



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μικροπορώδη μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs) Zr^{4+}
και σύνθετα υλικά MOF-αλγινικό οξύ
για απομάκρυνση τοξικών-ραδιενεργών οξυανιόντων
και υδρόφοβων οργανικών ρύπων από υδατικά διαλύματα

Σοφία Ράπτη

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΤΗΣ ΥΠΟΨΗΦΙΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΟΣ
κ. ΣΟΦΙΑΣ ΡΑΠΤΗ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΝΟΜΗ ΤΟΥ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή όπως ορίστηκε σύμφωνα με την απόφαση της Γ.Σ.Ε.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Συνεδρίαση 1028/18-12-2020) για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής της κ. **Ράπτη Σοφίας του Χαράλαμπου**, συνήλθε μέσω τηλεδιάσκεψης στην στις **8 Φεβρουαρίου 2021** και ώρα **11:00** όπου παρακολούθησε τη δημόσια υποστήριξη της Διδακτορικής Διατριβής της υποψήφιας διδάκτορος κ. Σοφίας Ράπτη του Χαράλαμπου με τίτλο θέματος:

“ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (MOFs) Zr⁴⁺ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ
ΥΛΙΚΑ MOF-ΑΛΓΙΝΙΚΟ ΟΞΥ ΓΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ-ΡΑΔΙΟΕΝΕΡΓΩΝ
ΟΞΥΑΝΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ”



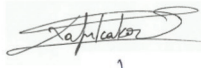




Όλα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής (Ε. Μάνος, Σ. Χατζηκακού, Ι. Πλακατούρας, Δ. Γκιώκας,, Π. Παπαδόπουλος, Α. Τσίπης και Θ. Λαζαρίδης) συμμετείχαν με τηλεδιάσκεψη.

Πριν την έναρξη της συνεδρίας ο Πρόεδρος της επιτροπής Δρ. Εμμανουήλ Μάνος, Αναπληρωτής Καθηγητής, ενημέρωσε τα μέλη για την διαδικασία με βάση τις κείμενες διατάξεις. Η κ. Σοφία Ράπτη ανέπτυξε για μια περίπου ώρα τα κυριότερα αποτελέσματα της διατριβής της, απάντησε σε ερωτήσεις του ακροατηρίου και στην συνέχεια σε ερωτήματα της εξεταστικής επιτροπής.

Στη συνέχεια, η κ. Σοφία Ράπτη μαζί με το ακροατήριο αποσυνδέθηκαν από την τηλεδιάσκεψη, ενώ η επταμελής εξεταστική επιτροπή μετά από σύσκεψη και λεπτομερή συζήτηση έκρινε ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και συμβάλλει στην εξέλιξη της επιστήμης και έτσι αποφάσισε ομόφωνα να προτείνει στη Γ.Σ.Ε.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων την αναγόρευση της κ. Σοφία Ράπτη σε διδάκτορα του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και την απονομή του διδακτορικού διπλώματος με βαθμό **"ΑΡΙΣΤΑ" (Δέκα – 10)**.

Ιωάννινα, 8 Φεβρουαρίου 2021

Η ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Μάνος Εμμανουήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 
2. Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 
3. Χατζηκακού Σωτήριος, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 
4. Παπαδόπουλος Περικλής, Επίκουρος Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 
5. Γκιώκας Δημοσθένης, Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 
6. Τσίπης Αθανάσιος, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 
7. Λαζαρίδης Θεόδωρος, Επίκουρος Καθηγητής Α.Π.Θ. 

στην οικογένειά μου...

I. Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Εμμανουήλ Μάνου, ο οποίος επέβλεψε όλα τα στάδια της εκπόνησης συμβάλλοντας καθοριστικά μέχρι την ολοκλήρωση της διατριβής. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για τις επιστημονικές συμβουλές, την επίβλεψη και την στενή καθοδήγηση, οι οποίες αποτέλεσαν καθοριστικό παράγοντα για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστώ θερμά τα μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής του Καθηγητή Σωτήριο Χατζηκακού και τον Καθηγητή Ιωάννη Πλακατούρα για τις υποδείξεις και τις παρατηρήσεις τους κατά την διάρκεια της παρούσας διατριβής και επιπρόσθετα τον κ. Πλακατούρα για την επίλυση-βελτιστοποίηση δομών με περίθλαση ακτίνων X σκόνης. Όπως επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της Εξεταστικής του Επιτροπής τον Δρ. Περικλή Παπαδόπουλο (Επίκουρο Καθηγητή, Τμήμα Φυσικής-Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων) για τις μετρήσεις διαβρεξιμότητας επιφανειών, τον Δρ. Δημοσθένη Γκιώκα (Αναπληρωτή Καθηγητή, Τμήμα Χημείας- Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων) για τις μελέτες με HPLC και τις μετρήσεις ατομικής απορρόφησης, τον Δρ. Θεόδωρο Λαζαρίδη (Επίκουρο Καθηγητή, Τμήμα Χημείας-Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης) για τις μελέτες φωτοφωταύγειας και τον Δρ. Αθανάσιο Τσίπη (Καθηγητή, Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων) για τις θεωρητικές μελέτες όπως επίσης, θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για τις υποδείξεις και τις συμβουλές τους σχετικά με την επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διδακτορικής Διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή Μερκούριο Κανατζίδη (Καθηγητή, Materials Science and Engineering-Northwestern University) και τους Δρ. Debajit Sarma, Δρ. Χρήστο Μαλλιάρκα και τον Δρ. Ιωάννη Σπανόπουλο από την ερευνητική του ομάδα για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας μάζας- επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) και για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δρ. Γεράσιμο Αρματά (Αναπληρωτή Καθηγητή, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών- Πανεπιστήμιο Κρήτης) και την υποψήφια Δρ. Ευαγγελία Σκλήρη από την ερευνητική του ομάδα για τις μελέτες ποροσιμετρίας. Ακόμα θερμές ευχαριστίες οφείλω στην Δρ. Φωτεινή Νόλη (Αναπληρώτρια

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καθηγήτρια, Τμήματος Χημείας- Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης) και την Δρ. Αργυρώ Δαφνομήλη από την ερευνητική της ομάδα για τις μελέτες ιοντοανταλλαγής $^{99m}\text{TcO}_4^-$, όπως επίσης και στην Δρ. Ειρήνη Μαργιωλάκη (Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήματος Βιολογίας-Πανεπιστήμιο Πατρών) και τον Δρ. Αλέξανδρο Βαλμά για τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ σε σκόνη με σύχνοτρο (SR-XRPD). Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο Δρ. Σταύρο Διαμαντή από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Λαζαρίδη για τις μελέτες φωταύγειας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και όλους τους συναδέλφους με τους οποίους συνεργαστήκαμε κατά τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας την Δρ. Αναστασία Πουρνάρα, την Ελευθερία Παπαζώη, την Χριστίνα Μπίκα, τον Στέφανο Σίμο, τον Πέτρο Γεωργιανό, τον Δημήτρη Ευαγγέλου και την Χριστιάννα Κόλια. Όπως επίσης ευχαριστώ ιδιαίτερα και όλους τους συναδέλφους-φίλους που απέκτησα στο Τμήμα Χημείας για την βοήθεια τους και την συνεργασία τους, όπου χρειάστηκε ήταν πάντα εκεί για μένα.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ ανήκει δικαιωματικά στην οικογένειά μου που με στηρίζει όλα αυτά τα χρόνια και τους αφιερώνω αυτήν την διατριβή με όλη μου την αγάπη.

