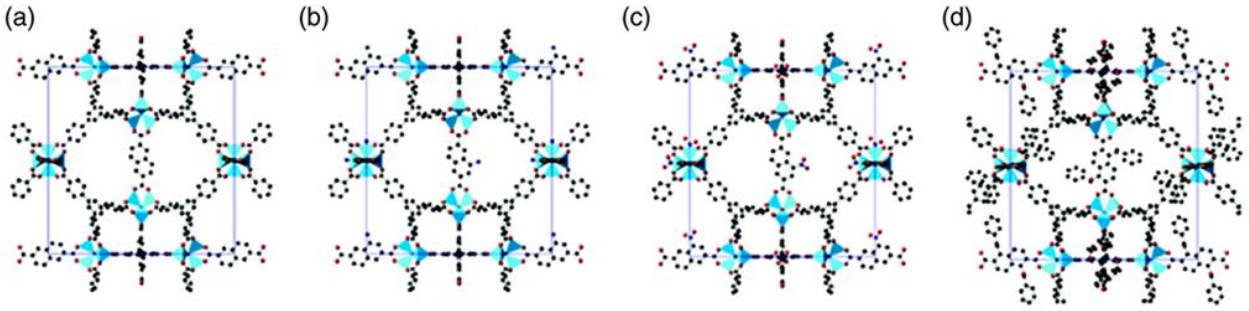

Σχήμα 2 Οι δομές των: a) MOF-5, [25] b) HKUST, [27] c) UiO-66 [28]

Μια άλλη γνωστή οικογένεια MOF βασίζεται σε ένα τετράγωνο τροχό (paddle-wheel) χαλκού (II) που σχηματίζεται από μονάδες $Cu_2(CO_2)_4$. Ένας από αυτούς έχει τον τύπο $Cu_3(BTC)_2$, και βασίζεται στο συνδέτη $H_3BTC$, (1,3,5-βενζολοτρικαρβονικό οξύ, ή τριμεσικό οξύ). Αυτό το MOF είναι επίσης γνωστό ως HKUST-1 (Σχήμα 2b) που ονομάστηκε από την πρώτη αναφορά για το είδος αυτό από το Πανεπιστήμιο Επιστήμης και Τεχνολογίας του Χονγκ Κονγκ το 1999.[25] Τώρα είναι εμπορικά διαθέσιμο ως Basolite C με εμβαδόν επιφάνειας 1900 $m^2/g$. Χρησιμοποιώντας τον μη γραμμικό συνδέτη που προέρχεται από το τριτοπικό καρβοξυλικό οξύ 1,3,5-τρις (4'-καρβοξυφαινυλ) βενζόλιο ($H_3BTB$), αποκτήθηκε ένα MOF που ονομάζεται MOF-177.[29] Είναι ένα υλικό με μία από τις μεγαλύτερες γνωστές ειδικές επιφάνειες μέχρι σήμερα. Μία πολύ εύκολη μέθοδος έχει πρόσφατα αναφερθεί ότι αποδίδει MOF-5 με HKUST-1

ενσωματωμένο σε αυτό, παράγοντας μια HKUST-1/MOF-5 δομή, κατάλληλη για μοριακή ενθυλάκωση με παγίδευση μορίων βαφής σε σωματίδια HKUST-1 και ενσωμάτωσή τους σε MOF- 5 κρυστάλλους.[30]

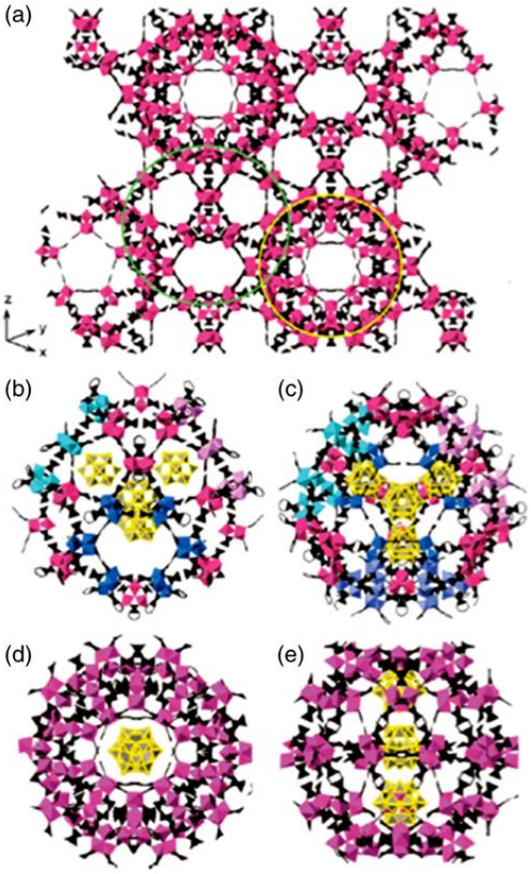
Το UiO-66 είναι ένα MOF με βάση σύμπλεγμα ζιρκονίου που αποτελείται από $Zr_6O_4(OH)_4$ οκτάεδρα (Σχήμα 2c) που συνδέονται με γειτονικά οκτάεδρα μέσω του συνδέτη ($H_2BDC$, 1,4-βενζενεδικαρβοξυλικό οξύ, ή τεραφθαλικό οξύ). [28] Η πρόσθετη σταθερότητα αυτής της ένωσης οφείλεται στους δεσμούς Zr-O που σχηματίζονται μεταξύ των συμπλοκών συστοιχίας και των καρβοξυλικών προσδεμάτων και στην ικανότητα της εσωτερικής συστάδας $Zr_6$ να αναδιατάσσεται αναστρέψιμα μετά την απομάκρυνση ή την προσθήκη οξειδωτικών ομάδων χωρίς αλλαγές στα συνδετικά καρβοξυλικά.

Ένα άλλο παράδειγμα αντιπροσωπεύεται από συστήματα μικτών συνδετών που περιέχουν περισσότερους του ενός τύπους συνδέτη γεφύρωσης, όπως το MOF-205 (Σχήμα 3), $Zn_4O(BTB)_{4/3}(NDC)$ (BTB = βενζολο- τριβενζοϊκός εστέρας και NDC - 3,7-δικαρβοξυλικός ναφθαλινικός εστέρας). Το MOF-205, που περιέχει έναν εκτεταμένο οργανικό συνδέτη, κατέδειξε τη χρησιμότητα της ισοθερμικής επέκτασης για την πρόβλεψη της δομής και του πορώδους όταν είναι γνωστό το μητρικό MOF.[31]




Σχήμα 3 Μοντελοποιημένες δομές των a) MOF-205, b) MOF-205-$NH_2$, c) MOF-205-$NO_2$, d) MOF-205-$OB_n$ [31]

Η σειρά MIL (Institute of Materials Lavoisier) που σχετίζεται με τον Férey και τους συνεργάτες, βασίζεται κυρίως σε καρβοξυλικούς συνδέτες (όπως τρικαρβοξυλικό 1,3,5-βενζόλιο, τερεφθαλικό, ισοφθαλικό κτλ.) και τρισθενή μεταλλικά ιόντα V, Cr, Fe , Al, Ga και In και επίσης λανθανίδες.[32] Ακόμη, έχουν αναφερθεί μελέτες με μεταλλικά ιόντα σε διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης, όπως το Ti (IV). Τα MIL-100 και MIL-101 (Σχήμα 4) παρουσιάζουν εξαιρετικό πορώδες. [34]




Σχήμα 4 Προτεινόμενη κρυσταλλική δομή των σύνθετων υλικών α) MIL-101 και (b) - (e) MIL-101/PTA, (PTA - φωσφοβραμμοβραμωτικό οξύ). [35]

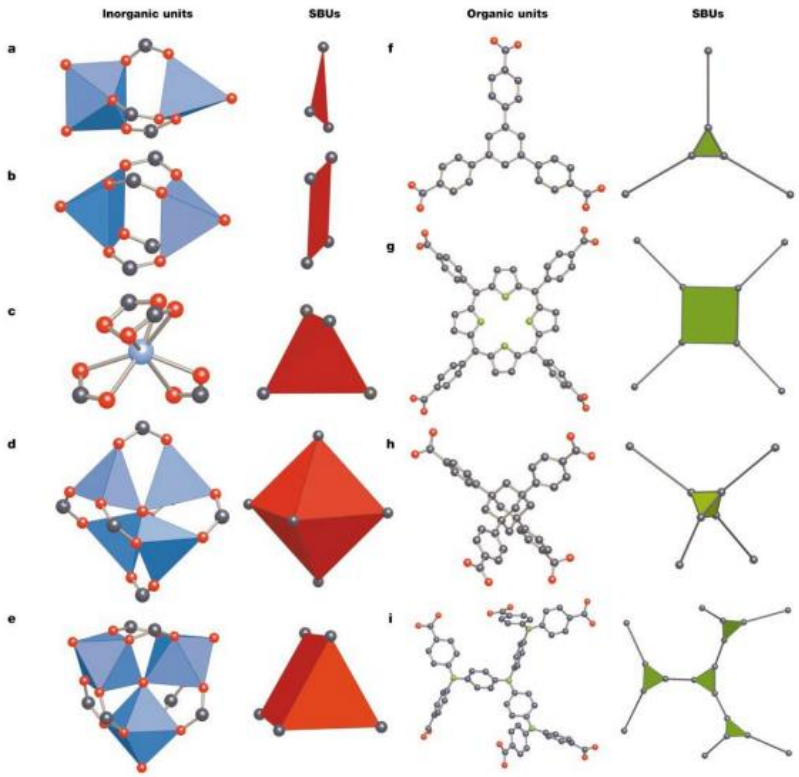
Η σειρά ZIF, από την άλλη, βασίζεται σε ζεολιθικά ιμιδαζολικά πλαίσια που λαμβάνονται με συμπολυμερισμό ιόντων ψευδαργύρου και κοβαλτίου με συνδέτες τύπου ιμιδαζολίου. Οι δομές ZIF αποτελούνται από δίκτυα επτά διαφορετικών αργιλοπυριτικών ζεολίθων όπου τα τετραεδρικά Si/Al στρώματα αντικαθίστανται από Zn ή Co και το γεφύρωμα O από τα γεφυρωμένα ιμιδαζολικά άλατα. [36]

Η δομή των MOF μπορεί επίσης να εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Για παράδειγμα, ο όγκος του $Zn(HO_3PC_4H_8PO_3H).2H_2O$ (ZAG-4) μειώνεται κατά 27% υπό υψηλές πιέσεις (0-9,9 GPa), ενώ επανέρχεται στις αρχικές του τιμές όταν μειώνεται η πίεση. Αυτός ο τύπος MOF είναι κοντά στα πιεζολειτουργικά στερεά υλικά που μπορούν να εφαρμοστούν ως πολύ ευαίσθητοι αισθητήρες πίεσης ή διακόπτες πίεσης. [37]

Σε ορισμένα MOF που παρουσιάζουν μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ δύο διαφορετικών τοπικών τοπολογιών του δικτύου, μια απλή αλλαγή του διαλύτη μπορεί να προκαλέσει σοβαρή τοπολογική αλλαγή. [38]

Σε μερικές περιπτώσεις διαφορετικά δομικά πρότυπα για MOF, που προέρχονται από ανάλογους συνδυασμούς μετάλλων και συνδετών, καθιστούν δυνατό το φαινόμενο της αλληλοδιείσδυσης (Interpenetration), καθώς τα πορώδη είδη τείνουν να ελαχιστοποιούν την ενέργεια μέσω της βέλτιστης πλήρωσης των κενών χώρων. [39]

Συνοψίζοντας, αυτή η προσέγγιση, η οποία βασίζεται στην έννοια των SBUs, υπήρξε χρήσιμη στον εξορθολογισμό της τοπολογίας των πλεγμάτων των εκάστωτε MOFs ,και ακόμη πιο σημαντικό, επέτρεψε τη σύνθεση και τη χρήση ενός μεγάλου αριθμού ανόργανων και οργανικών SBUs με ποικίλες γεωμετρίες (Σχήμα 5). Σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις, ο προσδιορισμός των συνθηκών αντίδρασης παραγωγής των SBUs με συγκεκριμένη γεωμετρία, πρακτικά έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός προκαθορισμένου πλέγματος. Στο παρακάτω σχήμα παρατίθενται οι 9 βασικοί τρόποι με τους οποίους τα SBUs μπορούν να ενωθούν με ίσο αριθμό υποκταστατών για να σχηματίσουν πολύεδρα, ράβδους, στρώματα ή τρισδιάστατα πλέγματα. [4]




Σχήμα 5 Παραδείγματα SBUs. Οι κόκκινες σφαίρες είναι οξυγόνα, οι πράσινες είναι άζωτα και οι μαύρες άνθρακας. [40]

## *Ιδιότητες των MOFs*

Το κύριο χαρακτηριστικό των MOFs είναι το πορώδες, το οποίο καθιστά αυτά τα οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά όμοια με τους ζεόλιθους. Ορισμένα από αυτά έχουν εμφανίσει ειδικές επιφάνειες που υπερβαίνουν εκείνες των ζεολίθων. Η ειδική επιφάνεια ενός γραμμαρίου μερικών MOF είναι συγκρίσιμη με το εμβαδό ενός ποδοσφαιρικού γηπέδου που είναι περίπου 5351 $m^2$. Ένα εξαιρετικό εμβαδόν (μέχρι 6000 $m^2/g$), που καθιστά δυνατή την απορρόφηση ογκωδών ποσοτήτων αερίων όπως το υδρογόνο, το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, υποδηλώνει τη χρήση των MOF για αποθήκευση $H_2$ σε υψηλή πυκνότητα και για τις τεχνολογίες καθαρής ενέργειας που βασίζονται σε $H_2$. [41]

Οι πόροι είναι οι κενοί χώροι που σχηματίζονται μέσα στα MOF (ή οποιαδήποτε πορώδη υλικά) κατά την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων. Γενικά, οι μεγάλοι πόροι είναι επωφελείς για τη διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων όπως κατάλυση, επομένως μεσοπορώδης ή ακόμη και μακροπορώδη είναι ελκυστικά. Τα μικροπορώδη υλικά, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων των αερίων και των τοιχωμάτων των πόρων τους, καθίστανται καλοί υποψήφιοι για εφαρμογές αποθήκευσης αερίου και διαχωρισμού αερίων. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι μετρήσεις αυτών των ανοιγμάτων γίνονται από άτομο σε άτομο ενώ αφαιρούνται οι ακτίνες van der Waals για να δοθεί ο διαθέσιμος χώρος για πρόσβαση από τα φιλοξενούμενα μόρια. [42]

Οι πόροι των MOF συνήθως καταλαμβάνονται από μόρια διαλύτη που πρέπει να αφαιρεθούν για τις περισσότερες εφαρμογές. Μπορεί να συμβεί δομική κατάρρευση και, γενικά, όσο μεγαλύτερος είναι ο πόρος, τόσο πιο πιθανή είναι η κατάρρευση. Το μόνιμο πορώδες προκύπτει όταν το πλαίσιο παραμένει άθικτο και είναι πιο δύσκολο να επιτευχθεί σε μεσόπορα MOFs από ότι σε μικροπορώδη. [42]

Αν και τα MOFs μπορούν να κατασκευαστούν με συνδέτες σχεδιασμένους για τη σύνθεση μεγάλων πόρων, τα πλαίσια συχνά αλληλοσυνδέονται μεταξύ τους για να μεγιστοποιήσουν την αποτελεσματικότητα του framework, με μία διαδικασία που ονομάζεται interpenetration. [43] Η μικρή πυκνότητα, η υψηλή ειδική επιφάνεια, η δυνατότητα ρύθμισης των πόρων και η δομική ευκαμψία των MOF, τα καθιστούν χρήσιμα σε μια ευρεία περιοχή προοπτικών εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένης όχι μόνο της αποθήκευσης αερίου, αλλά και του διαχωρισμού υγρών φάσεων, της ετερογενούς κατάλυσης, της χορήγησης φαρμάκων, της ανίχνευσης, της αγωγιμότητας πρωτονίων και άλλα.[44] Πολύ πρόσφατα, τα MOF έχουν χρησιμοποιηθεί ως μια ενδιαφέρουσα πλατφόρμα για την ιεραρχική οργάνωση κεραιών φωτισμού και καταλυτικών κέντρων για την επίτευξη μετατροπής της ηλιακής ενέργειας. [45]

Τα MOF έχουν χρησιμοποιηθεί και στην ερευνητική περιοχή των πολυμερών μέσω της κατασκευής νανοσύνθετων υλικών μεταξύ MOFs και πολυμερών για να παράσχουν πρωτοφανή υλικά που μπορούν να επιτελέσουν πολλές λειτουργίες, σε επίπεδο νανοκλίμακας, συμπεριλαμβανομένου ελεγχόμενου πολυμερισμού, νέων υβριδικών μεμβρανών πολυμερούς-MOF και σταθεροποίησης μη αναμίξιμων πολυμερών μιγμάτων χρησιμοποιώντας MOFs για να παράξουν νέα υλικά με καινοτόμα χαρακτηριστικά που δεν είναι εφικτά με μεμονωμένα συστατικά. [46]

Πολλά συνθετικά MOF, ωστόσο, έχουν σχετικά ασθενή θερμική και χημική σταθερότητα σε σύγκριση με τους ζεόλιθους που περιορίζει τη χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Γενικά, είναι δυνατή η ταξινόμηση των MOF με βάση την ευρωστία (robustness) του πλαισίου. [47]

Στην πρώτη γενιά MOF το πλαίσιο υφίσταται μη αναστρέψιμη κατάρρευση μόλις απομακρυνθούν τα φιλοξενούμενα μόρια. Τα MOF δεύτερης γενιάς έχουν σταθερά και άκαμπτα πλαίσια που χαρακτηρίζονται από μόνιμο πορώδες που παραμένει ακόμα και μετά την αφαίρεση των μορίων του διαλύτη. Τέλος, τα MOF τρίτης γενεάς διαθέτουν ευέλικτα και δυναμικά

πλαίσια που μπορούν να αλλάξουν τα κανάλια ή τους πόρους τους αντιστρεπτά σε απόκριση με ένα εξωτερικό ερέθισμα (ακτινοβολία, φως, πίεση κ.λπ.). [47]

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι η ρύθμιση ορισμένων ιδιοτήτων οδηγεί στο ερώτημα των πιθανών εφαρμογών για αυτή την ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών, τα οποία θα αποτελέσουν το αντικείμενο της επόμενης ενότητας.

# Εφαρμογές των MOFs

Χαρακτηριστικά των MOFs όπως η υψηλή θερμική σταθερότητα και η υψηλή ειδική επιφάνεια έχουν κεντρίσει την προσοχή πολλών ερευνητικών ομάδων. Όπως περιγράφεται παραπάνω, ο σχεδιασμός του πλέγματος των MOFs επιτρέπει τη ρύθμιση του μεγέθους και της λειτουργικότητας των πόρων, επηρεάζοντας έτσι σημαντικά τις ιδιότητες τους, επομένως τα MOFs έχουν προοπτικές εφαρμογής σε διάφορους τομείς. Στην παρακάτω ενότητα περιγράφονται οι κύριες κατηγορίες πιθανών εφαρμογών αυτών των υλικών.

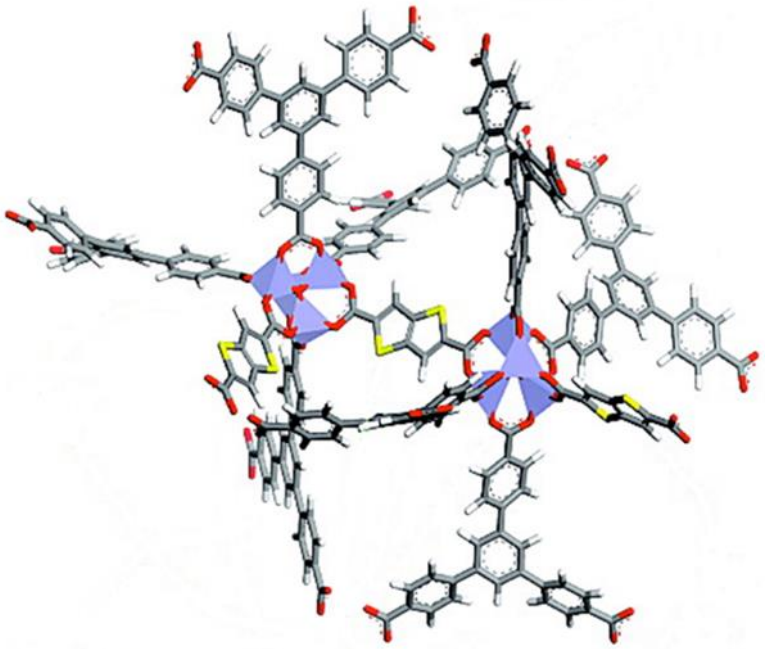
## *Αποθήκευση αερίων*

Μια δεξαμενή γεμάτη με ένα πορώδες προσροφητικό μέσο επιτρέπει την αποθήκευση ενός αερίου σε πολύ χαμηλότερη πίεση από ό, τι μια ίδια δεξαμενή χωρίς προσροφητικό. Έτσι, οι δεξαμενές υψηλής πίεσης και οι συμπιεστές πολλαπλών σταδίων μπορούν να αποφευχθούν παρέχοντας ασφαλέστερη και οικονομικότερη μέθοδο αποθήκευσης αερίων. Πολλές μελέτες αποθήκευσης αερίων έχουν διεξαχθεί σε πορώδη προσροφητικά όπως ο ενεργός άνθρακας, οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι ζεόλιθοι. [48]

Τα MOFs, τα τελευταία χρόνια, έχουν λάβει αυξημένη προσοχή ως τέτοια προσροφητικά μέσα λόγω των ρυθμιζόμενων γεωμετριών τους και των εύκαμπτων πλαισίων και λόγω της ανάγκης να μειωθεί η παγκόσμια εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα με τη χρήση εναλλακτικών τεχνολογιών. [49]

Υπάρχουν διάφορες στρατηγικές για την ενίσχυση της προσρόφησης των MOFs. Μία κρίσιμη παράμετρος είναι το μέγεθος του πόρου που καθορίζει την προσρόφηση. Ωστόσο, πολύ μικρό μέγεθος πόρου δεν συνεπάγεται και μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλο όγκο πόρων. Η ενσωμάτωση συντονισμένων ακόρεστων μεταλλικών κέντρων στην επιφάνεια του πόρου επίσης μπορεί να ενισχύσει αποτελεσματικά την προσρόφηση, όμως και σε αυτήν την περίπτωση δεν είναι απόλυτο διότι ιόντα μετάλλων με υψηλή συγκέντρωση αυξάνουν την πυκνότητα του τελικού πλέγματος. [49]

Η κύρια εφαρμογή που περιγράφεται στη βιβλιογραφία για τα MOF είναι η αποθήκευση αερίων λόγω των εξαιρετικών ειδικών επιφανειών τους. Οι μεγάλοι πρωταθλητές MOF-177 (υποσχόμενο υλικό για διαχωρισμό και αποθήκευση αερίου σε θερμοκρασία δωματίου) [50] και MIL-101 [50] έχουν ειδικές επιφάνειες 5640 $m^2/g$ και 5900 $m^2/g$, αντίστοιχα. Επίσης, τρέχον ρεκόρ ειδικής επιφάνειας το κατέχει το UMCM-2 (UMCM-2 ≡ $Zn_4O(T_2DC)(BTB)_{4/3}$, όπου το $H_2T_2DC$ είναι θειενο [3,2-b] θειοφαινο-2,5- δικαρβοξυλικό οξύ και $H_3BTB$ είναι το 1,3,5-τρις (4-καρβοξυφαινυλ) βενζόλιο. Το UMCM σημαίνει κρυσταλλικό υλικό Πανεπιστημίου του Μίσιγκαν, (Σχήμα 6) το οποίο παρουσιάζει ειδική επιφάνεια άνω των 6000 $m^2/g$. Με τη μεταβολή της σύνθεσης τόσο των SBU όσο και των συνδετών είναι δυνατόν να τροποποιηθεί η ικανότητα προσρόφησης του υλικού. [51]



Σχήμα 6 Η δομή του UMCM-2: δύο συστάδες $Zn_4O$ που συντονίζονται με τρία $T_2DC$(θειενο(3,2-b)θειοφαινο-2,5-δικαρβοξυλικό εστέρα) και οκτώ BTB ($H_2BTB$ ≡ 1,3,5-τρις-(4-καρβοξυφαινυλο) συνδέτης. [52]

Το υδρογόνο είναι ένας ιδανικός φορέας ενέργειας. Σχεδόν τριπλασιάζει τη βαρύμετρική θερμότητα καύσης βενζίνης (120 MJ/kg έναντι 44,5 MJ/kg) [53] και το κύριο υποπροϊόν μετά την απελευθέρωση ενέργειας είναι το νερό. Αυτό καθιστά το υδρογόνο κορυφαίο υποψήφιο ως καύσιμη ύλη, αλλά είναι πολύ δύσκολο να αποθηκευθεί ή να μεταφερθεί, λόγω του εξαιρετικά χαμηλού σημείου βρασμού του. Τα MOF είναι ιδανικά υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες. [54]

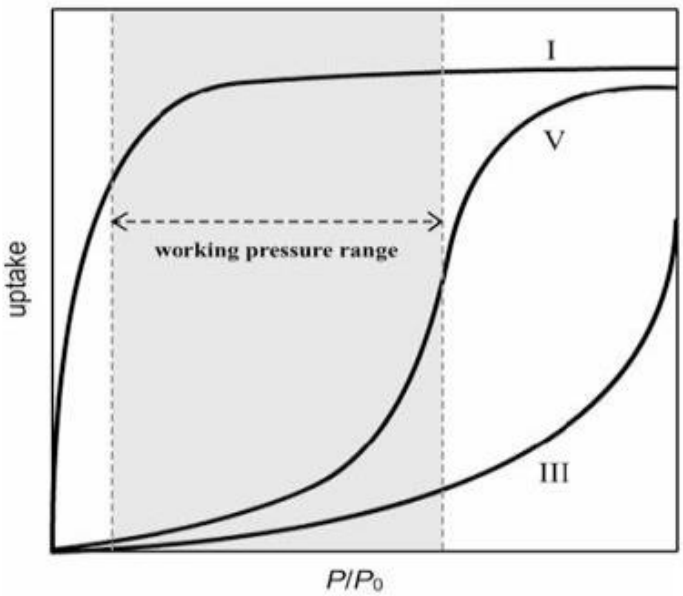
Τα πιο ελπιδοφόρα είναι τα MOF με υψηλές πυκνότητες αποθήκευσης υδρογόνου που ξεπερνούν το 10% κατά βάρος και 58 g/L στους 77 K. Ο τελικός στόχος είναι να φθάσει το 7,5% του $H_2$ κατά μάζα, δηλ. 70 g/L. Η διαλογή των MOF από την δομική βάση δεδομένων του Cambridge επέτρεψε την επιλογή ενώσεων με υψηλές θεωρητικές ικανότητες και αποκάλυψε ότι η σχέση μεταξύ βαρυμετρικής και ογκομετρικής πυκνότητας $H_2$ δεν είναι γραμμική, αλλά έχει μέγιστο για ειδικές επιφάνειες 3100-4800 $m^2/g$. [55]

Ως κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, το μεθάνιο είναι επίσης ένα σημαντικό καύσιμο. Το σημείο ζέσεως του μεθανίου είναι πολύ χαμηλό, αλλά πολύ μεγαλύτερο από εκείνο του υδρογόνου. Ως εκ τούτου, το μεθάνιο μπορεί να απορροφηθεί ευκολότερα από πορώδη υλικά. Μερικά MOFs έχει αποδειχθεί ότι έχουν μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης μεθανίου. Για παράδειγμα, ο Zhou και οι συνεργάτες του σχεδίασαν και συνέθεσαν ένα συντονισμένο πλέγμα με εξαιρετικά μεγάλο πορώδες, το PCN-14, στο οποίο συμπλέγματα $Cu_2(ROOO)_4$ συνδέονται με υποκαταστάτες τετρακαρβοξυλικού ανθρακενίου. Το εν λόγω MOF, PCN-14, διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια η οποία κυμαίνεται πάνω από 2.100 $m^2/g$ και μεγάλο όγκο πόρων πάνω από 0,8 $cm^3/g$ , καθώς και μεγάλους αρωματικούς δακτυλίους επί της επιφανείας των πόρων, οι οποίοι συνεισφέρουν στην υψηλή απορρόφηση μεθανίου, 230 v/v και ενθαλπία απορρόφησης 30 kJ/mol σε θερμοκρασία 290 K και πίεση 35 bar. [49]

Οι μετρήσεις προσρόφησης του $CH_4$ που πραγματοποιήθηκαν με 3D[Cu(μ-$SiF_6$)(4,4'-bpy)$_2$].8$H_2O$ πρότειναν ότι πάνω από 5 bar πίεσης, αυτό το MOF μπορεί να πάρει περισσότερο μεθάνιο από ζεόλιθο, δείχνοντας την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης μεθανίου σε σχέση με όλους τους ζεόλιθους. [56]

Με την αύξηση της ενθαλπίας προσρόφησης επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση στην αποθήκευση αερίου από το πορώδες υλικό, όμως, εξίσου σημαντική είναι και η εκρόφηση του αερίου αυτού. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενθαλπία προσρόφησης, τόσο πιο δύσκολα εκροφάται η ποσότητα του αερίου ακόμη και αν η ποσότητα είναι μεγάλη. Επιπρόσθετα, η απόδοση της

προσροφημένης ποσότητας αναφέρεται στην διαφορά της προσροφημένης ποσότητας σε δύο διαφορετικά ζεύγη τιμών θερμοκρασίας και πίεσης και όχι σε ένα μονάχα ζεύγος. Με την υπόθεση ότι ακολουθείται ισόθερμη απορρόφησης υδρογόνου τύπου I μεταξύ 1.5 και 35 bar σε θερμοκρασία δωματίου, η μέγιστη αποθήκευση ποσότητας επιτυγχάνεται σε ενθαλπία προσρόφησης 15.1 kJ mol-1 . Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7, η ισόθερμη τύπου I είναι απότομη σε μικρές πιέσεις το οποίο σημαίνει ότι μεγάλο ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας δεν μπορεί να εκροφηθεί. [49]




Σχήμα 7 Σύγκριση της ωφέλιμης αποθηκευτικής χωρητικότητας μεταξύ των ισόθερμων τύπου I, III και V. [49]

## *Διαχωρισμός αερίων*

Σε αντίθεση με την αποθήκευση αερίων, ο διαχωρισμός αερίων δεν απαιτεί μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλο όγκο πόρων. Συνήθως, μικρό μέγεθος πόρων επιτυγχάνουν καλύτερο διαχωρισμό. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω διάφορων μηχανισμών ανάλογα με το απορροφητικό υλικό και την απορροφημένη ουσία. Ο πιο αποτελεσματικός μηχανισμός είναι το λεγόμενο μοριακό κοσκίνισμα , όπου τα μικρότερα μόρια προσροφούνται ενώ τα μεγαλύτερα απομακρύνονται καθώς δεν χωράνε στους πόρους, και έτσι επιτυγχάνονται μεγάλα ποσοστά διαχωρισμού. Τα κρυσταλλικά MOFs, τα οποία είναι σε πολύ μεγάλο βαθμό διατεταγμένα πλέγματα, όπως και οι ζεόλιθοι, μπορούν να σχεδιαστούν πολύ εύκολα ώστε να έχουν το κατάλληλο μέγεθος και σχήμα πόρων ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή. Για την αξιοποίηση του μοριακού κοσκινίσματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν με διαφορετικούς τρόπους, με τον πιο απλό και οικονομικό τρόπο να είναι μέσω μεμβρανών. Ήδη, έχουν κατασκευαστεί επιτυχώς μεμβράνες χρησιμοποιώντας διάφορα MOFs όπως τα HKUST-1, MOF-3, MOF-4. [49]

Γενικότερα, ο διαχωρισμός δύο διαφορετικών μορίων επιτυγχάνεται είτε λόγω διαφορετικής συνάφειας απορρόφησης είτε λόγω διαφορετικής ταχύτητας απορρόφησης. Για παράδειγμα, μεγάλο ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο θεωρείται ως ένα από τα βασικά αέρια του θερμοκηπίου, από τους αέριους ρύπους. Αν και ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα επιτυγχάνεται ικανοποιητικά με την χρήση διαλυτών βασισμένων στις αμίνες, λόγω των πλεονεκτημάτων της χημικής προσρόφησης, παράλληλα παρουσιάζονται φαινόμενα διάβρωσης, αλλά και απαίτησης υψηλών ποσών ενέργειας για τη διαδικασία αναγέννησης. Επομένως υπάρχει η ανάγκη εύρεσης καλύτερης λύσης. Η φυσική προσρόφηση για τον διαχωρισμό του $CO_2$ γίνεται το επίκεντρο πολλών ερευνητικών ομάδων. Το σημείο ζέσεως και το τετραπλό σημείο του $CO_2$ είναι πολύ υψηλότερα από ότι αυτά του αζώτου και του οξυγόνου, το οποίο σημαίνει ότι μπορεί να επιτευχθεί εκλεκτική απορρόφηση του. [49]

Βέβαια, η υψηλή ενθαλπία απορρόφησης πάντα θα δημιουργεί προβλήματα στην εκρόφηση, με λύση την παρουσία πολλαπλών ασθενών αλληλεπιδράσεων. [49,57] Γενικά, για την εκτίμηση της απόδοσης διαχωρισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοσυστατικές ισόθερμες προσρόφησης.

Οι ισόθερμες προσρόφησης πολλών συστατικών είναι δύσχρηστες. Με τη χρήση ισόθερμων προσρόφησης ενός μόνο συστατικού, είναι εφικτή η πρόβλεψη της απόδοσης διαχωρισμού του μίγματος. Επίσης, η κινητική της απορρόφησης είναι κριτικής σημασίας για τον διαχωρισμό. Παραδείγματος χάριν, οι ισόθερμες προσρόφησης των προπανίου και προπενίου είναι παρόμοιες στο MOF-4, όμως διαχωρίζονται ικανοποιητικά λόγω διαφοράς στην ταχύτητα διάχυσης. Γενικά, η πραγματική απόδοση διαχωρισμού ενός MOF μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά κατά τη διέλευση του μίγματος στη στήλη, όπου έχει εισαχθεί το MOF, καταγράφοντας τις εξαρτώμενες από τον χρόνο, συγκεντρώσεις των απορροφούμενων ουσιών. [49,57]

Οι κύριοι μηχανισμοί βάσει των οποίων επιτυγχάνεται επιλεκτική προσρόφηση αερίων σε MOF είναι αλληλεπιδράσεις απορροφήσεως-επιφανείας και αποκλεισμός μεγέθους (αποτέλεσμα μοριακού κοσκίνου). Ο πρώτος περιλαμβάνει τη χημική και/ή φυσική αλληλεπίδραση μεταξύ του προσροφητή και του προσροφητικού, ενώ ο τελευταίος εξαρτάται από τη διάσταση και το σχήμα των πόρων του σκελετού.

## *Κατάλυση*

Τα MOFs μπορούν να θεωρηθούν ως μια εναλλακτική προσέγγιση, όσον αφορά στους ετερογενείς καταλύτες που εξομοιώνουν τις καταλυτικές ιδιότητες των ομοιογενών συμπλεγμάτων. [58]

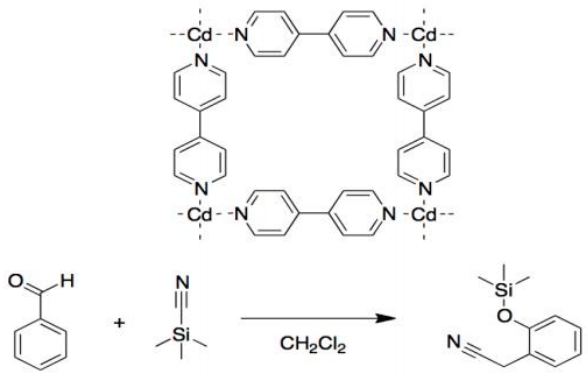
Ένας κατάλληλος σχεδιασμός και μια προσεκτική επιλογή οργανικών συνδετών μπορεί να επιτρέψει την παρασκευή MOFs που χαρακτηρίζονται από μία τοπική δομή ανάλογη με αυτή που βρίσκεται, για παράδειγμα, σε οποιεσδήποτε δεδομένες ενώσεις συντονισμού μετάλλων που διαθέτουν την απαιτούμενη καταλυτική δραστικότητα. Επιπλέον, είναι δυνατή η ορθολογική σχεδίαση του περιβάλλοντος με υψηλό βαθμό ακρίβειας. Τα MOFs, γενικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως απλά «δοχεία» όπου λαμβάνει χώρα η καταλυτική αντίδραση ή μπορεί να είναι τα ίδια η ενεργός θέση, ικανή να σταθεροποιήσει τη μεταβατική κατάσταση και να προσανατολίσει τα μόρια. Σε μερικές περιπτώσεις η καταλυτική δραστικότητα των MOF οφείλεται στην παρουσία κέντρων ακόρεστων μετάλλων ή καταλυτικών ειδών που υπάρχουν στους πόρους ή τις εγγενείς θέσεις των MOF. [59]

Σε σύγκριση με τους ζεόλιθους, τα MOFs προσφέρουν χαμηλότερη θερμική σταθερότητα και ως εκ τούτου δεν προβλέπεται να τους αντικαταστήσουν σε διεργασίας υψηλών θερμοκρασιών όπως η καταλυτική πυρόλυση. Πρώτη αναφορά για καταλυτική δραστικότητα των MOFs έγινε σε αντιδράσεις εστεροποίησης από τα MOF-2 και MOF-5. Επίσης έχει γίνει αναφορά για την επιτυχή καταλυτική δράση των MOFs, που περιέχουν ψευδάργυρο, στην ενεργοποίηση των αλκοξειδίων και διοξειδίου του άνθρακα προς σχηματισμό του ανθρακικού πολυπροπυλενίου. Περαιτέρω καταλυτικές αντιδράσεις από διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν αναφερθεί όπως αντιδράσεις πολυμερισμού τύπου Ziegler–Natta, αντιδράσεις Diels– Alder, μετεστεροποίησης, κυανοσιλοποίησης αλδεϋδών, υδρογόνωσης και αντιδράσεις ισομερισμού. [57,60,61,62]

Μερικά ενδιαφέροντα παραδείγματα καταλύσεως με MOFs συνίστανται από τα $[Cu(2\text{-pymo})_2]$ και $[Co(PhIM)_2]$ (2-πυρο-2-υδροξυπυριμιδινολικός εστέρας PhIM- φαινυλιμιδαζολικός εστέρας), τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αερόβια οξείδωση της τετραλίνης, δίδοντας την α-τετραλόνη ως κύριο προϊόν, όπου οι σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο MOF σχετίζονται με τις διαφορετικές καταλυτικές συμπεριφορές των κεντρικών μεταλλικών ιόντων τους. [63]

Τα MOF αντικαθιστούν επίσης ταχύτερα τις κλασσικές προσεγγίσεις για την όξινη κατάλυση: το MOF-199 ($Cu_3BTC_2$) είναι ένας ανακυκλώσιμος, πολύ αποτελεσματικός, ετερογενής όξινος καταλύτης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση aza-Michael της βενζυλαμίνης με ακρυλικό αιθυλεστέρα για να δώσει 2 - (βενζυλαμινο) οφικό οξύ. [63]

Για την αντίδραση κυανοσιλοποίησης αλδεϋδών, επίσης, ο Fujita ανέφερε το 1994 τη σύνθεση ενός δισδιάστατου συντονισμένου πολυμερούς το $[Cd(4,4'\text{-bpy})_2(NO_3)_2]_n$ το οποίο δοκιμάστηκε για τις καταλυτικές του ιδιότητες στην αντίδραση κυανοσιλοποίησης των αλδεϋδών (Σχήμα 8).




Σχήμα 8 Ένα πρώιμο πολυμερές συντονισμού, $[Cd(4,4'\text{-bpy})_2(NO_3)_2]_n$ , το οποίο χρησιμοποιείται στην κυανοσιλοποίηση αλδεϋδών. [61]

Άλλο παράδειγμα κατάλυσης σε MOFs με ενεργά μεταλλικά κέντρα αποτελεί ένα τρισδιάστατο λειτουργικό MOF που δημιούργησαν ο Zou και άλλοι ερευνητές, χρησιμοποιώντας ένα διακριτό μεταλλικό-οργανικό δομικό στοιχείο $[Ni_8L_{12}]^{20-}$ ( ημιδαζολοδικαρβοξιλικό οξύ) γεφυρωμένο με ιόντα αλκαλιμετάλλων ($Na^+$). Το MOF αυτό επέδειξε σταθερή καταλυτική δραστηριότητα για την οξείδωση του CO σε $CO_2$. [64]

Επίσης, η κατάλυση μπορεί να λάβει χώρα και στον οργανικό συνδέτη. Πιο συγκεκριμένα, με την εισαγωγή βασικών δομών όπως αμινομάδες και αμιδικές ομάδες μπορούμε να δημιουργήσουμε πολύ δραστικούς καταλύτες στερεών βάσεων. Για παράδειγμα, έχει μελετηθεί ο ρόλος που διαδραματίζουν οι συνδέτες που περιέχουν την ομάδα $NH_2$ που απελευθερώνει ηλεκτρόνια ή η ομάδα $N0_2$ που προσλαμβάνει ηλεκτρόνια στα $Zr_6O_4(OH)_4(NH_2\text{-bdc})_6$ και $Zr_6O_4(OH)_4(NO_2\text{-bdc})$ αντίστοιχα, για την ακεταλίωση βενζαλδεϋδης με MeOH. [65]

Μπορούν τέλος, να χρησιμοποιηθούν μετα-συνθετικές τροποποιήσεις για την ενίσχυση της καταλυτικής λειτουργίας τόσο σε ανόργανα όσο και σε οργανικά τμήματα. Ένα MOF που περιέχει αμίνη έχει τροποποιηθεί με δύο διαφορετικούς κυκλικούς ανυδρίτες. Με την ενσωμάτωσή τους στη δομή του, δρουν ως χηλικοί παράγοντες για μέταλλα όπως ο χαλκός ή ο σίδηρος. Αυτές οι μεταλλικές θέσεις είναι καταλυτικές, για μια αντίδραση σχηματισμού δεσμού άνθρακα-άνθρακα που συμβαίνει με το MOF που περιέχει σίδηρο, με καλή απόδοση και πλήρη ανάκτηση του MOF. [66]

Επιπλέον, οι πόροι του υλικού μπορούν να είναι ο τόπος όπου ένα καταλυτικό είδος είναι κλεισμένο. Τα μεταλλικά σύμπλοκα αρεντρικαρβονυλίου, που είναι χτισμένα σε MOF βασισμένα σε Zr, δρουν ως πολύ δραστικοί και επιλεκτικοί καταλύτες για την εποξείδωση του κυκλοοκτενίου, ενώ η καταλυτική δραστηριότητα ενισχύεται με την αύξηση του μεγέθους των πόρων του MOF. [67]

Ένας μεγάλος αριθμός MOFs, όπως π.χ το MOF-74, έχουν μεγάλη «συγγένεια» με το $CO_2$. Το πορώδες και η δομική τους ικανότητα τα καθιστούν καλούς καταλύτες για το σχηματισμό οργανικών ανθρακικών αλάτων από το $CO_2$ και τα εποξείδια μέσω των αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης. [68]

## *Μαγνητισμός*

Οι μαγνήτες είναι πολύ σημαντικά υλικά με συνεχώς αυξανόμενο αριθμό χρήσεων. Έτσι, ένας σημαντικός στόχος της έρευνας των μαγνητικών υλικών είναι η βελτίωση των ιδιοτήτων των μαγνητών καθώς και η διερεύνηση νέων λειτουργιών, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με άλλα χρήσιμα φαινόμενα. [69]

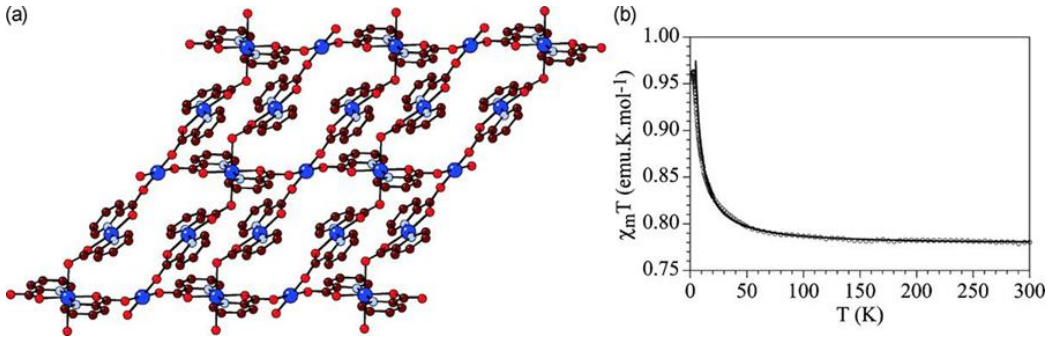
Οι μαγνητικές μελέτες στα MOF είναι επικεντρωμένες κυρίως στην περιοχή των μορίων-των μαγνητών και του σχεδιασμού μαγνητικών υλικών χαμηλής διάστασης, μαγνητικών αισθητήρων και πολυλειτουργικών υλικών. Πράγματι, οι οργανικοί προσδέτες κλειστού κελύφους που τυπικά χρησιμοποιούνται σε MOFs προκαλούν κυρίως μόνο αδύναμες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Προκειμένου να επιτευχθεί ισχυρός συνδυασμός μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, χρειάζονται κοντές οξο-κυανικές ή αζιδο-γέφυρες. [70]

Επιπλέον, το πορώδες των MOF παρέχει επιπλέον ενδιαφέροντα φαινόμενα σε σχέση με τις μαγνητικές ιδιότητες. Η χρήση τεχνικών χημικού συντονισμού ή κρυσταλλικής σύνθεσης επιτρέπει τον συστηματικό σχεδιασμό MOFs με ρυθμιζόμενες μαγνητικές ιδιότητες. [71]

Ο Biswas και συνάδελφοι [72], για παράδειγμα, ανέφεραν ένα μαγνητικό υλικό MOF, $\{[Cu_2(pic)_3(H_2O)]ClO_4\}_n$, όπου pic = 2-πικολινικό, το οποίο κατασκευάζεται από αλυσίδες «fish backbone» μέσω συν-αντι καρβοξυλικών ομάδων. Αυτές οι αλυσίδες συνδέονται με συν-αντι

καρβοξυλικές ομάδες για να δημιουργήσουν ένα ορθογώνιο δικτυωτό πλέγμα 2D όπως φαίνεται στο (Σχήμα 9a).

Τα ανιόντα $ClO_4$ βρίσκονται μεταξύ αυτών των 2D κατιονικών φύλλων. Οι μετρήσεις μαγνητικής ευαισθησίας αποκάλυψαν την παρουσία αδύναμης σιδηρομαγνητικής ζεύξης για αυτό το MOF που έχει εφοδιαστεί με ένα κατάλληλο μοντέλο (Σχήμα 9b).




Σχήμα 9 (a) ένα 2D στρώμα [1 1 0] της δομής γεφυρωμένης με $Cu^{II}$-πικολινικό σε $\{[Cu_2(pic)_3(H_2O)]ClO_4\}_n$. (b) Θερμική μεταβολή του προϊόντος της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας και της θερμοκρασίας (mT). [72]

## *Μεταφορά φαρμάκων*

Τα MOF είναι αποτελεσματικά υλικά για τη μεταφορά και απελευθέρωση φαρμάκων καθώς οι ιδιότητές τους μπορούν να τροποποιηθούν προσαρμόζοντας τις λειτουργικές ομάδες των πλαισίων και ρυθμίζοντας με ακρίβεια το μέγεθος των πόρων. [73] Η οικογένεια MIL, η οποία μπορεί να ληφθεί από κέντρα τρισθενούς μετάλλου και γεφυρωμένα καρβοξυλικά, είναι μια πολλά υποσχόμενη τάξη MOF στην παροχή φαρμάκου καθώς παρουσιάζουν μεγάλα μεγέθη

πόρων και σχετικά υψηλές ειδικές επιφάνειες (3100-5900 $m^2/g$) . Τα MIL-100 και MIL-101 που έχουν μια καλά καθορισμένη δομή και πορώδες, έχουν διερευνηθεί για την παράδοση της ιβουπροφαϊνης. Μερικοί υπολογισμοί κβαντομηχανικής πραγματοποιήθηκαν για να εξεταστεί η αλληλεπίδραση της ιβουπροφαίνης με το Fe-MIL-53. [74]

Διαπιστώθηκε ισχυρή ενεργότητα δέσμευσης, συγκρίσιμη με εκείνη που αναφέρθηκε για αλληλεπίδραση ιβουπροφαίνης-ζεολίθου, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ του καρβοξυλικού οξυγόνου της ιβουπροφαίνης και υδροξυλομάδας του Fe-MIL-53. [74] Έχουν διεξαχθεί επίσης υπολογιστικές μελέτες σχετικά με την ενεργειακή και δυναμική του ibuprofen σε MIL-101 και UMCM-1. [75]

Έχουν παρασκευαστεί αρκετά MOF που έχουν υδρόφιλους πόρους ικανούς να φέρουν είτε θετικά είτε αρνητικά φορτία, χρήσιμα για την ενθυλάκωση φαρμάκων που έχουν αντίθετο φορτίο σε σχέση με τα MOF. [76] Τα MOFs μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως υλικά ικανά να ενσωματώνουν βιομόρια και βιοσυμβατά μεταλλικά κατιόντα. Μπορούν στην πραγματικότητα να ενσωματώνουν βιομόρια ως συνδέτες ή βιοενεργά μέταλλα ως κόμβους στο πλαίσιο που είναι χρήσιμο για εφαρμογές απεικόνισης. [77]

Τα νανοσωματίδια του $Zr_6O_4OH_4(C_8H_3O_4\text{-}N_3)_6$(UiO-66-$N_3$) λειτουργούν ομοιοπολικά με ολιγονουκλεοτίδιο, ενώ η δομή του MOF διατηρείται. Η κολλοειδής σταθερότητα και οι δυνατότητες κυτταρικής μορφομετατροπής του ενεργοποιημένου MOF ερευνήθησαν, με μεγάλες διαφορές σε σχέση με τα μη ενεργοποιημένα νανοσωματίδια MOF. [78]

Το μέγεθος των MOF είναι πολύ σημαντικό για την εφαρμογή τους ως «οχήματα» χορήγησης φαρμάκων. Εντούτοις, η χρήση των MOF είναι μερικές φορές δύσκολη, καθώς δεν είναι κατάλληλα για συστηματική κυκλοφορία: μη τοξικά MOF με βάση το σίδηρο (III) που χαρακτηρίζονται από κατασκευασμένους πυρήνες και επιφάνειες απέδειξαν την

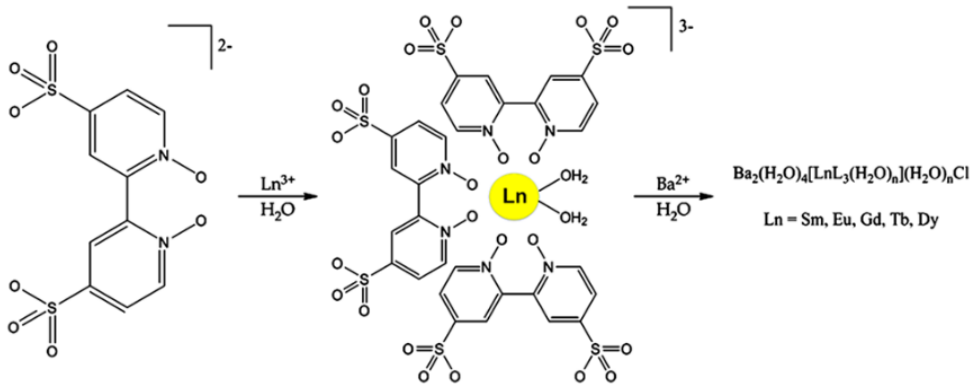
αποτελεσματικότητά τους ως νανομεταφορείς για την παράδοση αντικαρκινικών και ρετροϊικών φαρμάκων όπως η δοξορουβικίνη, η αζιδοθυμιδίνη και βουσουλφάνη. [79]

Έχει αξιολογηθεί και η αντιβακτηριακή δράση των πολυμερών συντονισμού αργύρου (I) με βάση 4,4'-διπυραζολύλιο ενσωματωμένα σε δίσκους πολυαιθυλενίου. Η πλήρης μείωση τριών βακτηριακών στελεχών επετεύχθη σε 24 ώρες, ενώ η μείωση του Staphylococcus aureus έφθασε το 90% σε μόλις 2 ώρες. [80] Η εξωτερική επιφάνεια των πορωδών νανο-MOFs μπορεί να ενεργοποιηθεί με επικάλυψη μορίων κυκλοδεξτρίνης που φέρουν ομάδες σύμπλεξης σιδήρου όπως φωσφορικά στην επιφάνεια νανο-MOF. Έχει παρατηρηθεί ότι η επικάλυψη δεν επηρεάζει το πορώδες, την απορρόφηση και την ικανότητα απελευθέρωσης του περιεχομένου των πόρων του MOF. Για το λόγο αυτό, η επικάλυψη έχει ενεργοποιηθεί επίσης με διαφορετικές ομάδες για να αλληλεπιδράσει με συγκεκριμένους υποδοχείς ή με αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης για να ξεφύγει από το ανοσοποιητικό σύστημα. [81] Τα MOF μπορούν να συναρμολογηθούν και σε μικροκάψουλες χρησιμοποιώντας κυτταρικά τοιχώματα από φυσικά βιοϋλικά ως μη τοξικά υποστρώματα. Οι πολύ σταθερές μικροκάψουλες MOF/Κυτταρικού τοιχώματος μπορούν να ευνοήσουν την σταθερή απελευθέρωση των μορίων με μικρό μέγεθος. [82]

## *Φωτάυγεια*

Τα MOFs που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές φωταύγειας, γενικά βασίζονται σε ενεργά στοιχεία που εκπέμπουν φως, όπως για παράδειγμα το ευρώπιο (Eu) και το τέρβιο (Tb) ή σε διεργασίες που διεγείρονται από ένα οργανικό χρωμοφόρο που είναι υπεύθυνο τόσο για τη διέγερση, όσο και για την εκπομπή. Η φωταύγεια στα MOFs μπορεί να συντονιστεί μέσω υποκαταστάσεων μετάλλων και οργανικών υποκαταστατών. [83]

Το MOF $[Ln_2Cl_6(bpy)_3].2bpy$ έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αποτελεσματική ρύθμιση του χρώματος των εκπομπών. Αυτό το υλικό είναι ενδιαφέρον, καθώς η φωταύγεια διατηρείται επίσης κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης του MOF για μικροπορώδη υλικά. Επίσης, διαφορετικές λανθανίδες μπορούν να ενσωματωθούν σε frameworks όπως $[Ba_2(H_2O)_4[L_nL_3(H_2O)_2](H_2O)_\eta OI)$ ∞ (L = 4,4'- δισουλφο-2,2'διπυριδίνη- N,(Σχήμα 10) και το πορώδες των MOFs μπορεί να ρυθμιστεί με αλλαγή του ιόντος λανθανίδης, διατηρώντας τις ιδιότητες φωταύγειας. [84]




Σχήμα 10 Δομική προσέγγιση για τα μικροπορώδη Ln στερεά. [84]