Σοφία Χ. Ράπτη

Ιωάννινα, Ιανουάριος 2021

II. Περίληψη

Το θέμα της παρούσας διατριβής αφορά τη σύνθεση και τη μελέτη νέων Zr^{4+} -MOFs με υποκαταστάτες ανάλογα του τερεφθαλικού οξέος με στόχο την απομόνωση μικροπορωδών MOFs και τη μελέτη τους ως ροφητές και αισθητήρες φωτοφωταύγειας για τοξικά ανιόντα. Όπως επίσης και η περαιτέρω ανάπτυξη αυτών των υλικών μέσω μετασυνθετικής τροποποίησης με αλγινικό οξύ ώστε να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά υλικά σε ιοντοανταλλακτικές στήλες. Επιπλέον, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η σύνθεση νέων Zr -MOFs με υποκαταστάτες ανάλογα του τερεφθαλικού οξέος και ομάδες μακράς αλυσίδας αλκυλίων με στόχο την απομόνωση μικροπορωδών υδρόφοβων-υπερυδρόφοβων MOFs πολλά υποσχόμενων στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων. Ωστόσο, λόγω της μικρής μηχανικής αντοχής που παρουσίασαν αυτά τα υλικά δεν ήταν εφικτή η πρακτική εφαρμογή στην επεξεργασία υδατικών ρύπων και έτσι στοχεύσαμε στην χημική ενσωμάτωσή τους σε υφάσματα, τα οποία ήταν αρχικά τροποποιημένα με πολυντοπαμίνη.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε εφικτή η σύνθεση και η απομόνωση 14 οργανικών ενώσεων (υποκαταστατών)-ανάλογα του τερεφθαλικού οξέος με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, 15 μεταλλοργανικών πολυμερών (MOFs), 3 σύνθετων MOFs με αλγινικό οξύ για την χρήση τους ως στατικές φάσεις σε ιοντοανταλλακτικές στήλες, 3 MOFs ενσωματωμένων σε υφάσματα και η απομόνωση 10 υλικών τα οποία έχουν ροφήσει ανιόντα. Συγκεκριμένα, περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των οργανικών ενώσεων: 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιο)-τερεφθαλικού οξέος (H_2PATP), 2,5-διάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($(NH_2)_2BDC$), 2-αιθυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_2H_5NH-H_2BDC$), 2-προπυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_3H_7NH-H_2BDC$), 2-ισοβουτυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_4H_9NH-H_2BDC$), 2-βουτυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_4H_9NH-H_2BDC$), 2-πεντυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_5H_{11}NH-H_2BDC$), 2-εξυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_6H_{13}NH-H_2BDC$), 2-επτυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_7H_{15}NH-H_2BDC$), 2-οκτυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_8H_{17}NH-H_2BDC$), 2-νονυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_9H_{19}NH-H_2BDC$), 2-δεκυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_{10}H_{21}NH-H_2BDC$), 2-ενδεκυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_{11}H_{23}NH-H_2BDC$) και 2-δοδεκυλάμινο-τερεφθαλικού οξέος ($C_{12}H_{25}NH-H_2BDC$), των μεταλλοργανικών πολυμερών: MOR-1 ($[Zr_6O_4(OH)_4(NH_3^+BDC)_6]Cl_6$), MOR-2 ($H_{16}[Zr_6O_{16}(H_2PATP)_4]Cl_8$), MOR-3 ($[Zr_6O_4(OH)_4((NH_2)_2BDC)_6]Cl_{12}$), ET-MOF ($H_{16}[Zr_6O_{16}(C_2H_5NH-H_2BDC)_4]$), PROP-MOF ($H_{16}[Zr_6O_{16}(C_3H_7NH-H_2BDC)_4]$), SBUT-MOF ($H_{16}[Zr_6O_{16}(C_4H_9NH-H_2BDC)_4]$),

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

BUT-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$), PENT-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$), HEX-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$), OCT-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$), NON-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$), DEC-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$), UNDEC-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$) και DODEC-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$), των σύνθετων MOR-1-HA, MOR-2-HA και BUT-MOF/HA, των υφασμάτων/PDA/MOFs: ύφασμα/PDA/MOR-1, ύφασμα/PDA/OCT-MOF και ύφασμα/PDA/NON-MOF και τέλος ο χαρακτηρισμός των μεταλλοργανικών πολυμερών τα οποία έχουν ροφήσει τοξικά ανιόντα: MOR-1@Cr(VI) ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_3^+-\text{BDC})_6](\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_3$), MOR-1/ReO₄⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_3^+-\text{BDC})_6](\text{ReO}_4)_4\text{Cl}_2$), MOR-2@Cr₂O₇²⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{Cr}_2\text{O}_7)_4(\text{H}_2\text{PATP})_4]$), MOR-2@CrO₄²⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{PATP})_4]$), MOR-2/ReO₄⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{ReO}_4)_8(\text{H}_2\text{PATP})_4]$), MOR-3@Cr₂O₇²⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4((\text{NH}_2)_2\text{BDC})_6](\text{Cr}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_4$), MOR-3@CrO₄²⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4((\text{NH}_2)_2\text{BDC})_6](\text{CrO}_4)_4\text{Cl}_4$), ($\text{H}_{10}[\text{Zr}_6\text{O}_{12}(\text{SeO}_4)_2(\text{BUT}-\text{NH}-\text{BDC})_4]$) BUT-MOF/SeO₄²⁻, BUT-MOF/HSeO₃²⁻ ($\text{H}_4[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{HSeO}_3)_4(\text{BUT}-\text{NH}-\text{BDC})_4]$), BUT-MOF/SeCN⁻, ($\text{H}_{12}[\text{Zr}_6\text{O}_{12}(\text{SeCN})_4(\text{BUT}-\text{NH}-\text{BDC})_4]$).