Από την άλλη πλευρά, έχουν παρασκευαστεί αρκετά MOF που περιέχουν διαφορετικά χρωμοφόρα όπως το trans-4,4'-στιλβεν-δικαρβοξυλικό οξύ, το οποίο έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνει την ακαμψία του μετά το συντονισμό, αποδίδοντας μια αύξηση στο χρόνο ζωής των εκπομπών. Είναι επίσης δυνατή η συναρμολόγηση των φθοριζόντων προσδεμάτων πεντυπτικένιο-βάσης με ιόντα Cu(II) προς το σχηματισμό 3D πορωδών MOF, ικανά όχι μόνο να απορροφούν επιλεκτικά $CO_2$, $CH_4$ και $N_2$ αλλά και να ανιχνεύουν και νιτροαρωματικές ενώσεις.[85]

## *Αισθητήρες (Sensing)*

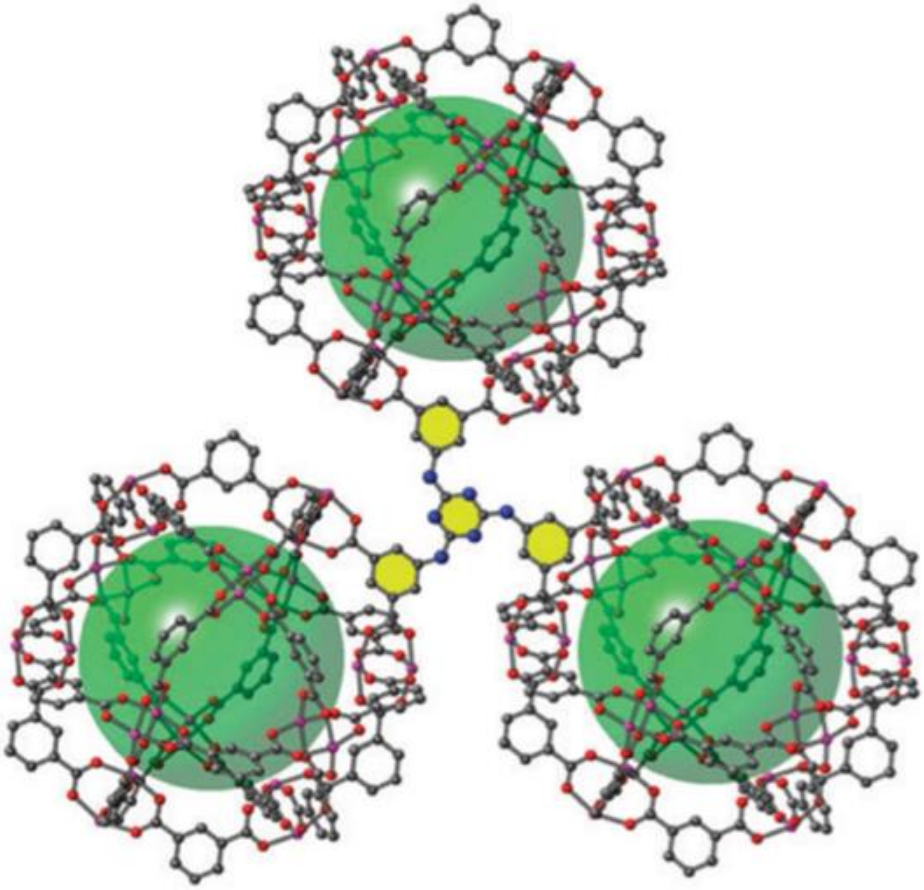
Τα φωταυγή MOFs είναι πιθανά υλικά για την ανάπτυξη διαφορετικών τύπων αισθητήρων με βάση τις συντονισμένες ιδιότητες φωταύγειας τους. [86]

Τα φωταυγή MOF μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αισθητήριες εφαρμογές (sensing), λόγω της ικανότητάς τους να συλλαμβάνουν μόρια αναλυόμενης ουσίας. Χρησιμοποιούνται, για παράδειγμα, στην ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων: $Zn_2$(tpce) (tpce ≡ τετράκις (4-καρβοξυφαινύλ) αιθυλένιο), με έκθεση σε αρκετούς αναλύτες ($NH_3$, $Et_3N$, $N_2$, en (≡ αιθυλενδιαμίνη) σε θερμοκρασία δωματίου μετατοπίζοντας το μέγιστο των εκπομπών σε διάφορες εκτάσεις. [87,88]

Ένας αριθμός φωταυγών MOF που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ανίχνευση θερμοκρασίας έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία. Το MOF $Zn_3$(TDPAT)-$(H_2O)_3$ (TDPAT ≡ 2,4,6-τρις (3,5-δικαρβοξυφαινυλαμινο) -1,3,5-τριαζίνη) (Σχήμα 11) εμφανίζει φωταύγεια μέσω του συνδέτη περίπου στα 435 nm, ενώ όταν διεγείρεται στα 370 nm. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η θέση της κορυφής εκπομπής παραμένει αμετάβλητη, ενώ η ένταση αυξάνεται λόγω των περιορισμών ψύξης των θερμικά ενεργοποιημένων ενδομοριακών περιστροφών και της μη ραδιενεργού αποσύνθεσης. [87,88]

Τέλος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αισθητήρες MOF για την ανίχνευση υψηλών εκρηκτικών. Ο φθορισμός του $Zn_2(bpdc)_2$(bpee).2DMF (bpdc ≡ 4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικός εστέρας · 1,2-δις (4-πυριδυλο), όταν εκτέθηκε στους ατμούς της 2,4-δινιτροτολουόλης (DNT), ενός παραπροϊόντος του 2,4,6-τρινιτροτολουόλιο (TNT)), σβήστηκε έντονα, περισσότερο από 80% μέσα σε 10 δευτερόλεπτα. [89]

Επίσης, έχει μελετηθεί το $Eu_2(bdc)_3(H2O)_2 \cdot (H_2O)_2$ ($H_2bdc \equiv$ 1,4-βενζολοδικαρβοξυλικό οξύ) για την ανίχνευση DNT και TNT σε αιθανόλη. Τα φωταυγή MOF έχουν βρει εφαρμογή και ως βιοαισθητήρες. Σε MOFs όπως το MOF-5 μπορούν να ενσωματωθούν αντισώματα αντι-λευκωματίνης ορού βοοειδών και να χρησιμοποιηθούν για την ειδική ανίχνευση της αλβουμίνης.[90]



Σχήμα 11 Η δομή του Zn-TDPAT (Zn μωβ, C γκρι, κόκκινο O, μπλε N). [88]

## *Μεμβράνες (Membranes)*

Τα MOF μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές εφαρμογές ως μεμβράνες διαχωρισμού. Έχουν δημοσιευθεί αρκετές μελέτες πάνω σε μεμβράνες για διαχωρισμό αερίων. Αρκετές μεμβράνες MOF έχουν παρασκευαστεί για να μελετήσουν τη διαπερατότητα του $H_2$. [91]

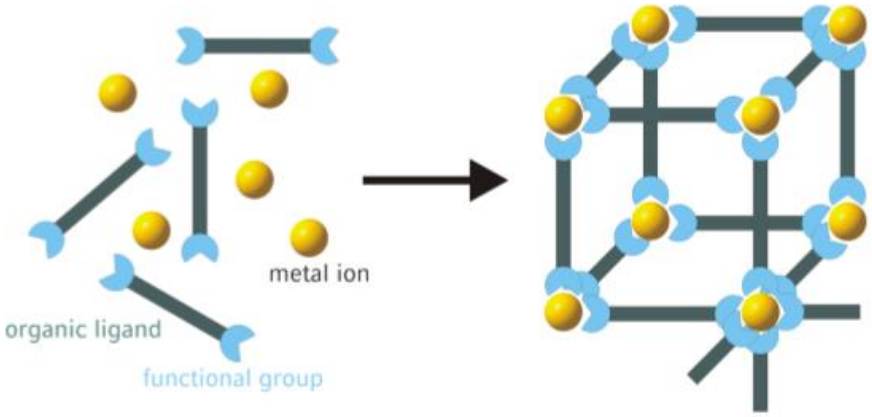
Οι μεμβράνες ZIF-8, για παράδειγμα, είναι ικανές να διαχωρίσουν το $H_2$ από μεγαλύτερα μόρια.[92] Το $CO_3(HCOO)_6$ έχει κανάλια ζεύξης 1D κατάλληλα για διαχωρισμό $CO_2$ από $CH_4$. Στην πραγματικότητα οι μικροπορώδεις μεμβράνες $Co_3(HCOO)_6$ που στηρίζονται σε υαλοβάμβακα έδειξαν υψηλή ροή διαπερατότητας και σημαντική επιλεκτικότητα για $CO_2$ σε σχέση με $CH_4$. [93]

Ο διαχωρισμός ολεφίνης/παραφίνης είναι επίσης ένα αναδυόμενο ζήτημα. Έχει διερευνηθεί, ακόμη, ο διαχωρισμός του προπυλενίου/προπανίου σε υψηλής ποιότητας μεμβράνες ZIF-8 σε υποστρώματα α-$AI_2O_3$ και διαπιστώθηκε ότι οι διαπερατότητες $C_3H_8$ και $C_3H_6$ μειώθηκαν με αύξηση της πίεσης. Οι μεμβράνες με βάση το MOF-5 δείχνουν επιλεκτική διαπέραση για το $CO_2$ έναντι $H_2$ και $N_2$. Έχει αναφερθεί ότι η αυξανόμενη πίεση τροφοδοσίας αποδίδει μια απότομη αύξηση του παράγοντα διαχωρισμού. [94]

# Σύνθεση των MOFs

Κατά κύριο λόγο, τα MOFs παράγονται μέσα σε διάλυμα υπό συνθήκες θέρμανσης. Τυπικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το νερό, η αιθανόλη, η μεθανόλη, το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), αλλά και μίγματα διαλύτών, ενώ οι θερμοκρασίες σύνθεσης κυμαίνονται από θερμοκρασία δωματίου (25 °C) έως και 250 °C. [95,96,97]

Στο Σχήμα 12 απεικονίζεται η μορφή MOF σε μια διαδικασία αυτο-συναρμολόγησης, μέσω δημιουργίας συμπλόκων, των οργανικών υποκαταστατών με μεταλλικά κέντρα. [57]



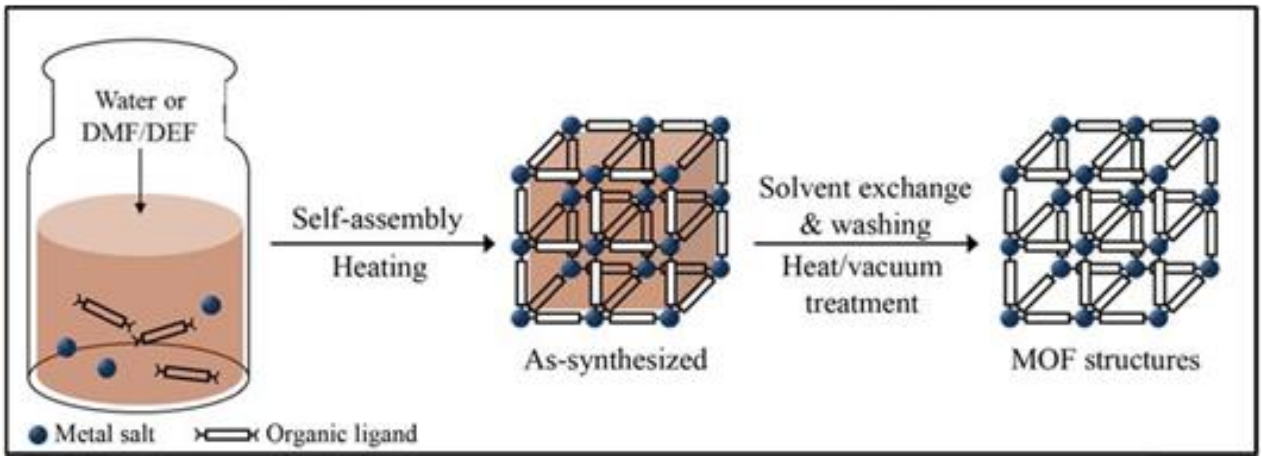

Σχήμα 12 Γενική απεικόνιση δομής MOF: οι οργανικοί υποκαταστάτες με τουλάχιστον δύο λειτουργικές ομάδες συντονίζονται με μεταλλικά ιόντα και προκύπτει ένα τρισδιάστατο πλέγμα.[57]

Στη συνέχεια θα αναλυθούν οι σημαντικότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των MOFs, οι οποίες περιλαμβάνουν τη συμβατική (Conventional synthesis), τη σύνθεση με μικροκύματα (Microwave assisted synthesis), την ηλεκτροχημική (Electrochemical synthesis), τη μηχανοχημική (Mechanochemical synthesis), τη σύνθεση με υπερήχους (Ultrasound assisted synthesis), τη σύνθεση μέσω ιονικών υγρών (Ionic Liquids), τη Microfluidic synthesis και τη (Dry-gel conversion). [98]

## *Συμβατική Σύνθεση*

Ο όρος «συμβατική σύνθεση» (conventional synthesis), εφαρμόζεται συνήθως για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με συμβατικη ηλεκτρική θέρμανση χωρίς παράλληλες αντιδράσεις, σε κλειστά δοχεία υπό αυτογενή πίεση πάνω ή κάτω από το σημείο ζέσεως του διαλύτη (Εικόνα 1).[99]

Η παραδοσιακή σύνθεση μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: solvothermal και non-solvothermal. Ο όρος solvothermal υποδηλώνει τη χρήση οποιουδήποτε διαλύτη και είναι γενικότερος από τον χρησιμοποιούμενο υδροθερμικό όρο όπου ο διαλύτης είναι νερό. Η non-solvothermal σύνθεση εμφανίζεται κάτω από το σημείο ζέσεως του διαλύτη σε ανοικτές φιάλες σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ η solvothermal σύνθεση διεξάγεται σε θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη ή πάνω από αυτό το σημείο ζέσεως σε ειδικά κλειστούς χημικούς αντιδραστήρες υπό υψηλή πίεση που προκαλείται από ατμούς διαλύτη ή παράγεται από αντλία.[99]




Εικόνα 1 Αναπαράσταση συμβατικής σύνθεσης MOF. [98]

Η μη σολβοθερμική σύνθεση δεν απαιτεί πολύπλοκο εξοπλισμό, μπορεί να επιτευχθεί τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και κατά τη θέρμανση. Ένα κοινό σχήμα τέτοιας σύνθεσης συνεπάγεται την επιλογή του άλατος (πηγή μετάλλου), του οργανικού συνδέτη και του διαλύτη, καθώς επίσης και την ρύθμιση του pH και της θερμοκρασίας για την παροχή της μέγιστης απόδοσης του MOF στόχου. Για να σχηματιστεί ένα ίζημα, οι συγκεντρώσεις του αντιδραστηρίου θα πρέπει να επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνονται οι συνθήκες πυρήνωσης. Αυτό συνήθως προωθείται με την αύξηση της θερμοκρασίας και την εξάτμιση του διαλύτη. Επιπλέον, η βαθμίδωση συγκέντρωσης μπορεί να δημιουργηθεί με βραδεία ψύξη του διαλύματος, με επίστρωση διαλύτη ή βραδεία διάχυση ενός από τα αντιδραστήρια. [100]

Μέσω της μεθόδου αυτής μπορούμε να παράξουμε απλούς μοριακούς ή ιοντικούς κρυστάλλους, καθώς έχουμε τη δυνατότητα να μεταβάλλουμε της συνθήκες της αντίδρασης, όπως το ρυθμό πυρήνωσης και ανάπτυξης των κρυστάλλων. Προκειμένου να αναπτυχθούν οι κρύσταλλοι, η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων θα πρέπει να προσαρμοστεί κατά τέτοιο τρόπο που να υπερβαίνει την κρίσιμη συγκέντρωση πυρήνωσης. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με αυξομείωση της θερμοκρασίας ή με εξάτμιση του διαλύτη. [101]

Μόλις σχηματιστούν σωματίδια που υπερβαίνουν την κρίσιμη ακτίνα, λαμβάνει χώρα κρυσταλλική ανάπτυξη. Συχνά, μεγάλοι κρύσταλλοι, κατάλληλοι για προσδιορισμό της δομής τους, αποκτούνται μέσω συμβατικών μεθόδων σύνθεσης. Αρκετά σημαντικά MOFs έχουν ληφθεί απλώς αναμιγνύοντας τα αντιδραστήρια σε θερμοκρασία δωματίου, όπως το MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1, ZIF-8 και άλλα. [102,103]

Οι μεταβολές της θερμοκρασίας, έχουν έντονες επιδράσεις στο σχηματισμό του τελικού προϊόντος και συχνά παρατηρούνται περισσότερο συμπυκνωμένες, ή πυκνές δομές σε υψηλότερες θερμοκρασίες. [104]

Η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης είναι επίσης απαραίτητη σε μερικά συστήματα για την επίτευξη κατάλληλης κρυσταλλικότητας και ταχύτερων ρυθμών αντίδρασης. Ωστόσο, μπορεί να έχει μεγάλη επίπτωση στη μορφολογία των κρυστάλλων, ενώ οι παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης μπορούν ακόμη και να οδηγήσουν στην αποικοδόμηση του MOF. [105]

Η solvothermal σύνθεση παρέχει υψηλότερες αποδόσεις και καλύτερη κρυσταλλικότητα του προϊόντος. Λόγω της αυξημένης πίεσης, ο διαλύτης μπορεί να θερμανθεί πάνω από το σημείο ζέσεως του (σε πίεση 1 atm), πράγμα που αυξάνει τη διαλυτότητα των αλάτων που εμπλέκονται στην αντίδραση και προάγει τις αντιδράσεις. Επιπλέον, αργή κρυστάλλωση από ένα διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό κανονικών μεγάλων κρυστάλλων με υψηλή εσωτερική ειδική επιφάνεια. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων αυτής της διαδικασίας είναι η δυνατότητα ολικού ελέγχου των συνθηκών σύνθεσης για μεγάλο χρονικό διάστημα, η οποία επιτρέπει την ανάπτυξη αναπαραγώγιμων πρωτοκόλλων. Ωστόσο, η solvothermal σύνθεση απαιτεί ειδικό εξοπλισμό (αυτόκλειστα ή σφραγισμένα δοχεία που μπορούν να αντέξουν αυξημένη πίεση). Επιπλέον, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η διάρκεια της διαδικασίας. [106]

## *Μικροκύματα*

Τα μικροκύματα (MW) είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με συχνότητες μεταξύ 300 MHz και 300 GHz. Από τις δύο συνιστώσες της ακτινοβολίας - ηλεκτρικής και μαγνητικής, μόνο η πρώτη έχει συνήθως επίδραση στη σύνθεση των ενώσεων. [107]

Η μέγιστη ενέργεια MW (0,037 kcal/mol) είναι ανεπαρκής για τη διάσπαση χημικών δεσμών σε κοινές οργανικές ενώσεις. Η ενέργεια από τα μικροκύματα δρα σε μια ουσία οδηγώντας σε θέρμανση, με δύο τρόπους: δράση στα πολικά μόρια και στα ελεύθερα ιόντα. Και στις δύο περιπτώσεις, τα πολικά μόρια και τα ιόντα προσπαθούν να ευθυγραμμιστούν με το

εναλλασσόμενο πεδίο. Σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα και επομένως η θέρμανση συμβαίνει λόγω τριβής. Στην περίπτωση πολικών μορίων, για παράδειγμα, νερού, η αντίσταση προκαλείται από την παρουσία δεσμών υδρογόνου που εμποδίζουν τα δίπολα να ευθυγραμμίζονται εύκολα με το μεταβλητό πεδίο. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα αυτής της θέρμανσης (διπολική ροπή ενός πολικού μορίου, δυνατότητα ελεύθερης περιστροφής κ.λπ.). Για παράδειγμα, η σύγκριση των επιπτώσεων της ακτινοβολίας MW στο νερό σε διαφορετικές φυσικές καταστάσεις δείχνει ότι το ισχυρότερο αποτέλεσμα παρατηρείται στην υγρή κατάσταση. [107]

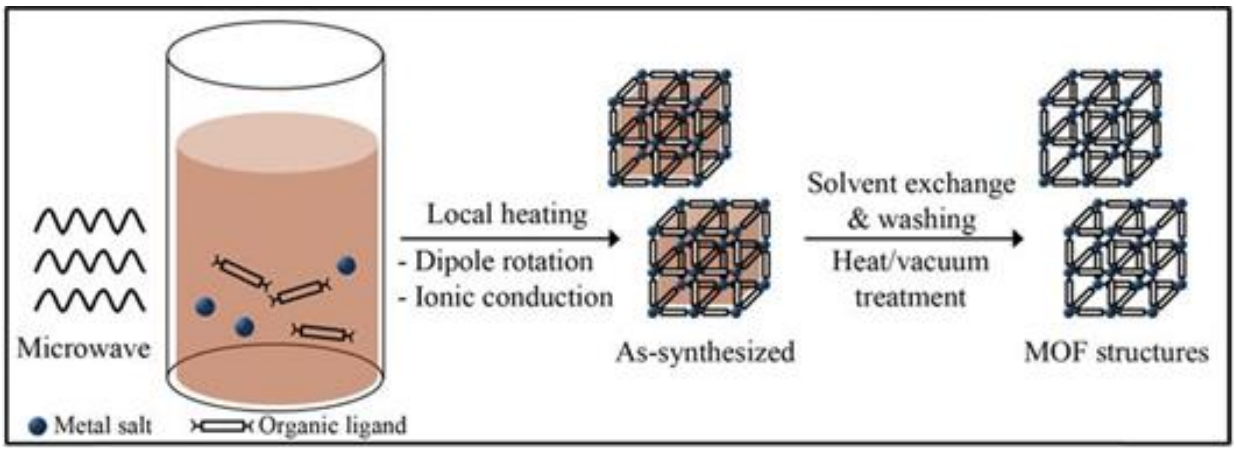
Σε ό,τι αφορα τον ατμό, η επίδραση της ακτινοβολίας MW είναι ασθενής λόγω της απουσίας δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού (και συνεπώς της έλλειψης θέρμανσης λόγω αντίστασης) και της χαμηλής συγκέντρωσής τους. Στα στερεά, η ακτινοβολία MW είναι αναποτελεσματική αφού ο επαναπροσανατολισμός των μορίων που είναι σταθερά συνδεδεμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα του πάγου είναι αδύνατος. [107]

Πολλά πειράματα έχουν δείξει ότι η επεξεργασία μικροκυμάτων συμβάλλει ουσιαστικά στη μείωση της διάρκειας της σύνθεσης. Ωστόσο, η παρατηρούμενη αύξηση των ρυθμών αντίδρασης δεν μπορεί να εξηγηθεί μόνο με ταχεία θέρμανση. Η ακτινοβολία MW δεν αλλάζει την ενέργεια ενεργοποίησης (η οποία είναι μια σταθερά για κάθε αντίδραση), αλλά παρέχει ενέργεια για να ξεπεραστεί ο φραγμός ενεργειακής ενεργοποίησης. Ως αποτέλεσμα, η αντίδραση ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρόνο από ό, τι στο παραδοσιακά θερμαινόμενο σύστημα. [108]

Οι τεχνικές σύνθεσης με μικροκύματα έχουν εφαρμοστεί ευρέως για την ταχεία παραγωγή νανοπορικών υλικών υπό υδροθερμικές συνθήκες. [109]

Εκτός από ταχεία κρυστάλλωση, τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής περιλαμβάνουν εκλεκτικότητα φάσης [110], τη στενή διαίρεση μεγέθους των σωματιδίων [111] και τον εύκολο μορφολογικό έλεγχο. [112]

Κατά τη σύνθεση με μικροκύματα, ένα μίγμα υποστρώματος σε έναν κατάλληλο διαλύτη, μεταφέρεται σε δοχείο Teflon, σφραγίζεται, τοποθετείται στη μονάδα μικροκυμάτων και θερμένεται για τον κατάλληλο χρόνο, στη ρυθμιζόμενη θερμοκρασία. Η προσέγγιση των μικροκυμάτων, όπου ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο συνδέεται με τη μόνιμη διπολική ροπή των μορίων στο μέσο της σύνθεσης και προκαλεί μοριακές περιστροφές (Εικόνα 2), έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία θέρμανση της υγρής φάσης. [113,114]




Εικόνα 2 Αναπαράσταση σύνθεσης MOF με μικροκύματα. [98]

Η πρώτη αναφερθείσα σύνθεση MOF με μικροκύματα ήταν το Cr-MIL-100. [115] Η ένωση συντέθηκε σε 4 ώρες στους 220 $^{o}$C με απόδοση 44%, η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτή της συμβατικής υδροθερμικής σύνθεσης (220 $^{o}$C και 4 ημέρες). Η μέθοδος επεκτάθηκε και στη σύνθεση του Cr-MIL-101 στους 210 $^{o}$C σε λιγότερο από 60 λεπτά και αναφέρθηκαν παρόμοιες φυσικοχημικές και υφαντικές ιδιότητες σε σύγκριση με το πρότυπο υλικό που συντέθηκε χρησιμοποιώντας την συμβατική μέθοδο ηλεκτρικής θέρμανσης. [116]

Το MOF-5 συντέθηκε επίσης με την εφαρμογή ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Η αύξηση στο χρόνο ακτινοβολίας μικροκυμάτων, το επίπεδο ισχύος και η συγκέντρωση των υποστρωμάτων πέρα από τις βέλτιστες συνθήκες οδήγησαν σε μείωση του χρόνου σύνθεσης σε βάρος της ποιότητας των κρυστάλλων. [117]

Η θέρμανση με υποβοήθηση μικροκυμάτων βρέθηκε να είναι η μέθοδος επιλογής για την ταχεία σύνθεση κρυστάλλων HKUST-1 στην περιοχή των 10-20 μm σε υψηλές αποδόσεις (~ 90%) εντός 1 ώρας. [118]

Τα Fe-MIL-53 [119], Fe-MIL-101-$NH_2$ [120], IRMOF-3 ($H_2BDC$-$NH_2$) [121], και ZIF-8 (HMeIm) [122] συντέθηκαν, επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας συνθετικές μεθόδους με μικροκύματα.

## *Σύνθεση με Υπερήχους*

Ως υπέρηχος (Ultrasound, US) ορίζεται ένα ηχητικό κύμα με συχνότητα άνω των 16 kHz και με σύνηθες άνω όριο τα 5 MHz για αέρια, ή τα 500 MHz για υγρά και στερεά. Η εφαρμογή υπερήχων στις φυσικές και βιολογικές επιστήμες μπορεί να χωριστεί σε 2 κύριες ομάδες: (i) χαμηλής συχνότητας ή ισχύρό υπέρηχο (20-100 kHz) και (ii) υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικό υπέρηχο (2-10 MHz). Η χρήση υπερήχων έχει βρεί πολλές εφαρμογές στις χημικές και μεταποιητικές βιομηχανίες όπου χρησιμοποιείται για να βελτιώσει συνθετικές και καταλυτικές διεργασίες και να δημιουργήσει νέα προϊόντα. Αυτή η ερευνητική περιοχή έχει τιτλοφορηθεί ώς ηχοχημεία και αφορά κυρίως σε αντιδράσεις που εμπλέκουν ένα ρευστό που οδηγεί σε αυξημένους ρυθμούς αντίδρασης, αποδόσεις προϊόντων και διάβρωση επιφανειών. [123]

Η επίδραση του υπερήχου στα υγρά και κολλοειδή συστήματα προκαλείται κυρίως από το φαινόμενο της σπηλαίωσης. Αυτό είναι ένα φαινόμενο σχηματισμού ατμών και απελευθέρωσης αέρα που προκαλείται από μια μείωση της πίεσης σε ένα υγρό καθώς το ακουστικό κύμα υψηλής

έντασης διαδίδεται μέσω αυτού. Θεωρητικά, ένα υγρό αρχίζει να βράζει όταν η πίεση σε ορισμένες περιοχές της ροής μειώνεται στην κορεσμένη τάση ατμών. Ωστόσο, στην πραγματικότητα, η μείωση της πίεσης οδηγεί στην απελευθέρωση διαλυμένου αέρα από το υγρό και σχηματισμό κενών αερίων, κοιλοτήτων. Η πίεση στις κοιλότητες είναι υψηλότερη από την κορεσμένη τάση ατμών. Έτσι, η κοιλότητα αρχίζει να σχηματίζεται από έναν πυρήνα, αυξάνεται σε ένα πεπερασμένο μέγεθος και, στη συνέχεια, καταρρέει. Η όλη διαδικασία διαρκεί μόνο μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου. Οι πυρήνες σχηματισμού κοιλοτήτων είναι μικροσκοπικές φυσαλίδες. Αυτά σχηματίζονται σε μικροσκοπικές ρωγμές στις επιφάνειες του αγγείου και (ή) στις διεπαφές των αιωρούμενων σωματιδίων. Όταν οι φυσαλίδες καταρρεύσουν, παρατηρείται μια ελαφριά λάμψη που προκαλείται από τη θέρμανση του αερίου σε μια φυσαλίδα που προκαλείται από υψηλή πίεση. Έτσι, η κατάρρευση της φυσαλίδας οδηγεί σε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας και των διαφορών υψηλής πίεσης στο υγρό που περιβάλλει τη φούσκα.[123]

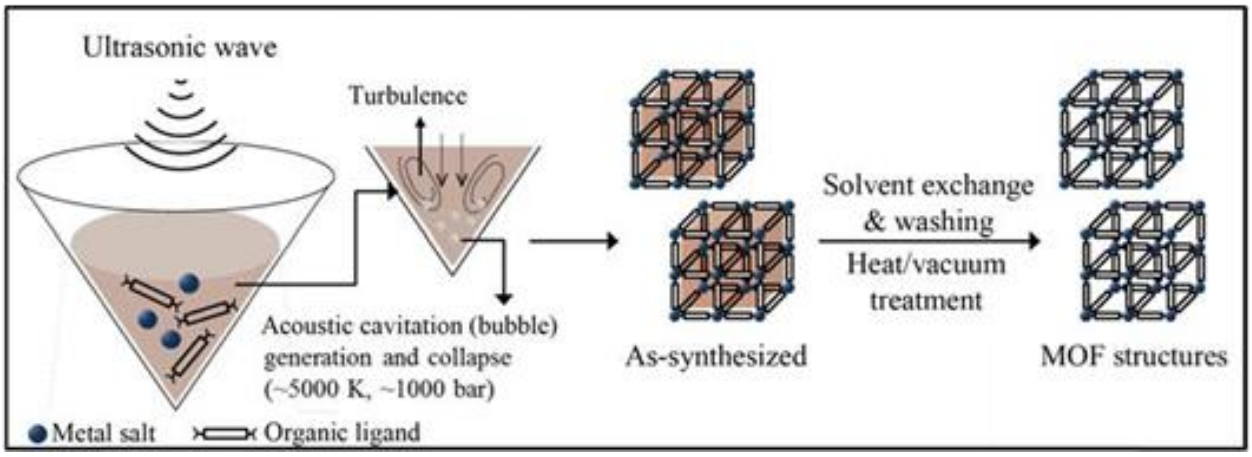
Όπως εφαρμόζεται στις χημικές διεργασίες, η χρήση υπερηχητικών κυμάτων και ιδιαίτερα η σπηλαίωση έχει αρκετά σημαντικά αποτελέσματα. Πρώτα απ 'όλα, οι συντονισμένες φυσαλίδες δρουν ως αναδευτήρας, αυξάνοντας την περιοχή της επαφής μεταξύ των αντιδραστηρίων. Επιπλέον, οι διαφορές θερμικής πρόσκρουσης και πίεσης οδηγούν στην αποσύνθεση των συσσωματωμάτων σωματιδίων, γεγονός που αυξάνει επίσης την περιοχή επαφής. [123]

Εντούτοις, η υπερήχηση μπορεί επίσης να οδηγήσει σε πιο σοβαρές αλλαγές, για παράδειγμα, στην απομάκρυνση των κελυφών προσρόφησης και διαλυτοποίησης από την επιφάνεια των υλικών, στη ρήξη των δεσμών στις αλυσίδες του πολυμερούς, στον σχηματισμό επιφανειακών θέσεων με μη αντισταθμισμένους φυσικούς και χημικούς δεσμούς. τέτοιες θέσεις είναι σε θέση να αλληλεπιδρούν ενεργά με μόρια χημικών ενώσεων. [123]

Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι πτητικοί διαλύτες είναι συνήθως ανεπαρκείς για αυτή τη μέθοδο σύνθεσης, δεδομένου ότι η υψηλή πίεση ατμών διαλύτη μέσα στις φυσαλίδες μετριάζει τα αποτελέσματα που συνοδεύουν τη φθορά φυσαλίδων. [106]

Οι μέθοδοι σύνθεσης με υπερήχους μέσω ομοιογενούς και επιταχυνόμενης πυρήνωσης μπορούν να επιτύχουν τη μείωση του χρόνου κρυστάλλωσης και να επιτύχουν σημαντικά μικρότερα σωματίδια από αυτά της συμβατικής solvo-thermal σύνθεσης. [96] Όπως φαίνεται στην (Εικόνα 3), ένα μίγμα διαλύματος υποστρώματος για μια δεδομένη δομή MOF εισάγεται σε έναν αντιδραστήρα Pyrex τύπου κέρατος, τοποθετημένο σε μία ράβδο ηχοβολέα με ρυθμιζόμενη ισχύ εξόδου χωρίς εξωτερική ψύξη. Ο σχηματισμός και η κατάρρευση φυσαλίδων που σχηματίζονται στο διάλυμα μετά την υπερήχηση, που ονομάζεται ακουστική σπηλαίωση, παράγει πολύ υψηλές τοπικές θερμοκρασίες (~ 5.000 K) και πιέσεις (~ 1.000 bar) [99] και οδηγεί σε εξαιρετικά γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης (> $10^{10}$ K/s) παράγοντας λεπτούς κρυστάλλους. [100]

Για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε υπερήχηση για τη σύνθεση του MOF $Zn_3(BTC)_2$ το 2008, όπου οξικός ψευδάργυρος και $H_3BTC$ αναμίχθηκαν σε 20% αιθανόλη και υποβλήθηκαν σε υπερήχους μέχρι 90 λεπτά. [124]




Εικόνα 3 Αναπαράσταση της συνθετικής μεθόδου για παραγωγή MOFs με υπερήχους. [98]

## *Μηχανοχημική Σύνθεση*

Η μηχανικοχημική σύνθεση αφορά τις αντιδράσεις μεταξύ στερεών που αρχίζουν συνήθως μόνο με μηχανική ενέργεια, για παράδειγμα, με άλεση σε μύλους σφαιρών. Αυτή η προσέγγιση έχει γίνει ιδιαίτερα δημοφιλής δεδομένου ότι επιτρέπει τη διεξαγωγή αντιδράσεων γρήγορα και σε υψηλή απόδοση χωρίς διαλύτη ή με μικρή ποσότητα. [100]

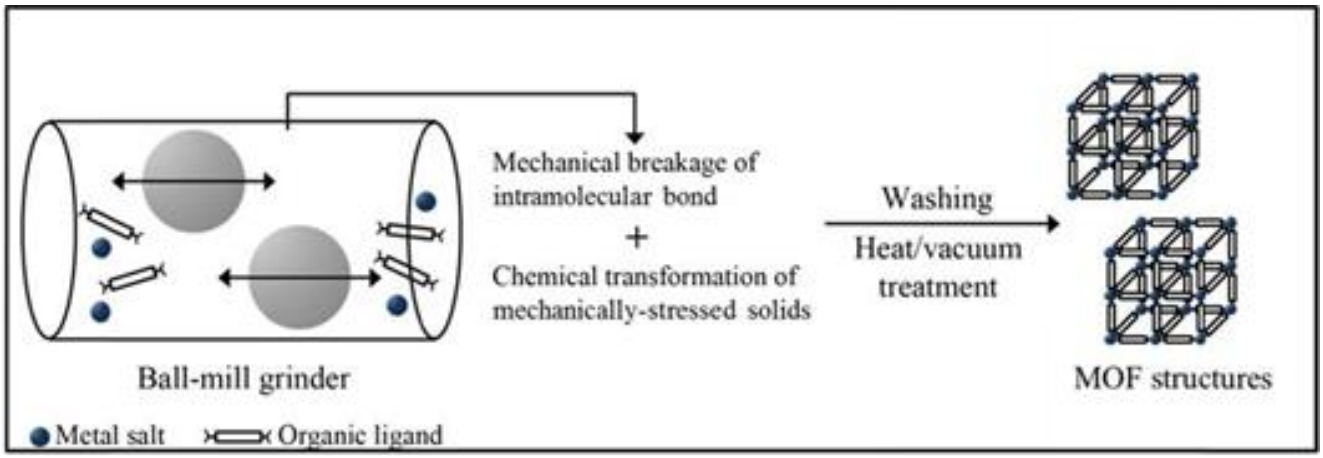
Η μηχανική θραύση των ενδομοριακών δεσμών ακολουθούμενη από χημικό μετασχηματισμό της δομής, λαμβάνει χώρα στη μηχανοχημική σύνθεση των MOFs (Εικόνα 4). Η πρώτη σύνθεση MOF με μηχανοχημική αντίδραση πραγματοποιήθηκε το 2006. [125]

Οι μηχανοχημικές αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς διαλύτη, πράγμα ιδιαίτερα επωφελές, εφόσον μπορούμε να αποφύγουμε τους οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι σε πολλές περιπτώσεις είναι τοξικοί. [126] Ποσοτικές αποδόσεις μικρών σωματιδίων MOF μπορούν να ληφθούν συνήθως από 10 έως 60 λεπτά.

Τα μεταλλικά οξείδια βρέθηκαν να προτιμώνται σε σχέση με τα άλατα μετάλλων ως πρώτη ύλη, ώστε το νερό να είναι το μόνο παραπροϊόν. [127]

Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων διαλυτών σε liquid-assisted grinding (LAG), μπορεί να οδηγήσει σε επιτάχυνση των μηχανοχημικών αντιδράσεων λόγω αύξησης της κινητικότητας των αντιδραστηρίων σε μοριακό επίπεδο. [98]

Το υγρό μπορεί να λειτουργήσει και ως παράγοντας καθοδήγησης της δομής. Πιο πρόσφατα, αναφέρθηκε ότι η επέκταση της μεθόδου σε ion-and liquid assisted grinding (ILAG) ήταν εξαιρετικά αποτελεσματική στην επιλεκτική κατασκευή MOF με παράλληλες στρώσεις. Ωστόσο, η μηχανοχημική σύνθεση, περιορίζεται μόνο σε συγκεκριμένους τύπους MOF και είναι δύσκολο να λάβουμε μεγάλη ποσότητα προϊόντος μέσω αυτής της οδού. [128]



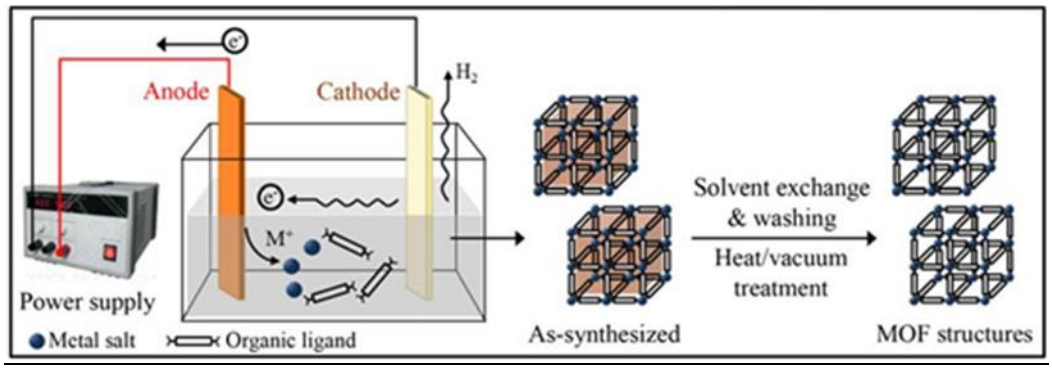

Εικόνα 4 Αναπαράσταση της μηχανοχιμικής μεθόδου στη σύνθεση MOFs. [98]

## *Ηλεκτροχημική Σύνθεση*

Η βασική ιδέα της ηλεκτροχημικής σύνθεσης MOF είναι ότι τα μεταλλικά ιόντα δεν εισάγονται από ένα διάλυμα του αντίστοιχου άλατος ή από το σχηματισμό αυτών των ιόντων κατά την διάρκεια της αντίδρασης ενός μετάλλου με ένα οξύ, αλλά ως αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα, μεταλλικά ιόντα παρέχονται στο μείγμα αντίδρασης που περιέχει διαλυμένα μόρια συνδέτη και έναν ηλεκτρολύτη διαμέσου της διάλυσης της ανόδου. Αυτό καθιστά δυνατή την αποφυγή του σχηματισμού ανιόντων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και την έναρξη μιας συνεχούς διαδικασίας, η οποία είναι απαραίτητη για την παραγωγή σχετικά μεγάλων ποσοτήτων MOF. [129]

Η απόθεση μετάλλου στην κάθοδο αποφεύγεται με τη χρήση πρωτικών διαλυτών, αλλά στη διαδικασία παράγεται $H_2$ (Εικόνα 5) [129]

Η σύνθεση MOF ηλεκτροχημικά πραγμτοποιήθηκε για πρώτη φορά το 2005 από τους ερευνητές της BASF για το HKUST-1. [130]




Εικόνα 5 Αναπαράσταση της ηλεκτροχημικής σύνθεσης MOFs. [98]

Η ηλεκτροχημική σύνθεση των MOFs, φένεται να έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως (1) ταχύτερη σύνθεση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την συμβατική σύνθεση, (2) δεν χρειάζονται μεταλλικά άλατα και επομένως διαχωρισμός ανιόντων όπως $NO_3$- ή $Cl^-$ από τη σύνθεση (3) virtual total utilization of the linker can be achieved in combination with high Faraday efficiencies. [131]

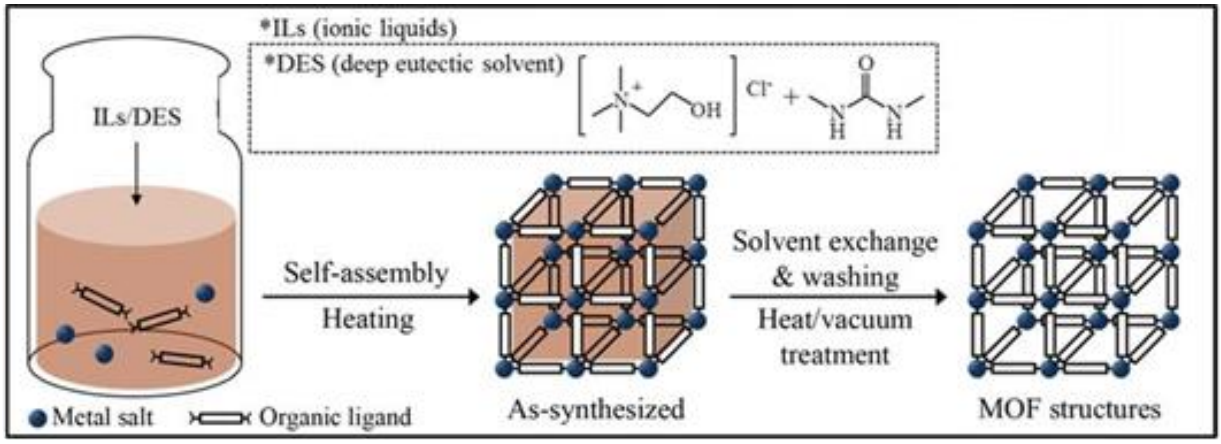
## *Σύνθεση με Ιοντικά Υγρά*

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, τα MOF συνήθως συντίθενται σε οργανικούς διαλύτες ή σε νερό, αλλά έχουν επίσης παρασκευαστεί πρόσφατα σε ιοντικά υγρά (Ionic Liquids), (Εικόνα 6).[132]

Τα ΙΥ προσελκύουν την προσοχή ως διαλύτη χημικής σύνθεσης, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, όπως η ουσιαστικά μηδενική πίεση ατμών, οι εξαιρετικές ιδιότητες διαλυτοποίησης, η εύκολη ανακυκλωσιμότητα και η υψηλή θερμική σταθερότητα. [133]

Η πλειονότητα των αναφορών που ασχολούνται με τη σύνθεση των MOFs, έχουν εστιάσει σε ΙΥ προερχόμενα από 1-αλκυλο-3-μεθυλιμιδαζολιο. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (DES), μείγματα δύο ή περισσοτέρων ενώσεων που έχουν σημεία τήξης χαμηλότερα από αυτά ενός εκ των συστατικών τους, παρουσιάζουν ιδιότητες διαλύτη πολύ παρόμοιες με αυτές των Ils και έχουν χρησιμοποιηθεί για σύνθεση MOF. [134]

Έχουν πλεονεκτήματα έναντι άλλων τύπων ΙΥ όπως η ευκολία παρασκευής ως καθαρές φάσεις από τα εύκολα διαθέσιμα συστατικά, οι χαμηλές τιμές και η σχετική μη αντιδραστικότητα έναντι της ατμοσφαιρικής υγρασίας. Πολύ πρόσφατα, το HKUST-1 παρασκευάστηκε με υπερήχους χρησιμοποιώντας χλωρίδιο χολίνης/ διμεθυλουρία DES ως διαλύτη. [135]
Εξετάστηκαν οι επιδράσεις διαφόρων παραμέτρων σύνθεσης στη διαδικασία κρυσταλλοποίησης του HKUST-1 και οι ιδιότητες του δείγματος συγκρίθηκαν με εκείνες του HKUST-1 που παρασκευάστηκε μέσω μιας συμβατικής ιονοθερμικής οδού σε φούρνο. [13]



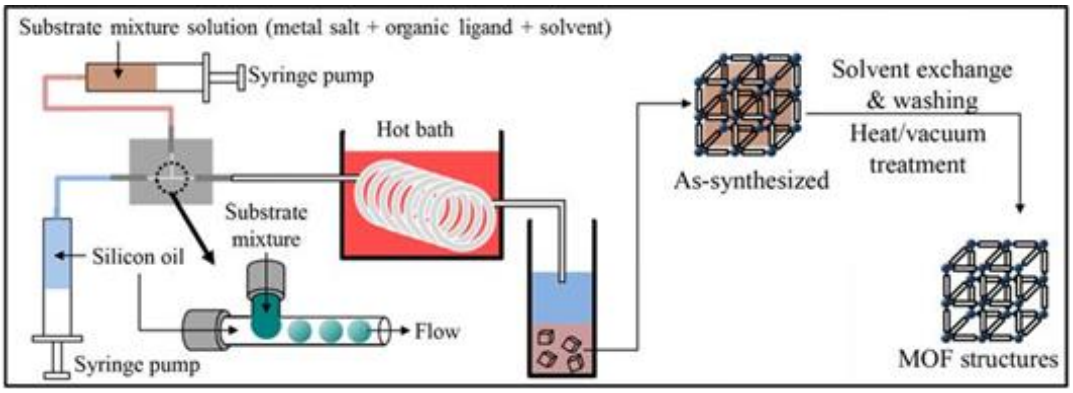

Εικόνα 6 Αναπαράσταση της σύνθεσης MOF μέσω ιονικών υγρών. [98]

## *Μικρορευστά*

Η ανάπτυξη συνεχών, ταχύτερων και πιο βιώσιμων διαδικασιών για τη σύνθεση των MOFs είναι επιθυμητή ώστε να ικανοποιηθούν οι εμπορικές και βιομηχανικές και προς αυτή την κατεύθυνση μπορούμε να εξετάσουμε τη σύνθεση με τη βοήθεια μικρορευστών (Εικόνα 7).[136]

Πρόσφατα, η παρασκευή του HKUST-1 διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας μια μικρορευστοειδή συσκευή. [137]

Αρχικά, παρασκευάστηκαν δύο είδη μιγμάτων υποστρώματος, η υδατοδιαλυτή φάση παρασκευάσθηκε με προσθήκη $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ και πολυβινυλακόλης σε νερό (τα σωματίδια CuO που σχηματίστηκαν απομακρύνθηκαν με φυγοκέντρηση μετά από ανάδευση 30 λεπτών) σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ το διάλυμα οργανικού προσδέματος παρασκευάστηκε με διάλυση $H_3BTC$ σε 1-οκτανόλη και θερμάνθηκε στους 60 $^oC$. Τα δύο μη αναμίξιμα υγρά τροφοδοτήθηκαν με αντλίες σύριγγας σε μία διασταύρωση T, όπου έλαβε χώρα ο σχηματισμός σταγονιδίων υδατικού διαλύματος στη συνεχή οργανική φάση. Το κέλυφος της κάψουλας HKUST-1 σχηματίστηκε στη διασύνδεση υγρού-υγρού ενώ αυτά τα σταγονίδια κινούνται μέσω σωληνώσεων υδρόφοβου πολυτετραφθοροαιθυλενίου, πριν τη συλλογή τους σε αιθανόλη. Η υπόλοιπη 1-οκτανόλη απομακρύνθηκε με επαναλαμβανόμενη ανταλλαγή του υπερκείμενου με φρέσκια αιθανόλη. Τα προκύπτοντα τοιχώματα της κάψουλας HKUST-1 είχαν πάχος περίπου 4 mm και είχαν εξωτερική μακροπορώδη δομή, αλλά το εσωτερικό στρώμα του κελύφους εξακολουθούσε να αποτελείται από πυκνά κρυσταλλιτικούς περιέκτες. [137]




Εικόνα 7 Αναπαράσταση της σύνθεσης MOF με μικρορευστό. [98]

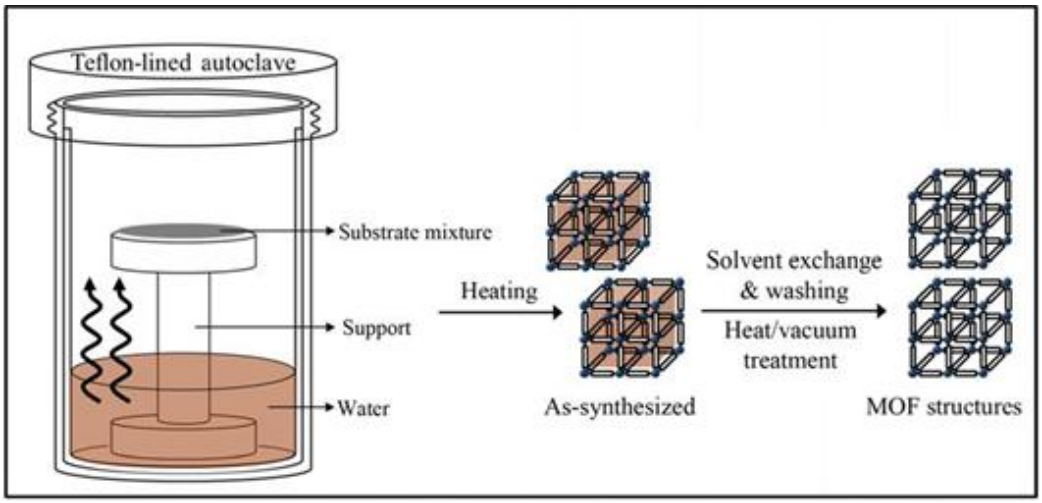
## *Dry-gel Conversion MOF Synthesis*

Η μέθοδος σύνθεσης ξηρού gel (DGC) έχει εφαρμοστεί ευρέως στην παρασκευή ζεολίθων και ζεολιθικών μεμβρανών στις οποίες μετασχηματίζεται ξηρό άμορφο αργιλοπυριτικό gel σε κρυσταλλικό ζεόλιθο κατά την επαφή με τους ατμούς νερού και πτητικών αμινών. [138]

Η μέθοδος DGC μπορεί να ταξινομηθεί περαιτέρω σε δύο χωριστές μεθόδους: (i) τη μέθοδο μεταφοράς της φάσης ατμού (VPT), στην οποία ξηρό gel κρυσταλλώνεται μέσα σε ατμό νερού και πτητικής αμίνης και (ii) στη μέθοδο κρυσταλλώσεως με υποβοήθηση ατμού (SAC), στην οποία κρυσταλλώνεται στον ατμό ένα ξηρό gel που περιέχει μια μη-πτητική αμίνη. [139]

Πλεονεκτήματα της μεθόδου DGC αποτελούν η ελαχιστοποίηση της απόρριψης αποβλήτων, η μείωση του όγκου αντίδρασης και η πλήρη μετατροπή του πηκτώματος σε ομοιόμορφους κρυσταλλικούς ζεόλιθους με υψηλή απόδοση. Πρόσφατα, τα ZIF-8 [140] και Fe-MIL-100 [141] παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο σύνθεσης DGC ως μια περιβαλλοντικά καλοήθη οδό (Εικόνα 8).

Ο ατμός νερού διεισδύει στην επιφάνεια των ευτηκτικών μιγμάτων του υποστρώματος και τα συμπυκνωμένα σύνθετα αναδιατάσσονται δυναμικά σε ZIF-8 μετά από αντίδραση στους 120 $^{o}$C για 24 ώρες. Το Fe-MIL-100 ελήφθη γρήγορα χρησιμοποιώντας μεταλλικό σίδηρο (FeO) και $H_3BTC$ από τη μέθοδο DGC στους 165 $^{o}$C για 4 ημέρες χωρίς προσθήκη οξέος και άλατος. [140,141]




Εικόνα 8 Αναπαράσταση της σύνθεσης MOF με dry-gel conversion. [98]

# Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

## *Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)*

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη διαφόρων παραμέτρων της κρυσταλλικότητας ενός υλικού, όπως οι πλεγματικές σταθερές, ο προσανατολισμός μονοκρυστάλλων, ο επιθυμητός προσανατολισμός πολυκρυστάλλων, οι ατέλειες κτλ. [142]

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της κρυσταλλικότητας αποτελείται από μια πηγή ακτίνων Χ, με ακτινοβολία η οποία συνήθως προέρχεται από μια λυχνία Cu ή Mo, έναν δειγματοφορέα και έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων Χ είναι μέσω επιτάχυνσης ηλεκτρονίων από δυναμικό τάξης μεγέθους των δεκάδων χιλιάδων βολτ και πρόσπτωσή τους σε στόχο, ο οποίος αποτελείται από μεταλλικό υλικό σχετικά μεγάλου ατομικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο στόχο χάνουν σταδιακά την ενέργειά τους, εφόσον υφίστανται επιβράδυνση από τα άτομα του υλικού του στόχου. Η ενέργεια που αποδίδουν στα άτομα του στόχου είναι αρκετή για να διεγείρει και ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση αυτών των στοιβάδων με ηλεκτρόνια από υψηλότερη στάθμη και έτσι παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες Χ. [142]

Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιλαμβάνει την κονιοποίηση του δείγματος με στόχο τον προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών του δείγματος προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι διασφαλίζεται η ανάκλαση κατά Bragg της δέσμης από μεγάλο αριθμό μικροκρυσταλλιτών. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ειδικούς υποδοχείς (δειγματοφορέα) από μη κρυσταλλικό υλικό (ώστε να μην επηρεάζει τη μέτρηση) μέσα σε έναν ειδικό θάλαμο. Η δέσμη των ακτίνων που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται, δίνοντας το

τελικό φάσμα (pattern) περίθλασης, το οποίο αποτυπώνεται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Από τα φάσματα περίθλασης, εξάγεται η κρυσταλλική μορφή του στερεού υλικού. Όσο πιο οξείες είναι οι κορυφές, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση, τόσο μεγαλύτεροι είναι και οι κρύσταλλοι του υλικού. [142]

Η απαραίτητη συνθήκη για την εμφάνιση του φαινομένου της περίθλασης εκφράστηκε από τον Bragg και η μαθηματική έκφραση αυτής δίνεται από την παρακάτω σχέση, γνωστή και ως νόμος του Bragg:

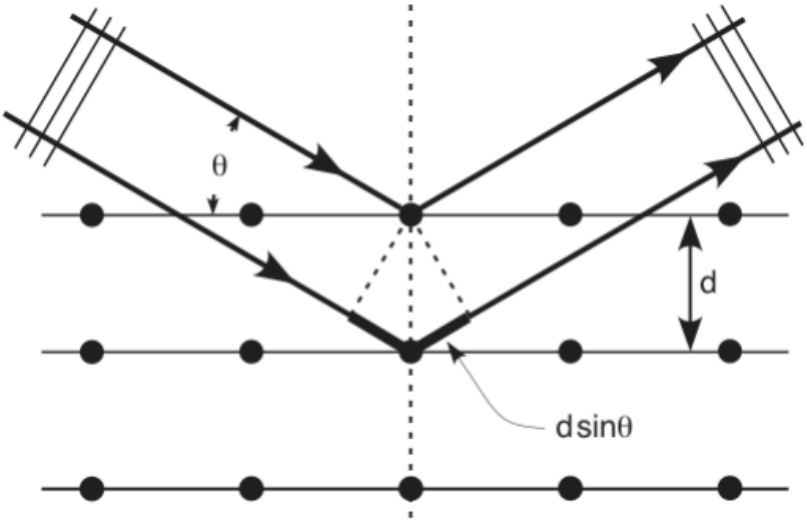
$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (1)$$

όπου **n** είναι ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, **λ** το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, **d** η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και **θ** η γωνία πρόσπτωσης.