Μελετήθηκαν λεπτομερώς οι ιδιότητες ρόφησης του MOR-1, MOR-2 και MOR-3 για ανιόντα Cr(VI) με πειράματα διαλείποντος έργου και με πειράματα ιοντοανταλλακτικών στηλών για τα δύο πρώτα. Επίσης μελετήθηκαν οι ιδιότητες ρόφησης του MOR-1 και του MOR-2 στην ιοντοανταλλαγή ανιόντων Re(VII) και Tc(VII). Επιπλέον, για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF πραγματοποιήθηκαν λεπτομερείς μελέτες για την ικανότητα ρόφησης ανιόντων Se(VI), Se(IV) και SeCN⁻. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν μελέτες φωταύγειας για την ανίχνευση τοξικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα όπως ανιόντα Re(VII) για το MOR-1 και το MOR-2 και ανιόντα Cr(VI) για το MOR-2. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μελέτες για την απομάκρυνση αντηλιακών ενώσεων: Βενζοφαινόνη-3 (BZ3), 4-ισοαμυλ μεθοξυκιναμωμικό (IMC), 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφορά (4-MBO), Οκτοκρυλένιο (OCR), 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξυκιναμωμικό (EMC) και αιθυλεξυλ διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) με τα υφάσματα ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF.

III. Abstract

The scope of the present thesis is the synthesis and investigation of new zirconium(IV) metal organic frameworks (Zr^{4+} -MOFs) based on terephthalate ligands. Microporous MOFs featuring an 8-connected net were isolated and their application as sorbents and luminescent sensors for toxic anions is presented. These materials were further combined with alginic acid and successfully used as stationary phase in ion-exchange column for wastewater treatment. In addition, the synthesis of new Zr^{4+} -MOFs based on similar terephthalate ligands and long alkyl functional groups was studied, aiming at the isolation of microporous hydrophobic-superhydrophobic MOFs. These materials showed great potential in the removal of organic pollutants. However, due to their low mechanical strength, their application in the treatment of pollutants in aqueous media was not possible. Thus, they were chemically incorporated in fabrics, which were originally modified with polydopamine.

In the present thesis, the synthesis and characterization of various materials are described. More precisely, 14 organic terephthalate compounds (ligands) with different functional groups, 15 MOFs, 3 MOF-alginic acid composites used as stationary phase in ion-exchange columns and 3 fabrics with incorporated MOFs are synthesized. Moreover, 10 materials with sorbed anions were isolated. In detail, the synthesis and characterization of the following are described: Organic compounds: 2 -((pyridinyl-2-methyl)ammonium)-terephthalic acid (**H₂PATP**), 2,5-diamino-terephthalic acid (**(NH₂)₂BDC**), 2-ethylamino-terephthalic acid (**C₂H₅NH-H₂BDC**), 2-propylamino-terephthalic acid (**C₃H₇NH-H₂BDC**), 2-isobutylamino-terephthalic acid (**C₄H₉NH-H₂BDC**), 2-butylamino-terephthalic acid (**C₄H₉NH-H₂BDC**), 2-pentylamino-terephthalic acid (**C₅H₁₁NH-H₂BDC**), 2-hexylamino-terephthalic acid (**C₆H₁₃NH-H₂BDC**), 2-heptylamino-terephthalic acid (**C₇H₁₅NH-H₂BDC**), 2-octylamino-terephthalic acid (**C₈H₁₇NH-H₂BDC**), 2-nonylamino-terephthalic acid (**C₉H₁₉NH-H₂BDC**), 2-decylamino-terephthalic acid (**C₁₀H₂₁NH-H₂BDC**), 2-undecylamino-terephthalic acid (**C₁₁H₂₃NH-H₂BDC**) and 2-dodecylamino-terephthalic acid (**C₁₂H₂₅NH-H₂BDC**). Metal organic frameworks: MOR-1 (**[Zr₆O₄(OH)₄(NH₃⁺BDC)₆]Cl₆**), MOR-2 (**H₁₆[Zr₆O₁₆(H₂PATP)₄]Cl₈**), MOR-3 (**[Zr₆O₄(OH)₄((NH₂)₂BDC)₆]Cl₁₂**), ET-MOF (**H₁₆[Zr₆O₁₆(C₂H₅NH-H₂BDC)₄]**), PROP-MOF (**H₁₆[Zr₆O₁₆(C₃H₇NH-H₂BDC)₄]**), BUT-MOF (**H₁₆[Zr₆O₁₆(C₄H₉NH-H₂BDC)₄]**), PENT-MOF (**H₁₆[Zr₆O₁₆(C₅H₁₁NH-H₂BDC)₄]**), HEX-MOF (**H₁₆[Zr₆O₁₆(C₆H₁₃NH-H₂BDC)₄]**), OCT-MOF (**H₁₆[Zr₆O₁₆(C₈H₁₇NH-H₂BDC)₄]**), NON-MOF (**H₁₆[Zr₆O₁₆(C₉H₁₉NH-H₂BDC)₄]**), DEC-