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών, στις διάφορες κρυσταλλικές μορφές μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης Scherrer:

$$l = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \qquad (2)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της διαμέτρου των σωματιδίων μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης. [142]

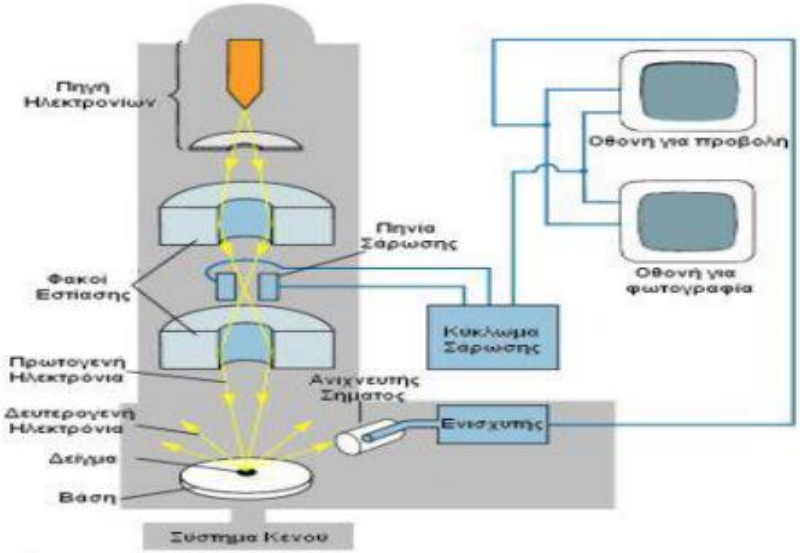



Σχήμα 13 Σχηματική απεικόνιση διάθλασης ακτίνων Χ. [142]

## *Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)*

Η αρχή λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM = Scanning Electron Microscopy) στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας.Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Επομένως χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής των στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης. [142]

Οι βασικές διατάξεις που απαρτίζουν το μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα ανίχνευσης και τέλος το σύστημα κενού, όπως φένεται στο Σχήμα 14. [142]




Σχήμα 14 Απεικόνιση διάταξης SEM. [142]

## *Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)*

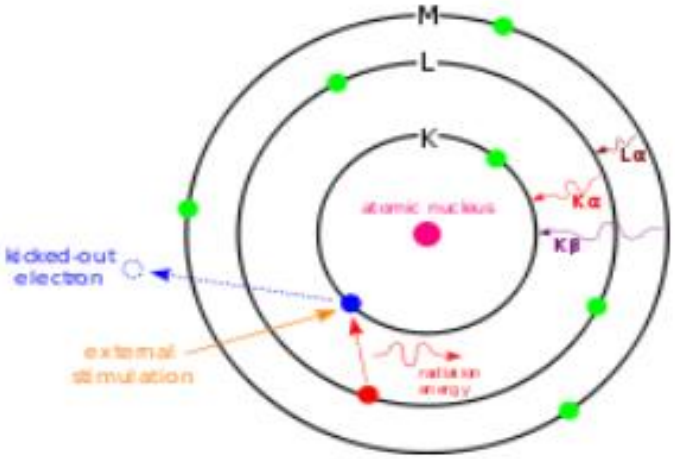
Η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση ή το χημικό χαρακτηρισμό ενός δείγματος. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας πηγής διέγερσης ακτίνων Χ και του προς ανάλυση δείγματος. [142]

Η θεμελιώδης αρχή αυτής της μεθόδου στηρίζεται στο ότι κάθε στοιχείο έχει μοναδική ατομική δομή επιτρέποντας έτσι στο φάσμα εκπομπής ακτίνων Χ να λαμβάνετε μοναδικό σύνολο κορυφών. Για τη διέγερση της εκπομπής των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ από ένα δείγμα, μία δέσμη υψηλής ενέργειας φορτισμένων σωματιδίων, όπως ηλεκτρόνια ή πρωτόνια, ή μία δέσμη ακτίνων Χ εστιάζεται στο προς μελέτη δείγμα. [142]

Σε κατάσταση ηρεμίας, ένα άτομο εντός του δείγματος έχει μη διεγερμένα ηλεκτρόνια σε διακριτά επίπεδα ενέργειας.

Η προσπίπτουσα δέσμη είναι ικανή να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο να απομακρυνθεί και να αφήσει ένα κενό στο σημείο όπου βρισκόταν. Τότε, ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερης στοιβάδας μετατοπίζεται και καλύπτει το κενό και η διαφορά της ενέργειας, ανάμεσα στην υψηλότερης ενέργειας στοιβάδα και στη κατώτερης, απελευθερώνεται με τη μορφή ακτίνων Χ. [142]

Ο αριθμός και η ενέργεια των ακτίνων Χ που εκπέμπονται από ένα δείγμα μπορούν να μετρηθούν από ένα φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς. Καθώς, η ενέργεια των ακτίνων Χ είναι χαρακτηριστική της διαφοράς ενέργειας των δύο στοιβάδων και της ατομικής δομής του στοιχείου από το οποίο εκπέμπεται, καταγράφεται η στοιχειακή σύνθεση του δείγματος. [142]

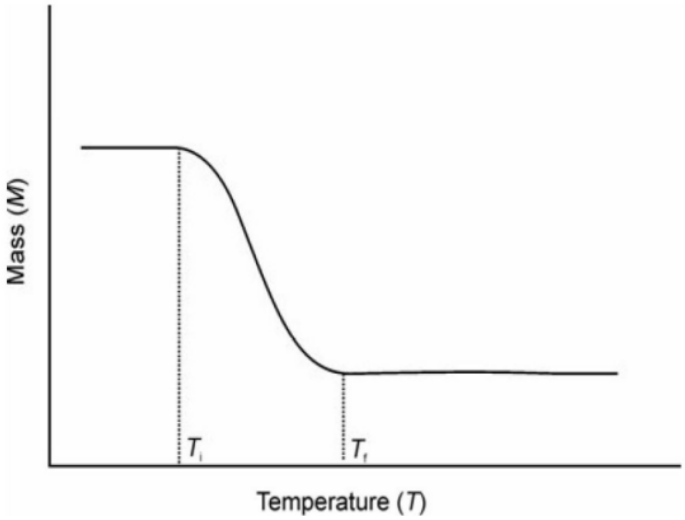



Σχήμα 15 Απεικόνιση της βασικής αρχής της EDX. [142]

## *Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA)*

Η θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) βασίζεται στην μέτρηση της μείωσης της μάζας του υλικού σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Στην θερμοβαρυτική ανάλυση αποκτάται ένα συνεχές γράφημα της αλλαγής της μάζας κατά την θερμοκρασία όταν το υλικό θερμαίνεται με έναν ενιαίο συντελεστή ή διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Ένα διάγραμμα αλλαγής της μάζας με την θερμοκρασία αναφέρεται σαν μια θερμοβαρυτική καμπύλη (TG curve), με άξονες τη θερμοκρασία T(x) και τη μάζα(y) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 16. Μερικές φορές μπορεί να σχεδιάσουμε τον χρόνο (t) αντί της θερμοκρασίας (T). Η θερμοβαρυτική καμπύλη βοηθάει στην αποκάλυψη της καθαρότητας των αναλυτικών δειγμάτων και στον καθορισμό του τρόπου μετατροπής τους σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασίας. [143]




Σχήμα 16 Απεικόνιση ποσοστιαίας μείωσης μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας. [143]

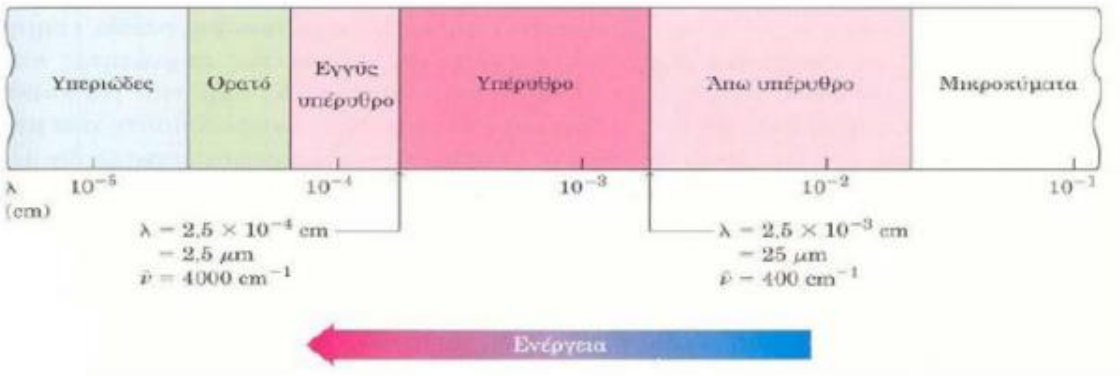
Στην θερμοβαρυτική ανάλυση, ο όρος ‘‘θερμοκρασία αποσύνθεσης’’ είναι ένας πλήρες εσφαλμένος χαρακτηρισμός. Σε μία θερμοβαρυτική καμπύλη του μονού σταδίου αποσύνθεσης υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, η αρχική Ti και η τελική θερμοκρασία Tf όπως φαίνεται στο Σχήμα 16.

Η αρχική θερμοκρασία καθορίζεται σαν την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ανιχνευτεί από την θερμική εξισορρόπηση η πρώτη αλλαγή της μάζας σε ειδικές περιπτώσεις και η τελική θερμοκρασία καθορίζεται σαν την θερμοκρασία στην οποία η αποσύνθεση του υλικού ολοκληρώνεται. Παρόλο που η αρχική θερμοκρασία δεν έχει θεμελιώδης σημασία, μπορεί να είναι ένα χρήσιμο χαρακτηριστικό της θερμοβαρυτικής καμπύλης και προτείνεται ο όρος «διαδικαστική θερμοκρασία αποσύνθεσης». Η διαφορά της τελικής θερμοκρασίας με την αρχική Tf-Ti ορίζεται σαν το διάστημα αντίδρασης. Σε μία δυναμική θερμοβαρυτική ανάλυση ένα δείγμα υπόκεινται σε συνεχείς αυξήσεις της θερμοκρασίας συνήθως γραμμικά με τον χρόνο ενώ στην ισοθερμική ή στατική θερμοβαρυτική ανάλυση το δείγμα διατηρείται σε μια σταθερή θερμοκρασία για μια χρονική περίοδο κατά την διάρκεια της οποίας παρατηρείται αλλαγή μάζας. [143]

## *Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transformation-Infrared Spectroscopy), (FT-IR)*

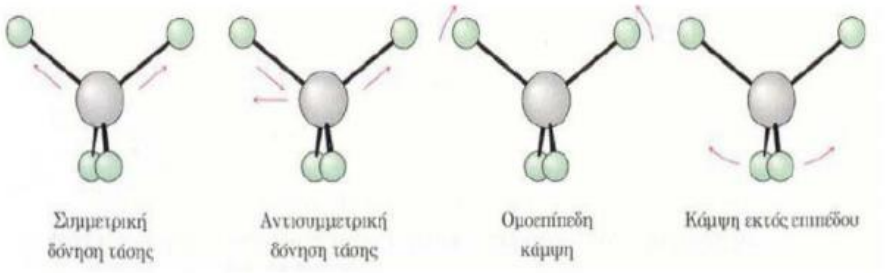
Η περιοχή υπερύθρου (IR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος καλύπτει την περιοχή αμέσως μετά το ορατό (7.8 × 10-5 cm), μέχρι τα 10-2 cm περίπου, αλλά μόνον η ενδιάμεση περιοχή, από τα 2.5 × 10-4 cm έως τα 2.5 × 10-3 cm, χρησιμοποιείται από τους οργανικούς χημικούς (Σχήμα 17). Τα μήκη κύματος εντός της περιοχής IR δίνονται συνήθως σε μικρόμετρα (1μm = 10- 4 cm), ενώ οι συχνότητες εκφράζονται σε κυματάριθμους (ν ~) μάλλον παρά σε hertz. [144]

Ο κυματάριθμος εκφράζεται σε μονάδες αντιστρόφων εκατοστόμετρων ($cm^{-1}$) και είναι απλώς το αντίστροφο του μήκους κύματος: ν ~ ($cm^{-1}$) = 1/ λ (cm) Έτσι, η χρήσιμη περιοχή του IR είναι από τα 4000 $cm^{-1}$ έως τα 400 $cm^{-1}$. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση E = (1.20 × $10^{-2}$ kJ/mol)/λ, είναι εφικτό να υπολογιστούν τα επίπεδα ενέργειας της ακτινοβολίας IR, που κυμαίνονται μεταξύ 48 kJ/mol και 4.8 kJ/mol (11.5 – 1.15 kcal/mol). [144]




Σχήμα 17 Απεικόνιση της υπέρυθρης περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. [144]

Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανεμημένη σε όλη τη δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις, Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 18. [144]




Σχήμα 18 Απεικόνιση επιτρεπτών μορφών δονήσεων και κάμψεων των ατόμων. [144]

Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο δεν μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, αλλά είναι κβαντισμένη. Δηλαδή, ένα μόριο μπορεί να επιμηκύνεται, να κάμπτεται ή να πάλλεται, σε συγκεκριμένες συχνότητες που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Αν και συνήθως γίνεται αναφορά στα μήκη δεσμών σαν να ήταν σταθερά, οι αριθμοί που αναφέρονται αποτελούν μέσους όρους. Στην πραγματικότητα, οι δεσμοί συνεχώς δονούνται και κάμπτονται, με συνέπεια το μήκος τους να αυξάνεται και να μειώνεται. Έτσι, ένας τυπικός δεσμός C-H, με μέσο μήκος 1.10 Å, στην πραγματικότητα πάλλεται με ορισμένη συχνότητα και διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται, σαν να συνέδεε τα δύο άτομα ένα ελατήριο. [144]

Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο δονητικών συχνοτήτων. Αυτός είναι και ο λόγος που ένα οργανικό μόριο απορροφά κάποια μήκη κύματος της ακτινοβολίας IR και άλλα όχι. Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Με άλλα λόγια, το "ελατήριο" που συνδέει τα δύο άτομα διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται λίγο περισσότερο. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μια προκαθορισμένη μοριακή κίνηση μπορούμε να διαπιστώσουμε τις κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα IR. Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορούμε να συμπεράνουμε τι είδους δεσμοί (λειτουργικές ομάδες) υπάρχουν στο μόριο. [144]

## *Χαρακτηρισμός ειδικής επιφάνειας - Προσρόφηση*

Η εφίζηση ή προσρόφηση είναι ιδιότητα που παρουσιάζουν κάποιες χημικές ουσίες να δεσμεύουν στην επιφάνειά τους κάποια άλλη ουσία. Προσρόφηση είναι η προσκόλληση ατόμων, ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού, ή διαλυμένου στερεού σε μία επιφάνεια. Η διεργασία αυτή δημιουργεί έναν υμένα του προσροφόμενου υλικού στην επιφάνεια του μέσου που προσροφά (ενεργή επιφάνεια) και διαφέρει από την απορρόφηση, στην οποία ένα υγρό διαπερνά ένα υγρό ή ένα στερεό ή διαλύεται σε αυτό. Η ουσία που προσροφάται λέγεται προσροφούμενη ουσία (adsorbate), ενώ η ουσία πάνω στην οποία αυτή προσροφάται ονομάζεται προσροφητικό μέσο (adsorbent). Ανάλογα με τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ της προσροφούμενης και του προσροφητικού διακρίνουμε κυρίως δύο τύπους προσρόφησης, 1) τη φυσική προσρόφηση και 2) τη χημειορρόφηση. [145] Στη φυσική προσρόφηση ή προσρόφηση van der Waals οι δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας πάνω στο προσροφητικό είναι μη ειδικές δυνάμεις διασποράς ή ασθενείς φυσικές αλληλεπιδράσεις. Η θερμότητα αντίδρασης που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής είναι μικρή και κυμαίνεται από 2.000-10.000 cal / mol, δηλαδή είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις θερμότητες υγροποίησης. [145]

Στη χημειορρόφηση, η συγκράτηση των μορίων της προσροφούμενης γίνεται με ειδικές δυνάμεις, όπως αυτές που εμφανίζονται κατά το σχηματισμό χημικού δεσμού. Η θερμότητα αντίδρασης είναι πολύ μεγαλύτερη, από 10.000 έως 100.000 cal / mol, είναι δηλαδή της τάξεως θερμοτήτων των χημικών αντιδράσεων. Η προσρόφηση είναι σχεδόν πάντα εξώθερμη διαδικασία. Η θερμότητα αντίδρασης ονομάζεται ενέργεια προσρόφησης, και μπορεί να μετρηθεί πχ. με απευθείας θερμιδομετρικές μετρήσεις. [145]

# Πειραματικό Μέρος

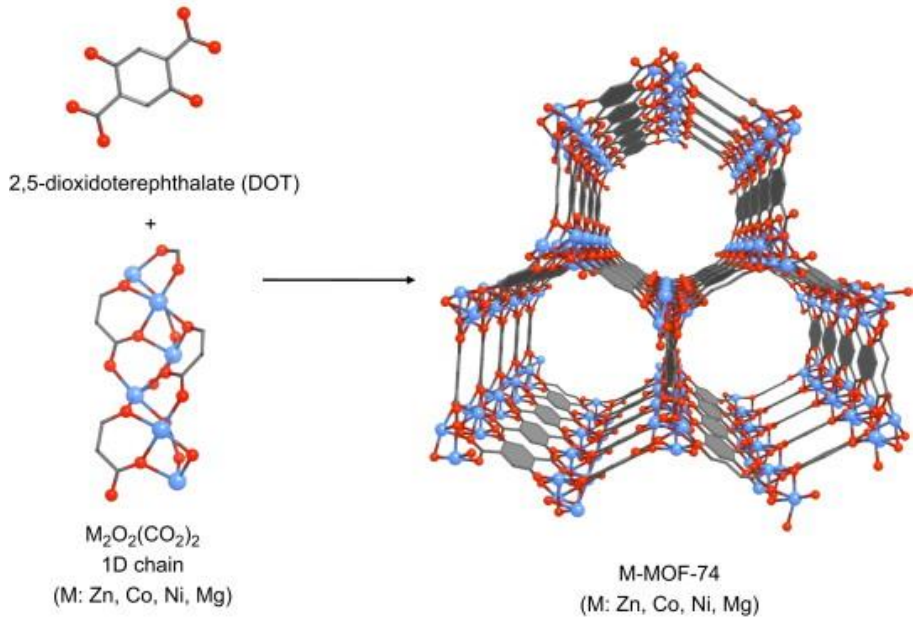
## Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός οργανικών – μεταλλικών υβριδικών υλικών (Metal Organic Frameworks, MOFs) με συγκεκριμένες ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, ασχοληθήκαμε κυρίως με τη σύνθεση του MOF-74 με νιτρικό κοβάλτιο (Co-MOF-74) μέσω υπερήχων, χωρίς εξωτερική ψύξη και με την προσπάθεια βελτιστοποίησης αυτής, διαφοροποιώντας, τακτικά, τη σύσταση των διαλυτών και τις συνθήκες της σύνθεσης (χρονική διάρκεια, ένταση ηχοβόλησης). Εν συνεχεία, χρησιμοποιήθηκε το Co-MOF-74, ως καταλύτης, για την κατάλυση του οξειδίου του στυρενίου, μέσω πειραματικών διεργασιών κυκλοπροσθήκης διοξειδίου του άθρακα σε αυτό, εφόσον είχε προηγηθεί ενεργοποίηση του MOF.

Αρχικά, αναλύθηκε η δομή και η χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων και κυρίως του MOF-74. Έπειτα, έλαβε χώρα η σύνθεση 12 υλικών, διαφοροποιώντας, όπως προειπώθηκε, τις συνθήκες, όπου και ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων για την εξακρίβωση του βαθμού επιτυχίας, μέσω αναλύσεων XRD και SEM. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν τα δείγματα σε αντλία κενού στους 200 $^{o}$C περίπου προς ενεργοποίηση και ακολούθησαν πειράματα κατάλυσης.

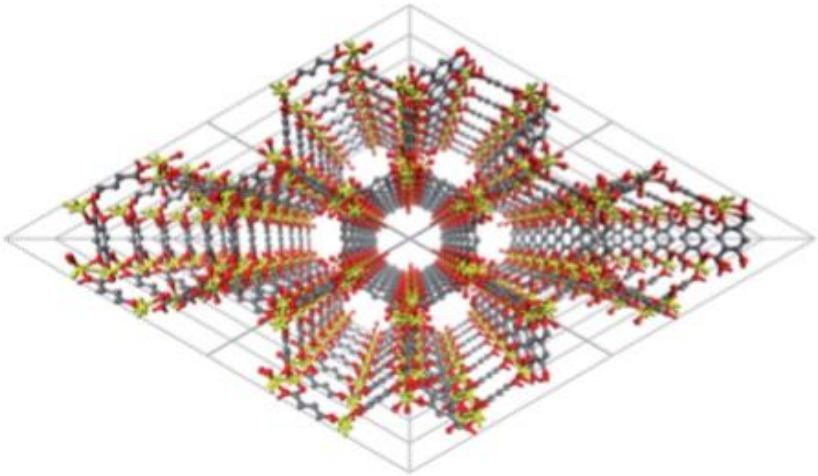
## *MOF-74*

Από το σύνολο των υπάρχοντων υλικών MOF, το MOF-74 παρουσιάζει το μοναδικό πλεονέκτημα των συντονισμένων ακόρεστων (ανοιχτών) μεταλλικών κέντρων που μπορούν να μεταβληθούν χωρίς να επηρεαστεί η υποκείμενη δομή πλαισίου (Σχήμα 19). Έτσι, είναι δυνατόν να ελεγχθούν οι επιδράσεις των μεταλλικών αυτών κέντρων στις ιδιότητες διαχωρισμού και απορρόφησης αερίων. Ειδικά, το MOF-74 έχει δείξει πως κατέχει ιδιαίτερα καλές δυνατότητες απορρόφησης $CO_2$ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. [146]




Σχήμα 19 Σύνθεση του MOF-74 [147]

Τα MOF-74 (ονομάζονται και CPO-27), αποτελούν μία οικογένεια ισομερών MOF υλικών με μοριακό τύπο $M_2(dhtp)(H_2O).8H_2O$, όπου M = Zn , Mg , Ni , Co , Mn , Ca και Sr , και dhtp = 2,5 – διυδρόξυ τερεφθαλικό οξύ. Σχηματίζουν συνήθως εξαγωγικά μονοδιάστατα κανάλια (πόρους) με διάμετρο μερίπου 1.1 nm, έχοντας ως κορυφές των εξαγώνων τα μεταλλικά στοιχεία, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω του οργανικού συνδέτη όπως φαίνεται στο Σχήμα 20. Κάθε μεταλλικό σύμπλεγμα μπορεί να συντονίζει 6 άτομα, συμπεριλαμβανομένων των 5 ατόμων οξυγόνου από το τερεφθαλικό και τη διυδρόξυ ομάδα του συνδέτη και μία κενή θέση πρόσδεσης που κατείχε αρχικά ένα μόριο διαλύτη ή νερού. [146,147]

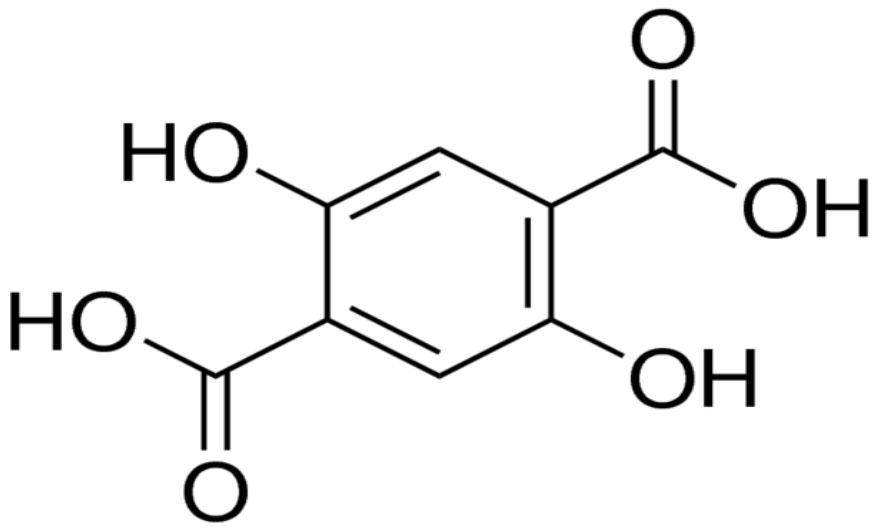


Σχήμα 20 Η δομή του MOF-74 [147]

Το συντονισμένα μόρια του διαλύτη ($H_2O$ ή DMF) μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με θερμική κατεργασία υπό κενό, καταλήγοντας σε μια ενεργοποιημένη σταθερή δομή πλαισίου με υψηλή συγκέντρωση συντονιστικών ακόρεστων μεταλλικών κατιόντων. Αυτά τα μη κορεσμένα μεταλλικά κέντρα (Unsatured metal sites, UMCs), επίσης γνωστά ως ενεργά μεταλλικά κέντρα, μπορούν να προσφέρουν επιπλέον θέσεις πρόσδεσης για φιλοξενούμενα μόρια αερίων.

## *2,5 – διυδρόξυ τερεφθαλικό οξυ*

Το 2,5- διυδρόξυ τερεφθαλικό οξύ [$(HO)_2C_6H_2$-1,4-$(CO_2H)_2$] (Σχήμα 21), είναι ένας οργανικός συνδέτης που φέρει δύο διαφορετικούς τύπους λειτουργικών ομάδων, οι οποίοι μπορούν να δράσουν ως σύνδεσμος στην κατασκευή πλαισίου (framework). Συγκεκριμένα φέρει δύο μονάδες καρβοξυλικού οξέος και δύο υδροξυλομάδες. Πορώδη και μη πορώδη πολυμερή συντονισμού, στα οποία είτε και οι δύο ομάδες έχουν αποπρωτονιωθεί και εμπλέκονται σε συντονισμό μετάλλων ή στις οποίες μόνο οι ομάδες καρβοξυλικού οξέως έχουν αποπρωτονιωθεί και ενεργούν ως σύνδεσμοι έχουν αναφερθεί με τα μέταλλα ψευδάργυρο, κοβάλτιο, νικέλιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο, χαλκό και σκάνδιο.