ABSTRACT

MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$), UNDEC-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$) and DODEC-MOF ($\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}-\text{H}_2\text{BDC})_4]$). MOF-alginate acid composites: MOR-1-HA, MOR-2-HA and BUT-MOF/HA. Fabric/PDA/MOFs: fabric/PDA/MOR-1, fabric/PDA/OCT-MOF and fabric/PDA/NON-MOF and finally the characterization of MOFs which had sorbed toxic anions, i.e.: MOR-1@Cr(VI) ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_3^{3+}-\text{BDC})_6](\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_3$), MOR-1/ReO₄⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_3^{3+}-\text{BDC})_6](\text{ReO}_4)_4\text{Cl}_2$), MOR-2@Cr₂O₇²⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{Cr}_2\text{O}_7)_4(\text{H}_2\text{PATP})_4]$), MOR-2@CrO₄²⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{PATP})_4]$), MOR-2/ReO₄⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{ReO}_4)_8(\text{H}_2\text{PATP})_4]$), MOR-2/ReO₄⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4((\text{NH}_2)_2\text{BDC})_6](\text{Cr}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_4$), MOR-3@Cr₂O₇²⁻ ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4((\text{NH}_2)_2\text{BDC})_6](\text{CrO}_4)_4\text{Cl}_4$), MOR-3@CrO₄²⁻, BUT-MOF/SeO₄²⁻ ($\text{H}_{10}[\text{Zr}_6\text{O}_{12}(\text{SeO}_4)_2(\text{BUT}-\text{NH}-\text{BDC})_4]$), BUT-MOF/HSeO₃²⁻ ($\text{H}_4[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{HSeO}_3)_4(\text{BUT}-\text{NH}-\text{BDC})_4]$) BUT-MOF/HSeO₃²⁻ and BUT-MOF/SeCN⁻. ($\text{H}_{12}[\text{Zr}_6\text{O}_{12}(\text{SeCN})_4(\text{BUT}-\text{NH}-\text{BDC})_4]$).

Cr(VI) batch sorption studies were performed for MOR-1, MOR-2 and MOR-3, whereas the column Cr(VI) sorption properties of MOR-1 and MOR-2 were also investigated. Furthermore, the sorption properties of MOR-1 and MOR-2 towards ReO₄⁻ and TcO₄⁻ were studied in detail. Regarding ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF and BUT-MOF, detailed studies were performed on their sorption capacity for Se(VI), Se(IV) and SeCN⁻ anions. In addition, the luminescence sensing capability of MOR-1 and MOR-2 was evaluated for the detection of toxic anions in aqueous solutions, such as Re(VII) anions (both for MOR-1 and MOR-2) and Cr(VI) anions (for MOR-2). Finally, studies were performed for the removal of sunscreens: benzophenone-3 (BZ3), 4-isoamyl methoxycinnamate (IMC), 3-(4-methylbenzylidene) camphor (4-MBO), octocrylene (OCR), 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate (EMC) and ethylhexyl dimethyl PABA (EDP) using fabric/MOR-1, fabric/OCT-MOF and fabric/NON-MOF.