Σχήμα 21 2,5 – διυδρόξυ τερεφθαλικό οξύ

# Πειραματική Διαδικασία

## *Όργανα – Συσκευές*

Τα όργανα και οι συσκευές πάσης φύσεως που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια του πειραματικού σκέλους της συγκεκριμένης εργασίας, που έλαβε χώρα στο εργαστήριο Ανόργανων Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. αναφέρονται παρακάτω:

- Συσκευή υπερήχων (Sonicator) της Sonics & Materials INC, μοντέλο VCX 750 (Εικόνα 9)
- Κεφαλή (tip) συσκευής υπερήχων με διάμετρο d=13mm
- Συμβατικός (Conventional) φούρνος
- Ζυγός ακριβείας AS 220/C/2
- Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας
- Φυγόκεντρος Rotofix 32 A (Εικόνα 10)
- Ξηραντήρας
- Θερμοστοιχείο
- Πιπέτες μετρήσεως
- Σφαιρικές δίλαιμες φιάλες των 50 και 100 ml
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Ποτήρια ζέσεως
- Διαφόρων μεγεθών φιαλίδια για την αποθήκευση των παραγόμενων MOF

Εικόνα 9 Συσκευή ελέγχου παλμών και έντασης (αριστερά) και διάταξη ηχοβόλησης (δεξιά)

Εικόνα 10 Άποψη της φυγόκεντρου

## *Διαλύτες - Αναλώσιμα*

Στη συνέχεια αναφέρονται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του Co-MOF-74.

- Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) [$HCON(CH_3)_2$], 99.5 % από την εταιρία Chem-lab NV, για εργαστηριακή χρήση
- Αιθανόλη (EtOH) [$C_2H_6O$], υψηλής καθαρότητας
- Μεθανόλη (MeOH) [$CH_4O$], υψηλής καθαρότητας
- Απιονισμένο νερό (Deionized $H_2O$)

Παρακάτω αναφέρονται οι διαλύτες και τα αναλώσιμα που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία της κατάλυσης.

- Χλωροβενζόλιο (Chlorobenzene) υψηλής καθαρότητας ( > 98% ), με Mr = 112,56 της εταιρίας FLUKA
- Οξείδιο του στυρενίου (Styrene oxide) για σύνθεση, με πυκνότητα ρ = 1,05 kg/L, της εταιρίας MERCK
- Διοξείδιο του άνθρακα ($CO_2$)

## *Σύνθεση Co-MOF-74*

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των Co-MOF-74 ήταν η εξής: Αρχικά, ζυγίστηκαν στο ζυγό ακριβείας ποσότητες νιτρικού κοβαλτίου (II) (hexahydrate), $[Co(NO_3)_2.6H_2O]$ με μοριακό βάρος Mr = 291,03 (1,884 mmol) και 2,5 – διυδρόξυ τερεφθαλικού οξέως, $[(HO)_2C_6H_2\text{-}1,4\text{-}(CO_2H)_2]$ με μοριακό βάρος Mr = 198,13 (0,5694 mmol). Οι επιθυμητές ποσότητες, μετά τη ζύγιση μεταφέρθηκαν σε ποτήρι ζέσεως, στο οποίο προστέθηκαν, με τη βοήθεια σιφωνίου ή ογκομετρικού κυλίνδρου, οι διαλύτες διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), αιθανόλη και απιονισμένο νερό (Di $H_2O$) και το διάλυμα αφέθηκε σε μαγνητική ανάδευση για χρονικό διάστημα 5 – 10 min, μέχρι να παρατηρείται μακροσκοπικά μία φάση. Εν συνεχεία, μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη, συνήθως δίλαιμη ή τρίλαιμη, προκειμένου να είναι δυνατή η καταγραφή της θερμοκρασίας ανά πάσα στιγμή με το θερμοστοιχείο και τοποθετήθηκε στη διάταξη ηχοβόλησης, με ή χωρίς εξωτερική ψύξη, με το ηχόδιο βυθισμένο στο διάλυμα έτσι ώστε 1 εκατοστό της μύτης του, περίπου, να παραμένει μέσα στο υγρό. Μετά τη ρύθμιση της ισχύος (amplitude) της συσκευής, το διάλυμα ηχοβολήθηκε για χρονικά διαστήματα που κυμαίνονταν από 10 λεπτά έως και 2 ώρες.

Το διάλυμα πριν την ηχοβόληση συνήθως είχε ένα χαρακτηριστικό ανοιχτό χρώμα (π.χ. ροζ ή ανοιχτό μωβ), ενώ σε κάποιο χρόνο κατά τη διάρκεια της διεργασίας άρχιζε να σκουραίνει έντονα, λόγω της δημιουργίας του κρυσταλλικού πλέγματος του MOF.

Μετά το πέρας της ηχοβόλησης, ακολούθησε φυγοκέντρηση στις 3000 στροφές/min (rpm) για 40 λεπτά συνήθως και η συλλογή του στερεού MOF. Ύστερα έγινε απομάκρυνση του διαλύτη, νέα προσθήκη DMF και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά αυτή τη φορά. Έπειτα από το τέλος και της δεύτερης φυγοκέντρησης, έγινε απόχυση του DMF, προσθήκη μεθανόλης και αποθήκευση του δείγματος.

Τις επόμενες ημέρες, ακολούθησαν τακτικές φυγοκεντρήσεις και ανανεώσεις μεθανόλης (3-4 τουλάγχιστον) και το δείγμα μετά την τελειωτική απομάκρυνση μεθανόλης, υποβλήθηκε σε ξήρανση για διάστημα ενός έως τριών ημερών, μετά το πέρας της οποίας οδηγήθηκε σε ζύγιση και αποθήκευση.

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας συνθέσαμε 12 υλικά, 11 από αυτά με τη μέθοδο της ηχοβόλησης και ένα μέσω της συμβατικής μεθόδου. Παρακάτω, αναφέρονται λεπτομερώς οι συνθήκες και η διαδικασία της σύνθεσης κάθε δείγματος, με τις κωδικές ονομασίες « GK-1 έως GK-12», καθώς και τα διαγράμματα XRD αυτών. Κάποια από τα υλικά που παρασκευάσαμε δεν απέδωσαν ιδιαίτερα καλά διαγράμματα και δεν θα αναφερθούν.

## *GK-1*

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 1$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

- 0,5483 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,1128 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 45 ml DMF
- 3 ml EtOH

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό μωβ χρώμα, μεταφέρθηκε σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml και ηχοβολήθηκε για 1 ώρα, σε ισχύ 65 %, κάνοντας χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 118 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει στα 3 λεπτά περίπου και έφτασε σε έναν έντονο καφέ χρωματισμό στα 30 λεπτά της ηχοβόλησης, όπου και παρέμεινε ως τέλος. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη. Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 5 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την έκτη ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για δύο ημέρες, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 1.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,0947* | *8,1433* | *0,0486* |

Πίνακας 1 Αποτελέσματα ζύγισης GK-1

## *GK-2*

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 2$^{ου}$ δείγματος (Fe-MOF-74) ήταν οι εξής:

- 0,76104 g Fe (III) Nitrate Nonahydrate
- 0,1128 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 45 ml DMF
- 3 ml EtOH
- 3ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα σκούρο (μαύρο) χρώμα, μεταφέρθηκε σε συμβατικό φούρνο όπου παρέμεινε για 1 ημέρα στους 125 $^{o}$C. Το συγκεκριμένο δείγμα είναι και το μοναδικό στα πλαίσια της παρούσας εργασίας που συντέθηκε με συμβατική μέθοδο.
Μετά το πέρας της σύνθεσης, ακολούθησαν 3 φυγοκεντρήσεις των 40 λεπτών στα 3000 rpm, με ανανέωση του διαλύτη ενδιάμεσα και αποθήκευση του δείγματος σε μεθανόλη. Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 3 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την τέταρτη, υποβλήθηκε σε ξήρανση για μία ημέρα, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 2.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,1170* | *8,2830* | *0,116* |

Πίνακας 2 Αποτελέσματα ζύγισης GK-2

## *GK-3*

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 3$^{ου}$ δείγματος (Fe-MOF-74) ήταν οι εξής:

- 0,76104 g Fe (III) Nitrate Nonahydrate
- 0,1128 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 45 ml DMF
- 3 ml EtOH
- 3ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα σκούρο μπλε χρώμα, μεταφέρθηκε σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml και ηχοβολήθηκε για 1 ώρα, σε ισχύ 65 %, κάνοντας χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 108 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα πήρε έναν έντονο καφέ χρωματισμό στο τέλος περίπου της ηχοβόλησης (60 λεπτά). Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη. Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 4 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την 5$^{η}$ υποβλήθηκε σε ξήρανση για δύο ημέρες, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 3.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,0574* | *8,2610* | *0,2036* |

Πίνακας 3 Αποτελέσματα ζύγισης GK-3

## *GK-4*

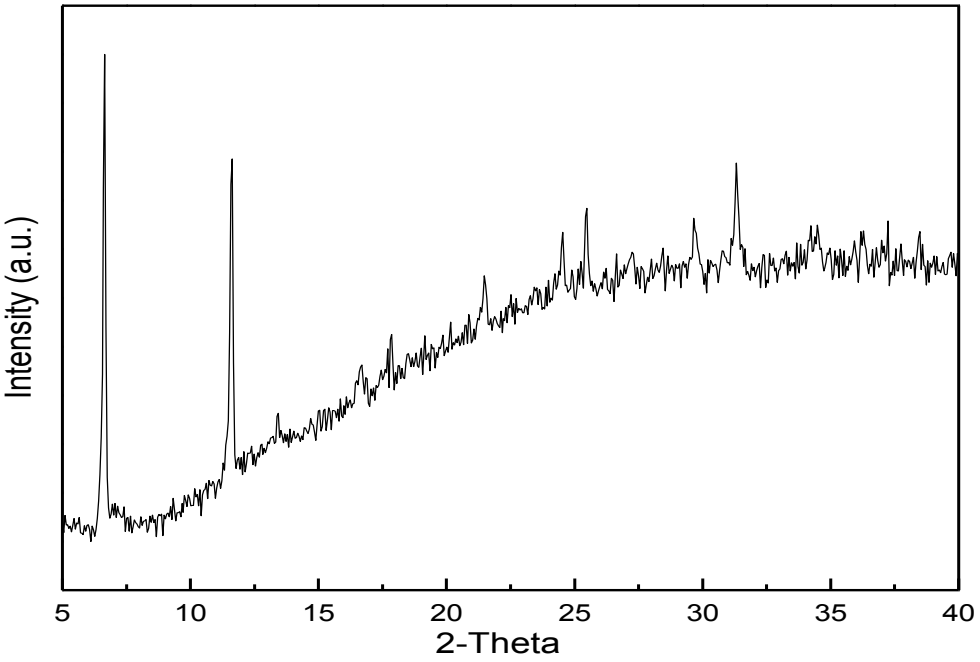
Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 4$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

- 0,28887 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,0594 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 32 ml DMF
- 6,5 ml EtOH
- 6,5 ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό ροζ χρώμα, μεταφέρθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 50 ml και ηχοβολήθηκε για 1 ώρα, σε ισχύ 65 %, χωρίς χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 105 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει στα 5 λεπτά περίπου και έφτασε σε έναν έντονο κίτρινο-καφέ χρωματισμό στα 38 λεπτά της ηχοβόλησης, όπου και παρέμεινε ως το τέλος. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη. Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 4 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την πέπμτη ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για δύο ημέρες, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 4. Αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για το δείγμα φαίνονται στο Σχήμα 22.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,0348* | *8,0744* | *0,0396* |

Πίνακας 4 Αποτελέσματα ζύγισης GK-4




Σχήμα 22 Αποτελέσματα XRD του GK-4 (Co-MOF-74) δείγματος.

## *GK-5*

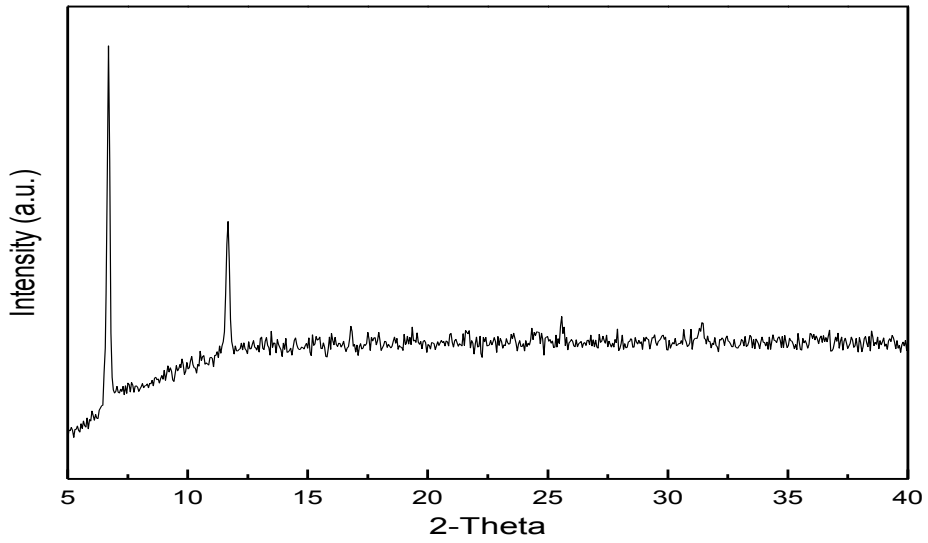
Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 5$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

- 0,28887 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,0594 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 27 ml DMF
- 9 ml EtOH
- 9 ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό ροζ χρώμα, μεταφέρθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 50 ml και ηχοβολήθηκε για 1 ώρα, σε ισχύ 65 %, χωρίς χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 99 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει στα 46 λεπτά περίπου και έφτασε σε έναν έντονο πορτοκαλί χρωματισμό στα 52 λεπτά της ηχοβόλησης, όπου και παρέμεινε ως τέλος. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη. Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 4 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την πέπμτη ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για μία ημέρα, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 5. Αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για το δείγμα φαίνονται στο Σχήμα 23.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,1480* | *8,1606* | *0,0126* |

Πίνακας 5 Αποτελέσματα ζύγισης GK-5




Σχήμα 23 Αποτελέσματα XRD ανάλυσης του GK-5 (Co-MOF-74) δείγματος.

## *GK-6*

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 6$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

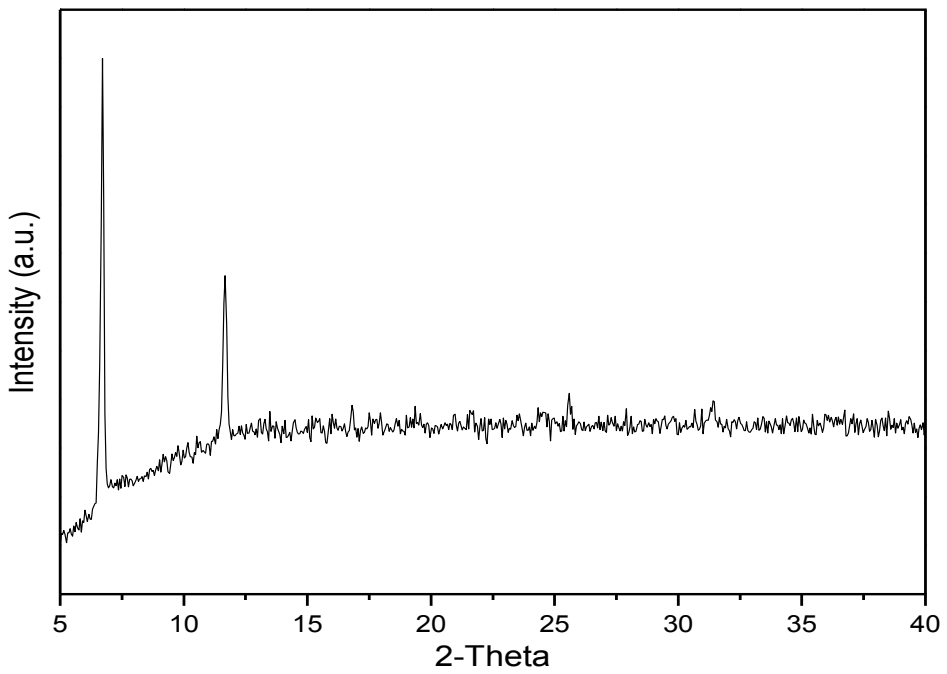
- 0,550 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,1125 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 48 ml DMF
- 3 ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό ροζ χρώμα, μεταφέρθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml και ηχοβολήθηκε για 1 ώρα, σε ισχύ 65 %, χωρίς χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 114 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει στα 3 λεπτά περίπου και έφτασε σε έναν έντονο σκούρο (μαύρο) χρωματισμό στα 35 λεπτά της ηχοβόλησης, όπου και παρέμεινε ως τέλος. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη.

Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 3 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την 4$^{η}$ ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για μία ημέρα, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 6. Αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για το δείγμα φαίνονται στο Σχήμα 24.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,1364* | *8,2258* | *0,0894* |

Πίνακας 6 Αποτελέσματα ζύγισης GK-6




Σχήμα 24 Αποτελέσματα XRD ανάλυσης του GK-6 (Co-MOF-74) δείγματος.

## *GK-7*

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 7$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

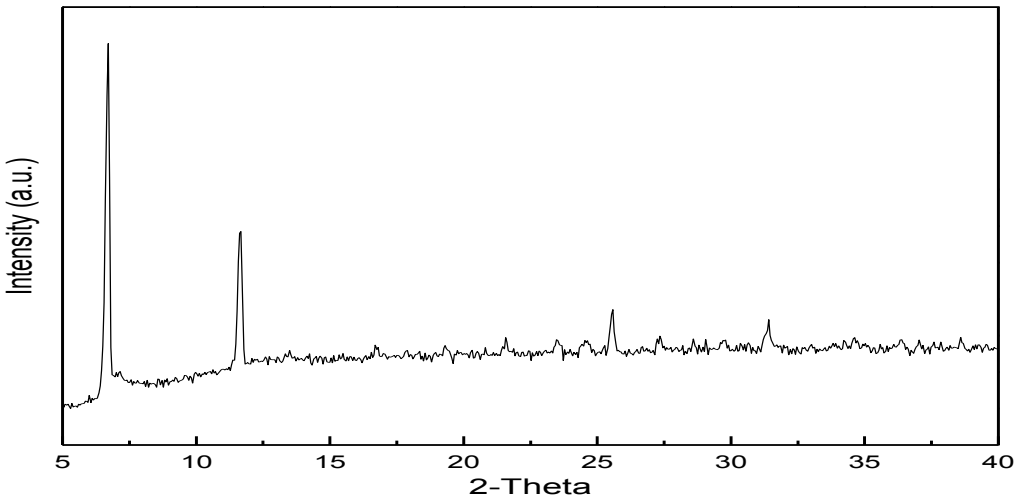
- 0,550 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,1125 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 48 ml DMF
- 3 ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό ροζ χρώμα, μεταφέρθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml και ηχοβολήθηκε για 1 ώρα, σε ισχύ 40 %, χωρίς χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 116 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει στα 4 λεπτά περίπου και έφτασε σε έναν έντονο σκούρο (μαύρο) χρωματισμό στα 50 λεπτά της ηχοβόλησης, όπου και παρέμεινε ως τέλος. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη.

Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 2 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την 3$^{η}$ ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για 3 ημέρες, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 7. Αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για το δείγμα φαίνονται στο Σχήμα 25.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,1052* | *8,2557* | *0,1505* |

Πίνακας 7 Αποτελέσματα ζύγισης GK-7




Σχήμα 25 Αποτελέσματα XRD ανάλυσης του GK-7 (Co-MOF-74) δείγματος.

## *GK-8*

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 8$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

- 0,550 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,1125 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 48 ml DMF
- 3 ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό ροζ χρώμα, μεταφέρθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml και ηχοβολήθηκε για 90 λεπτά, σε ισχύ 65 %, χωρίς χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 118 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει στα 5 λεπτά περίπου και έφτασε σε έναν έντονο σκούρο (μαύρο) χρωματισμό στα 22 λεπτά της ηχοβόλησης, όπου και παρέμεινε ως τέλος. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη.

Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 5 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την 6$^{η}$ ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για 4 ημέρες, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 8.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,1421* | *8,2222* | *0,0801* |

Πίνακας 8 Αποτελέσματα ζύγισης GK-8

## *GK-9*

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 9$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

- 0,550 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,1125 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 48 ml DMF
- 3 ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό ροζ χρώμα, μεταφέρθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml και ηχοβολήθηκε για 30 λεπτά, σε ισχύ 73 %, χωρίς χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 124 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει στα 4 λεπτά περίπου και έφτασε σε έναν έντονο σκούρο (μαύρο) χρωματισμό στα 12 λεπτά της ηχοβόλησης, όπου και παρέμεινε ως τέλος. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη.

Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 4 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την 5$^{η}$ ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για 4 ημέρες, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 9.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,2360* | *8,3293* | *0,0933* |

Πίνακας 9 Αποτελέσματα ζύγισης GK-9

## *GK-10*

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 10$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

- 0,550 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,1125 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 48 ml DMF
- 3 ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό ροζ χρώμα, μεταφέρθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml και ηχοβολήθηκε για 10 λεπτά, σε ισχύ 80 %, χωρίς χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 124 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει από το πρώτο λεπτό περίπου και έφτασε σε έναν έντονο σκούρο (μαύρο) χρωματισμό στα 6 λεπτά της ηχοβόλησης, όπου και παρέμεινε ως τέλος. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη.

Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 4 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την 5$^{η}$ ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για 1 ημέρα, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 10.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,1693* | *8,2722* | *0,1029* |

Πίνακας 10 Αποτελέσματα ζύγισης GK-10

## *GK-11*

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 11$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

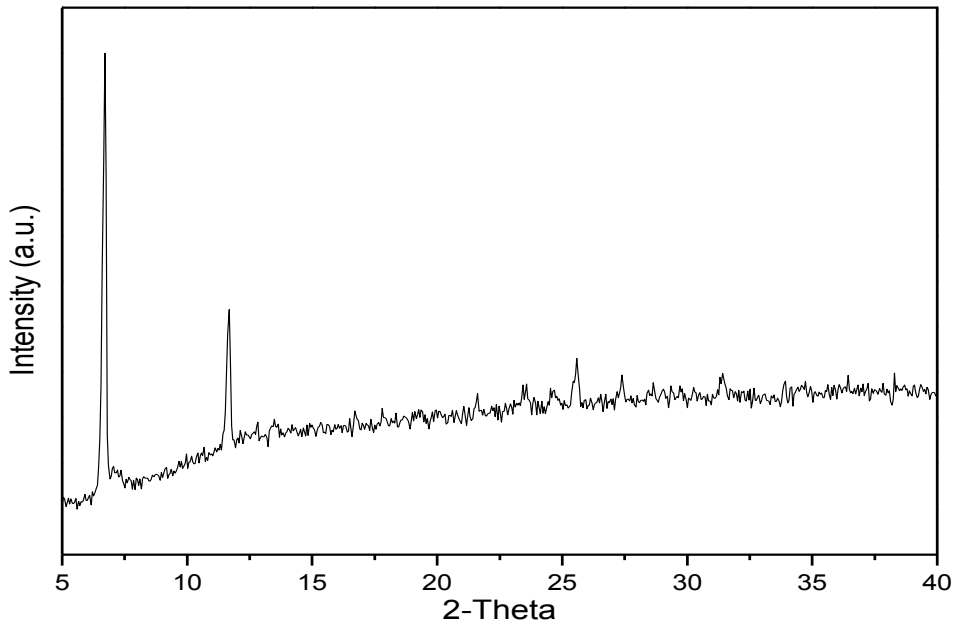
- 0,550 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,1125 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 48 ml DMF
- 3 ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό ροζ χρώμα, μεταφέρθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml και ηχοβολήθηκε για 2 ώρες, σε ισχύ 26 %, χωρίς χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 108 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει στα 25 λεπτά περίπου και έφτασε σε έναν έντονο σκούρο (μαύρο) χρωματισμό στα 60 λεπτά της ηχοβόλησης, όπου και παρέμεινε ως τέλος. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη.

Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 4 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την 5$^{η}$ ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για 1 ημέρα, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 11. Αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για το δείγμα φαίνονται στο Σχήμα 26.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,1875* | *8,2754* | *0,0879* |

Πίνακας 11 Αποτελέσματα ζύγισης GK-11




Σχήμα 26 Αποτελέσματα XRD ανάλυσης του GK-11 (Co-MOF-74) δείγματος.

## *GK-12*

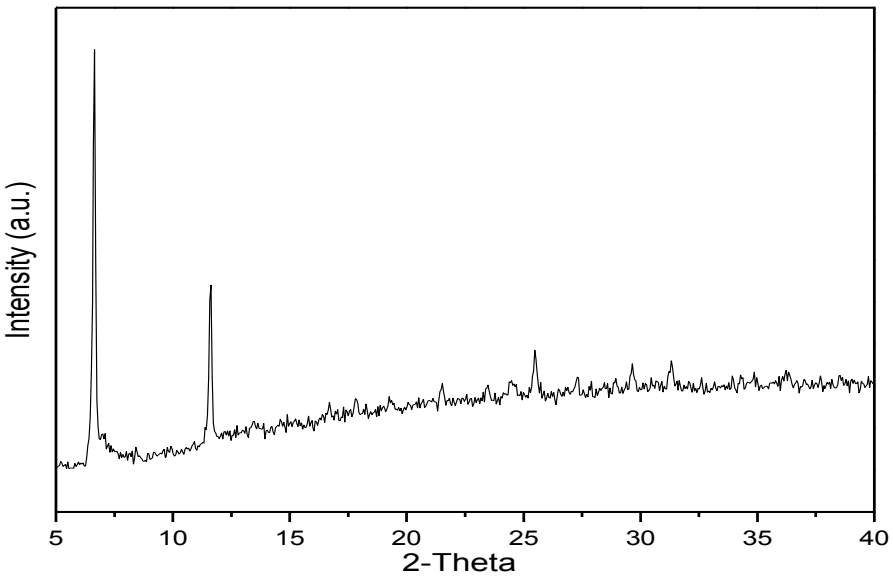
Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του 12$^{ου}$ δείγματος (Co-MOF-74) ήταν οι εξής:

- 0,550 g Co(II) Nitrate Hexahydrate
- 0,1125 g 2,5 Dihydroxy terephthalic acid
- 48 ml DMF
- 3 ml Di$H_2O$

Το διάλυμα, που μετά την ανάδευση πήρε ένα ανοιχτό ροζ χρώμα, μεταφέρθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml και ηχοβολήθηκε για 20 λεπτά, σε ισχύ 75 %, χωρίς χρήση εξωτερικής ψύξης. Η μέγιστη θερμοκρασία της σύνθεσης ήταν 120 $^{o}$C, ενώ το διάλυμα ξεκίνησε να σκουραίνει στα 3 λεπτά περίπου και έφτασε σε έναν έντονο σκούρο (μαύρο) χρωματισμό στα 20 λεπτά της ηχοβόλησης. Ύστερα ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 λεπτά από την οποία πήραμε στερεό και δεύτερη φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 30 λεπτά, αφού έγινε απομάκρυνση του διαλύτη και νέα προσθήκη DMF, μετά το πέρας της οποίας αποθηκεύτηκε το στερεό προϊόν σε μεθανόλη. Ανανεώσεις μεθανόλης και φυγοκεντρήσεις πραγματοποιήθηκαν καθημερινά για τις επόμενες 4 ημέρες από την παρασκευή του υλικού και την 5$^{η}$ ημέρα υποβλήθηκε σε ξήρανση για 1 ημέρα, μετά από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση της μεθανόλης. Τέλος οδηγήθηκε σε ζύγιση με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 12. Αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για το δείγμα φαίνονται στο Σχήμα 27.

| *Απόβαρο (g)* | *Μικτό Βάρος (g)* | *Καθαρό Βάρος (g)* |
|---|---|---|
| *8,1620* | *8,2598* | *0,0978* |

Πίνακας 12 Αποτελέσματα ζύγισης GK-12




Σχήμα 27 Αποτελέσματα XRD ανάλυσης του GK-12 (Co-MOF-74) δείγματος.

Στον Πίνακα 13 συνοψίζονται οι διαφορετικές συνθήκες της σύνθεσης για τα δείγματα που παρασκευάσαμε.

| *Όνομα δείγματος* | *Τρόπος Σύνθεσης* | *Χρόνος (min)* | *Ισχύς Ηχοβόλησης (%)* | *Τελική Θερμοκρασία ($^oC$)* | *Εξωτερική Ψύξη* | *DMF (ml)* | *EtOH (ml)* | *Di$H_2O$ (ml)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| GK-1 | Υπέρηχοι | 60 | 65 | 118 | ναι | 45 | 3 | - |
| GK-2 | Συμβατικά | 24 ώρες | - | 125 | - | 45 | 3 | 3 |
| GK-3 | Υπέρηχοι | 60 | 65 | 108 | ναι | 45 | 3 | 3 |
| GK-4 | Υπέρηχοι | 60 | 65 | 105 | - | 32 | 6,5 | 6,5 |
| GK-5 | Υπέρηχοι | 60 | 65 | 99 | - | 27 | 9 | 9 |
| GK-6 | Υπέρηχοι | 60 | 65 | 114 | - | 48 | - | 3 |
| GK-7 | Υπέρηχοι | 60 | 40 | 116 | - | 48 | - | 3 |
| GK-8 | Υπέρηχοι | 90 | 65 | 118 | - | 48 | - | 3 |
| GK-9 | Υπέρηχοι | 30 | 73 | 124 | - | 48 | - | 3 |
| GK-10 | Υπέρηχοι | 10 | 80 | 124 | - | 48 | - | 3 |
| GK-11 | Υπέρηχοι | 120 | 26 | 108 | - | 48 | - | 3 |
| GK-12 | Υπέρηχοι | 20 | 75 | 120 | - | 48 | - | 3 |

Πίνακας 13 Οι διαφορετικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των MOF-74.

# *Κατάλυση Οξειδίου του στυρενίου*

Διεξήχθησαν δύο είδη πειραμάτων, για την εξέταση της καταλυτικής ικανότητας των υλικών, ένα με συνεχή ροή $CO_2$ και ένα με κλειστό σύστημα και τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα GK-4, GK-5, GK-6, GK-7. Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων, είχε προηγηθεί ενεργοποίηση του MOF στους 200 $^{o}$C σε αντλία κενού, ώστε να αποκτήσει το πλαίσιο ενεργά μεταλλικά κέντρα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την κατάλυση του οξειδίου του στυρενίου, μέσω κυκλοπροσθήκης διοξειδίου του άνθρακα σε οξείδιο του στυρενίου, χρησιμοποιώντας τα παραγώμενα Co-MOF-74 ως καταλύτες, ήταν η εξής:

## *Συνεχής ροή $CO_2$*

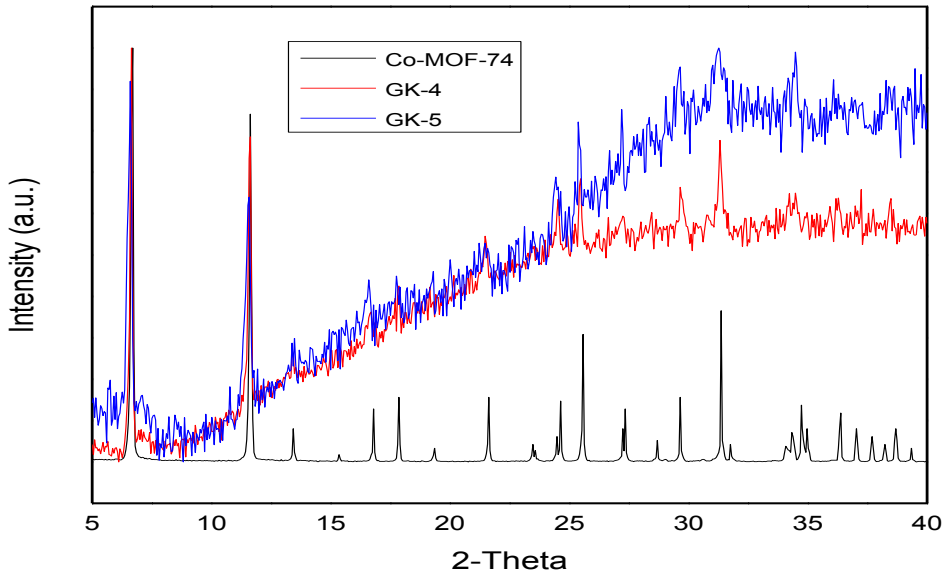
Αρχικά ζυγίστηκαν στο ζυγό ακριβείας 20 mg καταλύτη Co-MOF-74 και μεταφέρθηκαν σε σφαιρική φιάλη, όπου με τη βοήθεια πιπέτας και ογκομετρικού κυλίνδρου, προστέθηκαν 0,6 ml οξειδίου του στυρενίου και 30 ml χλωροβενζολίου ως διαλύτη, αντίστοιχα. Εν συνεχεία βυθίστηκε η σφαιρική φιάλη σε λουτρό λαδιού υπό θέρμανση και συνδέθηκε με σταθερή ροή $CO_2$, για αυτό και η σφαιρική που χρησιμοποιήθηκε ήταν δίλαιμη. Η διεργασία έλαβε χώρα υπό ανάδευση με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα, σε θερμοκρασία T = 100 $^{o}$C και πίεση P = 1 bar (0,1 MPa) και διήρκεσε από 4 έως και 5 ώρες. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα καταγραφόταν, με τη βοήθεια του θερμοστοιχείου, η θερμοκρασία, προκειμένου να παραμένει σταθερή καθ’ όλη τη διάρκεια του πειράματος. Μετά το πέρας της διεργασίας, έγινε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 min και απομάκρυνση του στερεού (MOF) και ακολούθησε εισαγωγή του διαλύματος σε περιστρεφώμενο εξατμιστήρα (rotary), στους 80 έως και 100 $^{o}$C προς εξάτμιση του διαλύτη (chlorobenzene).

*Κλειστό σύστημα*

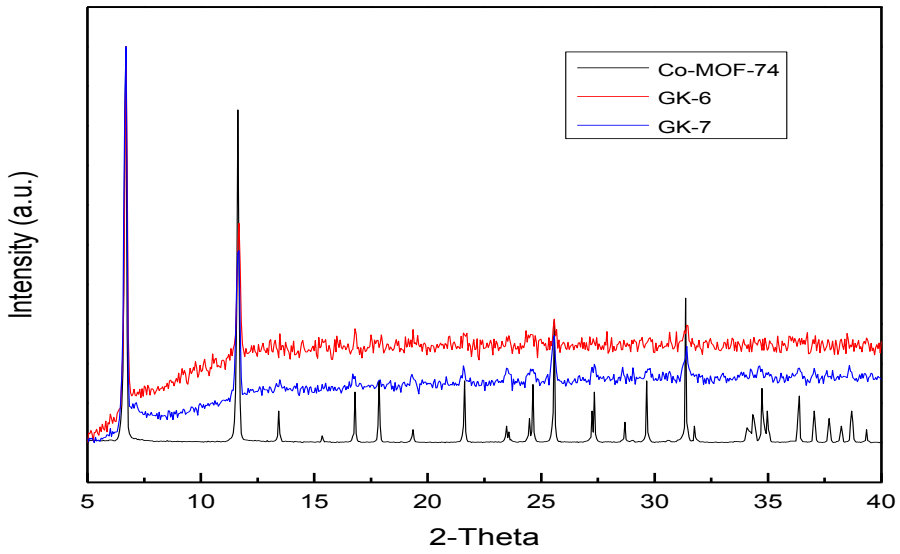
Αρχικά ζυγίστηκαν στο ζυγό ακριβείας 2 mg καταλύτη Co-MOF-74 και μεταφέρθηκαν σε φιαλίδιο (vial), όπου προστέθηκαν με τη βοήθεια πιπέτας 0,06 ml οξειδίου του στυρενίου και 3 ml χλωροβενζολίου ως διαλύτη. Στο φιαλίδιο, στη συνέχεια, προστέθηκε $CO_2$ με πίεση P = 1 bar (0,1 MPa) και αφότου τυλίχτηκε με τεφλόν ταινία, εισήχθη στο φούρνο στους 100 $^{o}$C, όπου και παρέμεινε για 4 έως και 5 ώρες. Μετά το πέρας της διεργασίας, έγινε φυγοκέντρηση στα 3000 rpm για 40 min και απομάκρυνση του στερεού (MOF) και ακολούθησε εισαγωγή του διαλύματος σε περιστρεφώμενο εξατμιστήρα (rotary), στους 80 έως και 100 $^{o}$C προς εξάτμιση του διαλύτη (chlorobenzene).

# Συζήτηση αποτελεσμάτων

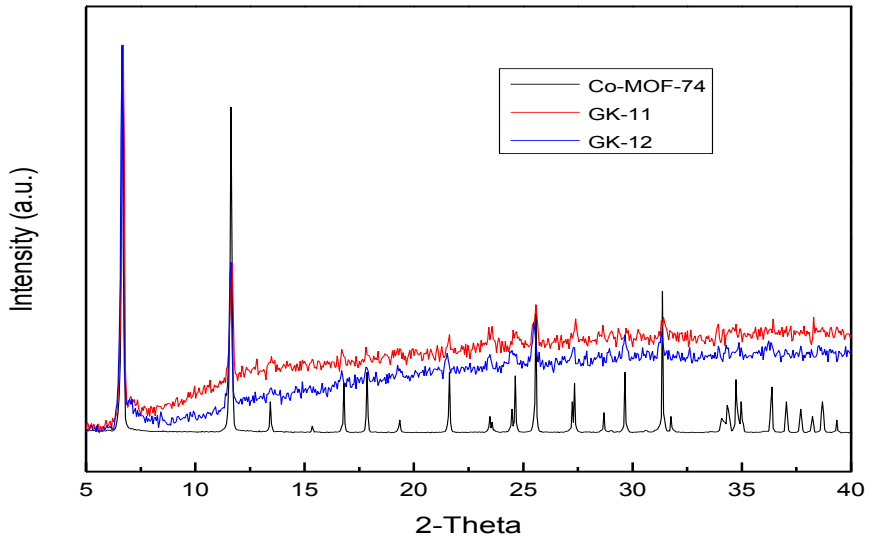
Παρακάτω παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα των XRD αναλύσεων των δειγμάτων GK-4, GK-5, GK-6, GK-7, GK-11, GK-12 και αυτών της βιβλιογραφίας, καθώς και SEM εικόνες κάποιων εκ των παραγόμενων υλικών. [148]



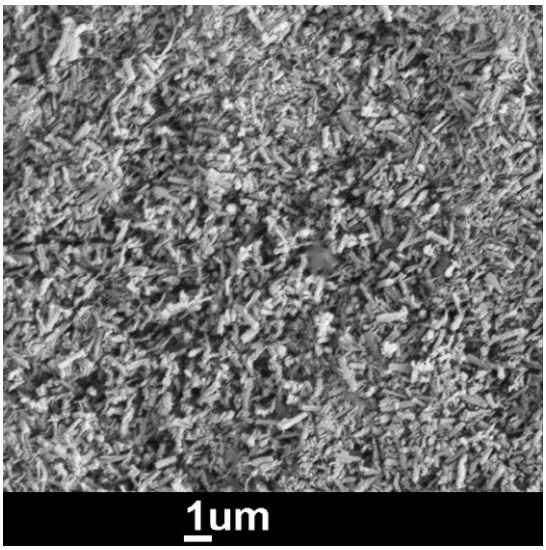

Σχήμα 28 Σύγκριση XRD αποτυπωμάτων των GK-4, GK-5 και Co-MOF-74 από βιβλιογραφία.[148]



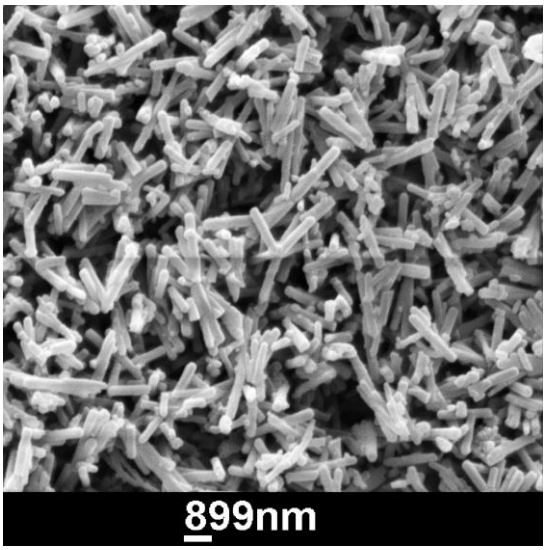

Σχήμα 29 Σύγκριση XRD αποτυπωμάτων των GK-6, GK-7 και Co-MOF-74 από βιβλιογραφία.[148]



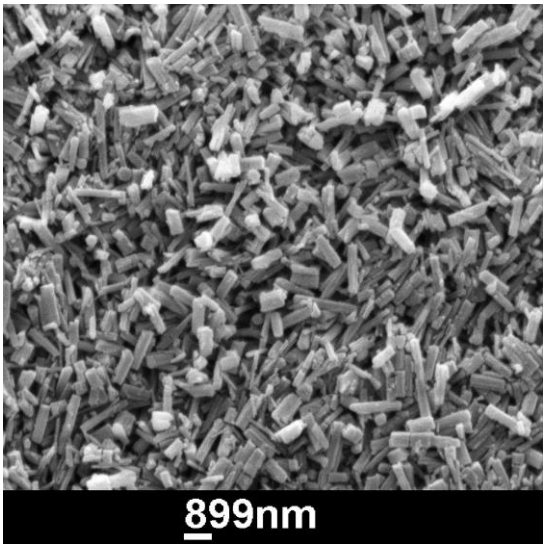

Σχήμα 30 Σύγκριση XRD αποτυπωμάτων των GK-11, GK-12 και Co-MOF-74 από βιβλιογραφία. [148]



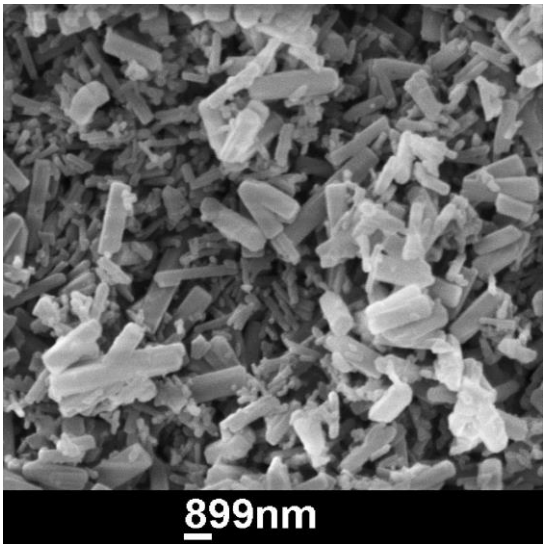

Εικόνα 11 Απεικόνιση SEM δείγματος GK-4



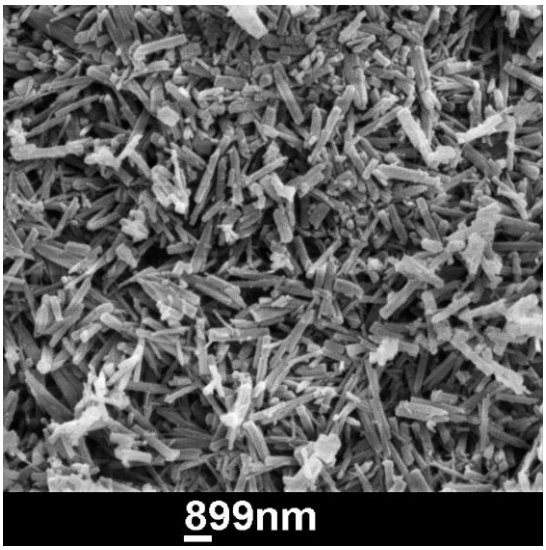

Εικόνα 12 Απεικόνιση SEM δείγματος GK- 6



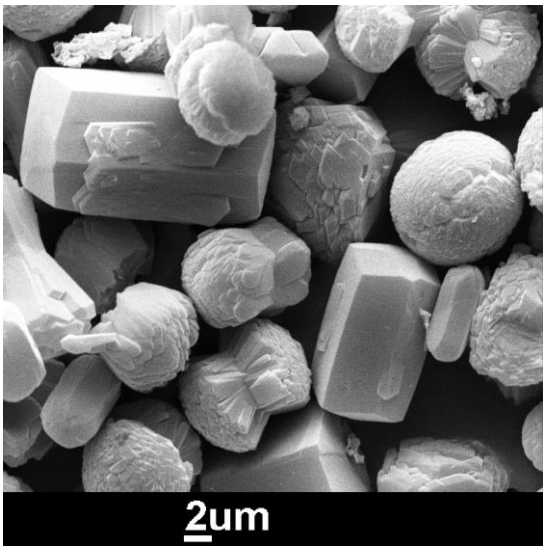

Εικόνα 13 Απεικόνιση SEM δείγματος GK- 7




Εικόνα 14 Απεικόνιση SEM δείγματος GK- 11




Εικόνα 15 Απεικόνιση SEM δείγματος GK-12




Εικόνα 16 Απεικόνιση SEM δείγματος Co-MOF-74 (Conventional Synthesis)

Από τα παραπάνω διαγράμματα XRD προκύπτει το συμπέρασμα πως τα προς εξέταση δείγματα, που αναφέρονται, είναι πράγματι υλικά Co-MOF-74. Πιο συγκεκριμένα, όλα τα δείγματα έχουν εμφανείς χαρακτηριστικές κορυφές στις γωνίες $2\theta = 6{,}7^o$, $2\theta = 11{,}8^o$ και $2\theta = 25{,}5^o$ που ταυτίζονται με τις βιβλιογραφικές, γεγονός που υποδεικνύει το σχηματισμό παρόμοιων κρυσταλλικών φάσεων. Εντούτοις, δεν μπορεί να θεωρηθεί ως απόλυτη εγγύηση, λαμβάνοντας ιδιαίτερα υπόψη τις προφανείς διαφορές μεταξύ των εντάσεων των αποτυπωμάτων, σε όλες τις περιπτώσεις αλλά και την απουσία ξεκάθαρων κορυφών σε ορισμένες γωνίες. Για παράδειγμα, σε γωνία $2\theta = 31{,}4\ ^o$ όλα τα δείγματα, εκτός του GK-4 [(S), 65%, DMF/EtOH/Di$H_2O$: 5/1/1] δεν εμφανίζουν κάποια συγκεκριμένη κορυφή, αντ' αυτού εμφανίζονται ελαφρώς υπερυψωμένες ζώνες μεγαλύτερου εύρους, γεγονός που μπορεί να υποδηλώνει την άμορφη φύση του υλικού.

Επίσης, από τις εικόνες SEM μπορεί να παρατηρηθεί πως οι κρύσταλλοι που παράχθηκαν με την τεχνική της ηχοβόλησης έχουν γραμμική (needle-like) ομοιόμορφη μορφολογία, με μήκος κρυστάλλου περίπου 1.2 έως 1,5 μm και πλάτος μικρότερο από 500 με 400 nm. Το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων των υλικών που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της ηχοβόλησης σε

σχέση με αυτών που παρασκευάστηκαν με τη συμβατική μέθοδο, όπως φαίνεται και από τη σύγκριση των εικόνων SEM παραπάνω, εξηγείται λόγω της ταχύτατης πυρήνωσης και χρόνων σύνθεσης κατά την τεχνική της ηχοβόλησης, που οδηγούν σε άμεσο σχηματισμό των κρυστάλλων καθώς και σε ομοιομορφία αυτών. Πράγματι, παρατηρούμε πως μέσω της συμβατικής μεθόδου παράξαμε κρυστάλλους με δύο μορφολογίες, «ορθογώνια παραλληλεπίπεδη», (Column-like) και σφαιρική και σημαντικά μεγαλύτερους από ότι με την τεχνική της ηχοβόλησης (περίπου 30 φορές). Συγκεκριμένα, βλέπουμε και από τις εικόνες πως οι κρύσταλλοι της συμβατικής μεθόδου έχουν μεγέθη περίπου 6 μm σε διάμετρο σφαίρας και πλάτος «ορθογωνίου», ενώ όπως αναφέραμε και παράπανω, οι κρύσταλλοι της ηχοχημικής μεθόδου δεν ξεπερνούν τα 500 nm. Μπορούμε να συμπληρώσουμε ακομή, πως το δείγμα GK-6 εμφανίζει τη μέγιστη κρυσταλλική ομοιομορφία από τα δειγματά μας, ενώ το GK-12 τους μικρότερους κρυστάλλους αλλά με όχι και τόσο μεγάλη ομοιομορφία, κάτι που περιμέναμε καθώς συντέθηκε σε συνθήκες ισχυρής ηχοβόλησης (75 %).

Όσον αφορά την προσπάθεια βελτιστοποίησης της σύνθεσης του Co-MOF-74 παρατηρήθηκε πως η τελική θερμοκρασία που θα φτάσει το διάλυμα, η ένταση των υπερήχων και η αναλογία των διαλυτών επηρεάζουν περισσότερο την απόδοση και την ποιότητα του τελικού προϊόντος από ότι η χρονική διάρκεια της ηχοβόλησης (για ίδιες εντάσεις), κάτι που συμβαδίζει και με τη βιβλιογραφία, καθώς ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της σύνθεσης με την τεχνική των υπερήχων, είναι οι πολύ σύντομοι χρόνοι αντίδρασης, λόγω της ταχύτατης πυρήνωσης. Δεν παρατηρήθηκε δηλαδή, διαφορά στην απόδοση ή στην τελική ποσότητα MOF, είτε η ηχοβόληση διήρκεσε 60, είτε 120 λεπτά (για ίδιες εντάσεις, 60%), αλλά ούτε και παρατηρήθηκε να επηρεάζεται η τελική θερμοκρασία, ή η μορφολογία των κρυστάλλων σε μεγάλο βαθμό.

Αξίζει να αναφερθεί πως καλύτερα αποτελέσματα εμφάνισαν τα δείγματα που συντέθηκαν χωρίς αιθανόλη στο μίγμα διαλυτών και με αναλογία DMF/Di$H_2O$: 16/1, σε σχέση με τα υπόλοιπα που χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη για τη σύνθεση τους και με αναλογίες [DMF/EtOH/Di$H_2O$: 5/1/1, GK-4 ή DMF/EtOH/Di$H_2O$: 3/1/1, GK-5]. Τα GK-7 και GK-12, συγκεκριμένα, με 48 ml DMF

και 3 ml $DiH_2O$, έδωσαν πολύ μεγαλύτερη ποσότητα υλικού (0,15 g και 0,1 g αντίχτοιχα) από ότι τα GK-4 (0,03 g) και GK-5 (0,01 g) με 32 ml DMF, 6,5 ml EtOH, 6,5 ml $DiH_2O$ και 27 ml DMF, 9 ml EtOH, 9 ml $DiH_2O$ αντίσχτοιχα, αλλά και πιο ομοιόμορφους κρυστάλλους όπως φένεται και από τις εικόνες SEM. Ακόμη, τα αποτυπώματα XRD των δειγμάτων που συντέθηκαν με αναλογίες DMF πολύ μεγαλύτερες και χωρίς EtOH φαίνονται να βρίσκονται πιο κοντά στη βιβλιογραφία, με πιο εμφανείς κορυφές και λιγότερο «θόρυβο». Αυτό μπορεί να συμβάινει λόγω του ότι η σύνθεση γίνεται στην υγρή φάση και όχι εντός της φυσαλλίδας, καθώς το DMF έχει μεγάλο σημείο ζέσεως (153 $^oC$) και επομένως περισσότερος διαλύτης σημαίνει και καλύτερη διάσπαση του συνδέτη. Μπορεί να παρατηρηθεί, επίσης, πως τα δείγματα που κατά τη σύνθεση έφτασαν θερμοκρασίες άνω των 115 $^oC$ περίπου (GK-6,7,12), έδωσαν αρκετά καλύτερες αποδόσεις σε ποσότητα τελικού προϊόντος σε σχέση με τα υπόλοιπα που η θερμοκρασία σύνθεσης τους δεν ξεπέρασε τους 110 $^oC$ (GK-4,5,11), γεγονός που συμβαδίζει και με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Συνοψίζοντας, ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για τη σύνθεση των υλικών φαίνεται να είναι η ποσότητα του διαλύτη, καθώς μεγαλύτερες ποσότητες DMF οδήγησαν σε καλύτερες αποδόσεις, αλλά και η τελική θερμοκρασία της σύνθεσης παίζει καθοριστικό ρόλο στην επιτυχία των υλικών ως MOF. Η ένταση της ηχοβόλησης, από την άλλη, φαίνεται να παίζει και αυτή σημαντικό ρόλο στη χρονική διάρκεια της διεργασίας και στην απόδοση, αν και παρατηρήθηκε πως αν αντισταθμιστεί η χαμηλή ένταση ηχοβόλησης από μεγαλύτερη διάρκεια σύνθεσης, το αποτέλεσμα δεν διαφοροποιείται και πολύ. Θα μπορούσαμε να παρατηρήσουμε σε αυτό το σημείο πως τα δείγματα GK-6 και GK-12 που συντέθηκαν με μεγαλύτερη ισχύ (65 και 75 % αντίστοιχα) έδωσαν καλύτερη μορφολογία και μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων (όπως φένεται και από τις εικόνες SEM), χωρίς πολλά συσσωματώματα σε σχέση με τα GK-7 και GK-11 που συντέθηκαν σε χαμηλότερες εντάσεις και υψηλότερους χρόνους. Τέλος, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η σύνθεση με ισχύ ηχοβόλησης 60-70 % και με αναλογία DMF 16/1 οδηγεί σε παραγωγή κρυστάλλων με μικρότερο μέγεθος και μεγάλη ομοιομορφία σε σχέση με τη σύνθεση υπό άλλες συνθήκες, ενώ ο χρόνος δεν φένεται να παίζει κάποιο καθοριστικό ρόλο.

Όσον αφορά στα πειράματα κατάλυσης οξειδίου του στυρενίου μέσω κυκλοπροσθήκης $CO_2$, χρησιμοποιώντας το Co-MOF-74 ως καταλύτη, σε αυτή την περίπτωση, δυστυχώς δεν καταφέραμε να πετύχουμε το στόχο. Υποθέτουμε, αρχικά, πως η πίεση που διεξήχθησαν τα πειράματα δεν ήταν επαρκής (βιβλιογραφικά χρησιμοποιήθηκε πίεση 2 MPa, ενώ στην προκειμένη περίπτωση 0,1 MPa). Υψηλή πίεση είναι αναγκαία για τη διάλυση του $CO_2$ στο χλωροβενζόλιο, ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός της αντίδρασης στην υγρή φάση. Ένας άλλος λόγος, ίσως να ήταν ότι δεν έγινε η χρήση αυτόκλειστου συστήματος κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, ή ότι τα δείγματα δεν απορροφούσαν ιδανικά το $CO_2$. Το τελευταίο θα μπορούσε να ήταν απόρροια μη πλήρους ενεργοποίησης του υλικού.

# Προτάσεις

Επομένως, προτείνονται ως μελλοντικές κινήσεις, αρχικά να γίνουν επιπλέον αναλύσεις των υλικών Co-MOF-74 που παρασκευάσαμε και συγκεκριμένα BET, EDX και TGA, ώστε να μπορέσουμε να αποφανθούμε περαιτέρω ως προς τη μορφολογία και τη σταθερότητά τους. Ακόμη, θα μπορούσαμε στα πλαίσια της βελτιστοποίησης της σύνθεσης, να δοκιμάσουμε συνθέσεις Co-MOF-74 με ακόμη μεγαλύτερη πληθώρα εναλλαγών των συνθηκών, όπως εντάσεις ηχοβόλησης, χρονική διάρκεια, pH, αναλογίες διαλυτών, αλλά και χρήση διαφορετικών διαλυτών όπως τριαιθυλαμίνη (TEA), ώς αποπρωτονιοτικό παράγοντα. Μία σκέψη μας αποτελεί και η χρήση λιγότερο πτητικών διαλυτών όπως NMP (1-μέθυλ-2-πυρρολιδόνη) με σημείο ζέσεως 202 $^{o}$C. Όσον αφορά στην κατάλυση, είναι σημαντικό να επαληφθούν τα πειράματα με χρήση υψηλότερης πίεσης, ώστε να καταλήξουμε στο αν τα υλικά έχουν τη δυνάτοτητα να απορροφούν το $CO_2$, δηλαδή αν όντως η αποτυχία έγκειται στο γεγονός του ότι η πίεση δεν ήταν επαρκής ώστε να διαλυθεί το $CO_2$ στο χλωροβενζόλιο ή λόγω κάποιας άλλης αστοχίας. Τέλος, σε γενικότερο βαθμό, επιθυμούμε να συνθέσουμε υλικά της οικογένειας MOF-74 και με επιπλέον μέταλλα αντί κοβαλτίου, όπως σίδηρο, νικέλιο, χαλκό ή ψευδάργυρο και να εξετάσουμε πως συμπεριφέρονται στην κατάλυση του οξειδίου του στυρενίου, αλλά και σε άλλες εφαρμογές, όπως στην υποβάθμιση του κυανού του μεθυλενίου (methylene blue) ή στο διαχωρισμό αερίων.

# Βιβλιογραφία

1. S. M. Manocha, Sadhana, *Porous Carbons*, 28, 335-348 (2003).
2. Bowes, C.L. Ozin, G., *A Self-Assembling Frameworks: Beyond Microporous Oxides*, Advanced Materials, 8 ,13-28, (1996)
3. J. R. Li, R.J. Kuppler, H.C. Zhou, *Selective gas adsorption and separation in MOFs*, Chem. Soc. Rev., 1477, 38, (2009)
4. G. Férey, *Hybrid porous solids*, Chem. Soc. Rev. 37, 191, (2008).
5. Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, ( 2001)
6. S.R. Batten, R. Robson, *Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement*, Angew. Chem. Int. Ed. 37, 1460, (1998)
7. W. Clegg, I.R. Little, B.P. Straughan, *Zinc carboxylate complexes*, Dalton Trans. 1283, (1986)
8. 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, 423, 705, (2003)
9. J. R. Long and O. M. Yaghi, *The pervasive chemistry of MOFs*, Chem. Soc. Rev., 38, 1213 (2009).
10. J.L. C. Rowsell, E.C. Spencer, J. Eckert, J.A.K. Howard and O.M. Yaghi, *Gas adsorption sites in a large-pore MOF*, Science, 309, 1350 (2005).
11. R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama and S. Kitagawa, *Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Spesific for supercritical Gases*, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 428 (2003).
12. E. Haque, J.E. Lee, I.T. Jang, Y.K. Hwang, J.S. Chang, J. Jegal and S. H. Jhung, *Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with MOFs*, J. Hazard. Mater., 181, 535 (2010).
13. S. Bhattacharjee, D.A. Yang and W.S. Ahn, *A new heterogeneous catalyst for epoxidation of alkenes via one step post functionalization of IRMOF-3 with a manganese (II) acetylacetonate complex*, Chem. Commun., 47, 3637 (2011).
14. S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I.M. Malkowsky, C. Kiener and R. Moos, *MOFs for sensing applications in the gas phase*, Sensors, 9, 1574 (2009).
15. S.M. Humphrey and P.T. Wood, J. Am., *Multiple areas of magnetic bistability in the topological ferrimagnet [$Co_3(NC_5H_3)(CO_2)$]*, Chem. Soc., 126, 13236 (2004).
16. P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J. S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur and R. Gref, *Porous MOF nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging*, Nat. Mater., 9, 172 (2010).
17. N.A. Khan, Md. M. Haque and S.H. Jhung, Eur. J., *Accelerated syntheses of porous isostructural lanthanide-benzenetricarboxylates under unlrasound at room temperature*, Inorg. Chem., 4975, (2010).
18. Yaghi OM and Li Q, *Reticular chemistry and MOFs for clean energy*, MRS Bull, 34, 682, (2009).
19. O'Keeffe, M.; Eddaoudi, M.; Li, H.; Reineke, T. M.; Yaghi, O. M., *Frameworks for Extended Solids: Geometrical design Principles*, J. Solid State Chem, 152 , 3-20, (2000).

20. O'Keeffe, M.; Hyde, B. G., *Crystal Structures I. Patterns and symmetry*, Mineralogical Society of America, Washington DC, (1996).
21. Furukawa H, Go YB, Ko N, Park YK, Uribe-Romo FJ, Kim J et al., *The chemistry and applications of MOFs*, Inorg Chem, 50, 9147, (2011).
22. S.H. Jhung, J.W. Yoon, J.-S. Hwang, A.K. Cheetham, J.-S. Chang, *Facile synthesis of nanoporous nickel phosphates without organic templates under microwave irradiation*, Chem. Mater, 17, 4455, (2005).
23. M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H.L. Li, T. Reineke, O.M. Yaghi, J., *Frameworks for extended solids: geometrical design principles*, Solid State Chem., 152, 3, (2000).
24. S.R. Batten, R. Robson, Angew, *Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement*, Chem. Int. Ed., 37, 1460, (1998).
25. Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe JM and Yaghi OM, *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous MOF*, Nature 402, 276, (1999).
26. Ni Z and Masel RI, *Rapid production of MOFs via microwave-assisted solvothermal synthesis*, J Am Chem Soc, 128, 12394, (2006).
27. Chui SSY, Lo SMF, Charmant JPH, Orpen AGand Williams ID, *A chemically functionalizable nanoporous material*, Science, 283, 1149, (1999).
28. Cavka JH, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S et al., *A new Zr inorganic building brick forming MOF with exceptional stability*, J Am Chem Soc, 130, 13850, (2008).
29. Wong-Foy AG, Matzger AJand Yaghi OM, *Exceptional $H_2$ saturation uptake in microporous MOFs*, J Am Chem Soc 128, 3494, (2006).
30. Choi KM, Park JH and Kang JK, *Nanocrystalline MOFs embedded in the crystals of other MOFs and their multifunctional performance for molecular encapsulation and energy-carrier storage*, Chem Mater 27, 5088, (2015).
31. Furukawa H, Ko N, Go YB, Aratani N, Choi SB, Yazaydin AÖ et al., *Ultrahigh porosity in MOFs*, Science, 329, 424, (2010).
32. Sim J, Yim H, Ko N, Choi SB, Oh Y, Park HJ et al., *Gas adsorption properties of higly porous MOFs containing functionalized naphthalene dicarboxylate linkers*, Dalton Trans 43, 18017, (2014).
33. Dan-Hardi M, Serre C, Frot T, Rozes L, Maurin G, Sanchez C et al., *Synthesis and $O_2$ reactivity of a titanium (III) MOF*, Inorg. Chem, 54, 10096-10104, (2015)
34. Férey G, *A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area*, Science 310, 1119, (2005).
35. Bromberg L, Diao Y, Wu H, Speakman SA and Hatton TA, *Chromium (III) terephthalate MOF (MIL-101): synthesis, structure, polyoxometalate composites and catalytic properties*, Chem Mater 24, 1664, (2012).
36. Park KS, Ni Z, Côté AP, Choi JY , Huang R, Uribe-Romo FJ et al., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*, Proc National Acad Sciences USA 103, 10186, (2006).
37. Gagnon KJ, Beavers CM and Clearfield A, *MOFs under pressure: the reversible compression of a single crystal*, J Am Chem Soc 135, 1252, (2013)

38. Amirjalayer S, Tafipolsky M and Sc hmid R, *Exploring network topologies of copper paddle wheel based MOFs with a first-principles derived force field*, J Phys Chem C 115, 15133, (2011).
39. Jiang HL, Makal TA and Zhou HC, *Interpenetration of MOFs for functional applications*, Coord Chem Rev 257, 2232, (2013).
40. Omar M. Yaghi, Michael O'Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials*, Nature, Vol 423, (2003).
41. Caskey SR and Matzger AJ, *Selected Applications of MOFs in sustainable Energy technologies*, Mater Matters 4, 111, (2009).
42. R.J. Kuppler et al., *Potential applications of MOFs*, Coordination Chemistry Reviews 253, 3042–3066, (2009).
43. S.R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 471, (2009).
44. S.Q. Ma, J. Eckert, P.M. Forster, J.W. Yoon, Y.K. Hwang, J.S. Chang, C.D. Collier, J.B. Parise, H.C. Zhou, *Further investigations of the effect of framework catenation on hydrogen uptake in MOFs*, J. Am. Chem. Soc. 130, 15896, (2008).
45. Ferey G and Serre C, *Large breathing effects in three-dimentional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences*, Chem Soc Rev 38, 1380, (2009).
46. Zhang T and Lin W, *MOFs for artificial photosynthesis and photocatalysis*, Chem Soc Rev 43, 5982, (2014).
47. Zhu Q-L and Xu Q, *MOF composites*, Chem Soc Rev 43, 5468, (2014).
48. Kitagawa S, Kitaura R and Noro Si, *Functional porous coordination polymers*, Angew Chem 116, 2388, (2004).
49. R.E. Morris, P.S. Wheatley, Angew, *Gas storage in nanoporous materials*, Chem. Int. Ed. Engl. 47, 4966, (2008).
50. D.M.P. Mingos, Banglin Chen, Guodong Qian, *Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications*, Springer, (2016).
51. Li Y and Yang RT, *Gas adsorption and storage in MOF-177*, Langmuir 23, 12937, (2007).
52. Han SS, Mendoza-Corte JL and Goddard WA, *Recent advantages on simulation and theory of hydrogen storage in MOFs and covalent organic frameworks*, Chem Soc Rev 38, 1460, (2009).
53. Koh K, Wong-Foy A and Matzger A, *A porous coordination copolymer with over 5000 $m^2/g$ BET surface area*, J Am Chem Soc 131, 4184, (2009).
54. A.W.C. van den Berg, C.O. Areán, *Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives*, Chem. Commun, 668, (2008).
55. Zhao D, Yuan D and Zhou HC, *The current status of hydrogen storage in MOFs*, Energy Environ Sci 1, 222, (2008).
56. Goldsmith J, Wong-Foy AG, Cafarella MJ and Siegel DJ, *Theoretical limits of hydrogen torage in MOFs: Opportunities and trade-offs*, Chem Mater 25, 3373, (2013).
57. Noro S, Kitagawa S, Kondo M and Seki K, *A new, methane adsorbent, porous coordination polymer*, Angew Chem Int Ed 39, 2082, (2000).

58. Camilla Catharina Scherb aus München, *Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks*, σελ.1-5, 9, (2009).
59. Li W, Zhang Y, Xu Z, Meng Q, Fan Z, Ye Set al., *Assembly of MOF microcapsules with size-selective permeability on cell walls*, Angew Chem Int Ed 55, 955, (2016).
60. Kitagawa S, Kitaura R and Noro S, *Functional porus coordination polymers*, Angew Chem Int Ed 43, 2334, (2004).
61. Stuart L. James, *Metal-organic frameworks*, (2003).
62. Garibay, Sergio J., *Functionalization of metal-organic frameworks with metalloligands and postsynthetic modification*, 3, (2011).
63. Lingjuan Shen, *Synthesis, Characterization and Application of Metal-Organic Frameworks*, (2012).
64. Ngyen LT, Ngyen TT, Nguyen KD and Phan NT, *MOF-199 as an efficient heterogeneous catalyst for the aza-Michael reaction*, Appl Catal A 425, 44, (2012).
65. R.Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Preparation, adsorption properties, and catalytic activity of 3D porous MOFs composed of cubic building blocks and alkali-metal Ions*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 45, 2542, (2006).
66. Timofeeva MN, Panchenko VN, Jun JW, Hasan Z, Matrosova MM and Jhung SH, *Effects of linker substitution on catalytic properties of porous Zr terephthalate UiO-66 in acetalization of benzaldehyde with methanol*, Appl Catal A 471, 91, (2014).
67. Wang Z, Tanabe KK and Cohen SM, *Accessing postsynthetic modification in a series of MOFs and the influence of framework topology on reactivity*, Inorg Chem 48, 296, (2009).
68. Saito M, Toyao T, Ueda K, Kamegawa T, Horiuchi Y and Matsuoka M, *Effect of pore sozes on catalytic activities of arenetricarbonyl metal complexes constructed within Zr-based MOFs*, Dalton Trans 42, 9444, (2013).
69. Beyzavi MH, Stephenson CJ, Liu Y, Karagiaridi O, Hupp JT and Farha OK, *MOF-based catalysts: chemical fixation of $CO_2$ with epoxides leading to cyclic organic carbonates*, Front Energ Res 2, 63, (2015).
70. C. Mathoniere, J.P. Sutter, J.V. Yakhmi, Magnetism: Molecules to Materials II, *Bimetallic magnets: Present and perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, 1, (2003).
71. M. Kurmoo, *Magnetic MOFs*, Chem. Soc. Rev, 38, 1353, (2009).
72. J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo, *Polynuclear Ni(II) and Mn(II) azido bridging complexes, structural trends and magnetic behavior*, Coord. Chem. Rev, 195, 1027, (1999).
73. C. Biswas, P. Mukherjee, M.G.B. Drew, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Clemente-Juan, A. Ghosh, *Anion-Directed Synthesis of MOFs based on 2-Picolinate Cu(II) complexes*, Inorg. Chem, 46, 10771, (2007).
74. Keskin S and Kizilel S, *Biomedical applications of MOFs*, Ind Eng Chem Res 50, 1799, (2011).
75. Horcajada P, Serre C, Maurin G, Ramsahye NA, Balas F, Vallet-Regi M et al., *Flexible porous MOFs for a controlled drug delivery*, J Am Chem Soc, 130, 6774, (2008).
76. Koh K, Wong-Foy AG and Matzger AJ, *A crystalline coordination copolymer with high microporosity*, Angew Chem Int Ed 47, 677, (2008).

77. J An, Geib SJ and Rosi NL, *Cation-triggered drug release from a porous zinc-adeninate MOF*, J Am Chem Soc 131, 8376, (2009).
78. Mc Kinlay AC, Morris RE, Horcajada P, Ferey G, Gref R, Couvreur P et al., *BioMOFs: MOFs for biological and medical applications*, Angew Chem Int Ed 49, 6260, (2010).
79. Morris W, Briley WE, Auyeung E, Cabezas MD and Mirkin CA, *Nucleic acid-MOF nanoparticle conjugates*, Jam Chem Soc 136, 7261, (2014).
80. Horcajada P, Chalati T, Serre C, Gillet B, Sebrie C, Baati T et al., *Porous MOF nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging*, Nat Mater 9, 172, (2010).
81. Tabacaru A, Pettinari C, Marchetti F, Di Nicola C, Domasevitch KV, Galli S et al., *Antibacterial action of 4,4-bipyrazodyl-based silver (I) coordination polymers embedded in PE disks*, Inorg Chem 51, 9775, (2012).
82. Agostoni V, Horcajada P, Noiray M, Malanga M, Aykac A, Jicsinszky L et al., *A "green" strategy to construct non-covalent, stable and bioactive coatings on porous MOF nanoparticles*, Sci Rep 5, 7925, (2015).
83. Li W, Zhang Y, Xu Z, Meng Q, Fan Z, YeS et al., *Assembly of MOF microcapsules with size-selective permeability on Cell walls*, Angew Chem Int Ed 55, 955, (2016).
84. Sava Gallis DF, Rohwer LE, Rodriguez MA and Nenoff TM, *Efficient photoluminescence via metal-ligand alteration in a new MOF family*, Chem Mater 26, 2943, (2014).
85. Chandler BD, Cramb DT and Shimidzu GKH, *Microporous MOFs formed in a stepwise manner from luminescent building blocks*, J Am Chem Soc, 28, 10403, (2006).
86. Zhang M, Zhang L, Xiao Z, Zhang Q, Wang R, Dai F et al., *Pentiptycene-based luminescent Cu(II) MOF exhibiting selective gas adsorption and unprecedentedly high-selectivity detection of Nitroaromatic compounds*, Sci Rep 6, 20672, (2016).
87. Cui Y, Zhu F, Chen B and Qian G, *MOFs for luminescence thermometry*, Chem Commun 51, 7420, (2015).
88. Zhao D, Cui Y, Yang Yu and Qian G, *Sensing-functional luminescent MOFs*, Cryst Eng Comm 18, 3746, (2016).
89. Ma D, Li B, Zhou X, Zhou Q, Liu K, ZengG et al., *A dual functional MOF as a luminescent sensor for quantitatively detecting the concentration of nitrobenzene and temperature*, Chem Commun 49 ,8964, (2013).
90. Lan A, Li K, Wu H, Olson DH, Emge TJ, Ki W et al., *A luminescent microporous MOF for the fast and reversible detection of high explosives*, Angew Chem Int Ed 48, 2334, (2009).
91. Bharadwaj LM, *Luminescent nanocrystal MOF based biosensor for molecular recognition*, J Porous Mater 43, 114, (2014).
92. Qiu S, Xue M and Zhu G, *MOF membranes: from synthesis to separation applications*, Chem Soc Rev 43, 6116, (2014).
93. Bux H, Liang F, Li Y, Cravillon J, Wiebcke M and Caro J, *Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis*, JAmChemSoc 131, 16000, (2009).

94. Zou X, Zhang F, Thomas S, Zhu G, Valtchev V and Mintova S, *$Co_3(HCOO)_6$ microporous MOF membrane for separation of $CO_2/CH_4$ mixtures*, Chem Eur J 17, 12076, (2011).
95. Zhao Z, Ma X, Kasik A, Li Z and Lin YS, *Gas separation properties of MOF-5 membranes*, Ind Eng ChemRes 52, 1102, (2013).
96. Dey C, Kundu T, Biswal BP, Mallick A and Banerjee R, *Crystalline MOFs: synthesis, structure and function*, Acta Cryst B, 70, 3, (2014).
97. StockN and Biswas S, *Synthesis of MOFs: routes to various MOF topologies, morphologies and composites*, Chem Rev 112, 933, (2012).
98. Sánchez-Sánchez M, Getachew N, Díaz K, Díaz-García M, Chebude Y and Díaz I, *Synthesis of MOFs in water at room temperature: salts as linker sources*, Green Chem 17, 1500, (2015).
99. YR Lee, J Kim, WS Ahn, Korean J., *Synthesis of MOFs: a mini review*, Chem. Eng., 30 (9), 1667-1680 (2013).
100. Rabenau, A. Angew, *The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry*, Chem., Int. Ed. Engl, 24, 1026, (1985).
101. N Stock, S Biswas, *Synthesis of MOFs: routes to various MOF topologies, morphologies and composites*, Chem. Rev, 112, 933, (2012).
102. Hoskins, B. F., Robson, R. J., *Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods*, Am. Chem. Soc, 112, 1546, (1990).
103. Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D.; Yan, Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 58, 105, (2003).
104. Cravillon, J., Meunzer, S., Lohmeier, S. J., Feldhoff, A., Huber, K.; Wiebcke, M, *Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework*, Chem. Mater, 21, 1410, (2009).
105. Forster, P.M., Stock N., Cheetham, A.K., Angew, *A high-throughout investigation of the role of pH, temperature, concentration and time on the synthesis of hybrid-Inorganic-organic Materials*, Chem., Int.Ed 44, 7608, (2005).
106. Biemmi, E., Christian, S., Stock, N.; Bein, T, *High-throughout screening of synthesis parameters in the formation of MOF-5 and HKUST-1*, Microporous Mesoporous Mater. 117, 111, (2009).
107. V V Butova, M A Soldatov, A Guda, K. A. Lomachenko, C Lamberti Russ, Chem. Rev. 85, 280-307, (2016).
108. Eds S Horikoshi, N Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, Weinheim: Wiley-VCH, (2013).
109. B L Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, Matthews, NC: CEM Publ., (2002).
110. S.E. Park, J.S. Chang, Y.K. Hwang, D.S. Kim, S.H. Jhung and J. S. Hwang, *Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials*, Catal. Survey Asia, 8, 91, (2004).
111. S.H. Jhung, J.S. Chang, J.S. Hwang and S.E. Park, *Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating*, Micropor. Mesopor. Mater., 64, 33 (2003).

112. K.K. Kang, C.H. Park and W.S. Ahn, *Microwave preparation of a titanium-substituded mesoporous molecular sieve*, Catal. Letters, 59, 45 (1999).
113. Y.K. Hwang, J.S. Chang, S.E. Park, D.S. Kim, Y.U. Kwon, S.H. Jhung, J.S. Hwang and M.S. Park, Angew, *Microwave fabrication of MFI zeolite crystals with a fibrous morphology and their applications*, Chem. Int. Ed., 44, 557, (2005).
114. R. Kerner, O. Palchik and A. Gedanken, *Sonochemical and microwave-assisted preparations of PbTe and PbSe. A comparative study*, Chem. Mater., 13, 1413, (2001).
115. Y.P. Xu, Z.J. Tian, S.J. Wang, Y. Hu, L. Wang, B.C. Wang, Y.C. Ma, L. Hou, J. Y. Yu and L. W. Lin, Angew, Chem. Int. Ed., 45, 3965, (2006).
116. S.H. Jhung, J.H. Lee and J.S. Chang, *Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate*, Bull. Korean Chem. Soc., 26, 880, (2005).
117. S. H. Jhung, J. H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey and J. S. Chang, *Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability*, Adv. Mater., 19, 121, (2007).
118. J.S. Choi, W.J. Son, J. Kim and W.S. Ahn, *MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered*, Micropor. Mesopor. Mater., 116, 727, (2008).
119. M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold and M. Mehring, *Evaluation of synthetic methods for microporous MOFs exemplified by the competitive formation of* $[Cu_2(btc)_3(H_2O)_3]$ *and* $[Cu_2(btc)(OH)(H_2O)]$, Micropor. Mesopor. Mater., 132, 121, (2010).
120. K.M.L. Taylor-Pashow, J.D. Rocca, Z. Xie, S. Tran and W. Lin, *Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale MOFs for imaging and drug delivery*, J. Am. Chem. Soc., 131, 14261, (2009).
121. Z. Ni and R. I. Masel, *Rapid production of MOFs via microwave-assisted solvothermal synthesis*, J. Am. Chem. Soc., 128, 12394, (2006).
122. Y.K. Seo, G. Hundal, I.T. Jang, Y.K. Hwang, C.H. Jun and J.S. Chang, *Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous* $Cu_3(BTC)_2$ *from Cu(II)-trimesate mixture*, Micropor. Mesopor. Mater, 119, 331, (2009).
123. J.H. Park, S.H. Park and S.H. Jhung, *Microwave-syntheses of zeolitic imidazolate framework material, ZIF-8*, J. Korean Chem. Soc., 53, 553, (2009).
124. J S Pearsall Cavitation , London: Mills and Boon, (1972)
125. N. Stock and S. Biswas, *Synthesis of MOFs: routes to various MOF topologies, morphologies and composites*, Chem. Rev., 112, 933, (2012).
126. L-G Qiu, Z-Q Li, Y Wu, W Wang, T Xu, X Jiang, *Facile synthesis of nanocrystals of a microporous MOF by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines*, Chem. Commun, 3642, (2008).
127. A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S.L. James, *Solvent-free synthesis of a microporous MOF*, Cryst Eng Comm., 8, 211, (2006).
128. A. Lazuen-Garay, A. Pichon and S.L. James, *Solvent-free synthesis of metal complexes*, Chem. Soc. Rev, 36, 846, (2007).
129. T. Friš i , D.G. Reid, I. Halasz, R.S. Stein, R.E. Dinnebier and M.J. Duer, Angew, *Ion-and Liquid-assisted grinding: Improved mechanochemical synthesis of MOFs reveals salt inclusion and anion templating*, Chem. Int. Ed., 49, 712, (2010).
130. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *MOFs-prospective industrial applications*, J. Mater. Chem., 16, 626, (2006).

131. A.M. Joaristi, J. Juan-AlcanÞiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn and J. Gascon, *Electrochemical synthesis of some archetypical $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Al^{2+}$ MOFs*, Cryst. Growth Des., 12, 3489, (2012).
132. L. Liu, H. Wei, L. Zhang, J. Li and J. Dong, *Ionothermal synthesis of MOF compound $Cu_3(BTC)_2$*, Stud. Surf. Sci. Catal., 174, 459, (2008).
133. S.H. Kim, S.T. Yang, J. Kim and W.S. Ahn, *Sonochemical synthesis of $Cu_3(BTC)_2$ in a deep eutectic mixture of choline chloride/dimethyllurea*, Bull. Korean Chem. Soc., 32, 2783, (2011).
134. Z. Lin, A.M.Z. Slawin and R.E. Morris, *Chiral induction in the ionothermal synthesis of a 3D coordination polymer*, J. Am. Chem. Soc., 129, 4880, (2007).
135. S.H. Kim, S.T. Yang, J. Kim and W.S. Ahn, Bull. Korean Chem. Soc., 32, 2783, (2011).
136. P.M. Schoenecker, G.A. Belancik, B.E. Grabicka and K.S. Walton, *Kinetics study and crystallization process design for scale-up of UiO-66-$NH_2$ synthesis*, AIChE J., 59, 1255, (2013).
137. R. Ameloot, F. Vermoortele, W. Vanhove, M.B.J. Roeffaers, B.F. Sels and D. E. De Vos, *Interfacial synthesis of hollow MOF capsules demonstrating selective permeability*, Nature Chem., 3, 382, (2011).
138. W. Xu, J. Dong, J. Li and F. Wu, *A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 755, (1990).
139. M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P.R.H.P. Rao, M. Nomura and E. Kikuchi, *Conversion of dry gel to microporous xrystals in gas phase*, Topics in Catal., 9, 77, (1999).
140. Q. Shi, Z. Chen, Z. Song, J. Li and J. Dong, *Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors*, Angew. Chem. Int. Ed., 50, 672, (2011).
141. I. Ahmed, J. Jeon, N.A. Khan and S.H. Jhung, *Synthesis of a MOF, iron-benezenetricarboxylate, from dry gels in the absence of acid and salt*, Cryst. Growth Des, 12, 5878, (2012).
142. Camilla Catharina Scherb aus München, *Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks*, (2009).
143. Α. Καναπίτσας, *Μετρήσεις υλικών με τη χρήση διάταξης θερμοβαρυτικής- θερμικής ανάλυσης* , (2013).
144. Βασίλειος Δ. Καραβελίδης, *Παρασκευή νανοσωματιδίων τύπου core-shell για τη στοχευμένη αποδέσμευση του αντικαρκινικού φαρμάκου paclitaxel με χρήση νέων βιοσυμβατών και θερμοευαίσθητων πολυμερικών φορέων*, (2014).
145. J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory*, Elsevier, Amsterdam, (2006).
146. B.G. Pollet, *The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials*, Int. J. Hydrogen Energy, 21, 11986, (2010).
147. T.G. Glover et al., *MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption*, Chemical Engineering Science 66, 163–170, (2011).
148. Manuel Díaz-García, Manuel Sánchez-Sánchez, *Synthesis and characterization of a new Cd-based metal-organic framework isostructural with MOF-74/CPO-27 materials*, Mic and Mes Mat, 190, 248-254, (2014).