IV. Περιεχόμενα

I. Ευχαριστίες	i
II. Περίληψη.....	iii
III. Abstract	v
IV. Περιεχόμενα.....	vii
V. Περιεχόμενα Σχημάτων	xv
VI. Περιεχόμενα Πινάκων.....	xlix
1. Εισαγωγή	
1.1 Εισαγωγή στα Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή	3
1.1.1 Πολυμερή ένταξης (Coordination Polymers, CP) και Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks, MOFs)	3
1.1.2 Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs	4
1.1.3 Δομικά Χαρακτηριστικά των MOFs	5
1.1.4 Zr ⁴⁺ - MOFs.....	9
1.1.5 Ιδιότητες & Εφαρμογές των MOFs.....	25
1.1.5.1 Αποθήκευση Αερίων (H ₂ , CO ₂ και CH ₄)	25
1.1.5.2 Καταλύτες.....	28
1.1.5.3 Απορρόφηση μορίων	29
1.1.5.4 Αισθητήρες	30
1.2 MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής-ρόφησης ανιόντων.....	38
1.2.1 MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων Cr(VI)	39
1.2.2 MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων Tc(VII)/Re(VII)	51
1.2.3 MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων Se(IV/VI)	57

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.3 Υδρόφοβα Μεταλλοργανικά Πολυμερή	61
1.3.1 Μέθοδοι Σύνθεσης Υδρόφοβων MOFs.....	61
1.3.1.1 Υδρόφοβα Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή βασισμένα σε Υδρόφοβους Υποκαταστάτες.....	63
1.3.1.2 Υδρόφοβα Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή με Μετασυνθετική Τροποποίηση	68
1.3.1.3 Υδρόφοβα Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή με εισαγωγή εξωτερικών κυματοειδών επιφανειών	72
1.3.1.4 Υδρόφοβα Σύνθετα Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή	74
1.3.2 Ιδιότητες & Εφαρμογές Υδρόφοβων MOFs	76
1.3.2.1 Προσροφητικός Διαχωρισμός Λαδιών ή Αλκοολών από το νερό.....	76
1.3.2.2 Διαχωρισμός και Αποθήκευση Αερίων	80
1.3.2.3 Αυτό-καθαρισμός.....	82
1.3.2.4 Υγρά Μάρμαρα.....	84
1.4 Επικάλυψη Επιφανειών	85
1.4.1 Μέθοδοι Πολυμερισμού Ντοπαμίνης.....	86
1.5 Στόχος- Συνοπτική Περιγραφή των Αποτελεσμάτων	89
2. Πειραματικό Μέρος	
2.1 Αντιδραστήρια.....	95
2.2 Σύνθεση Υλικών.....	95
2.2 ^α Οργανικοί Υποκαταστάτες	95
2.2 ^β Μεταλλοργανικά Πολυμερή.....	97
2.2 ^γ Σύνθετα Υλικά.....	99
2.2 ^δ Υλικά τα οποία προέκυψαν μετά την Ρόφηση Ανιόντων.....	100
2.2 ^ε Τροποποιημένα Υφάσματα με μεταλλοργανικά πολυμερή	100
2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού-Οργανολογία	101

2.4 Προετοιμασία Ιοντοανταλλακτικής Στήλης MOR-HA/Άμμου	113
2.5 Διαδικασία Ιοντοανταλλαγής με πειράματα διαλείποντος έργου	113
2.6 Διαδικασία Ιοντοανταλλαγής $^{99}\text{TcO}_4^-$ με πειράματα διαλείποντος έργου	113
2.7 Διαδικασία Ιοντοανταλλαγής σε Στήλη	114
2.8 Θεωρητικοί Υπολογισμοί.....	114
3. Αποτελέσματα-Συζήτηση	
3.1 Σύνθεση και Απομόνωση Υλικών.....	117
3.1.1 Σύνθεση Υποκαταστατών	117
3.1.1.1 Σύνθεση 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιο)-τερεφθαλικού οξέος (H ₂ PATP)	117
3.1.1.2 Σύνθεση 2,5-διάμινο-τερεφθαλικού οξέος [(NH ₂) ₂ BDC)].....	118
3.1.1.3 Σύνθεση αλκυλάμινο-τερεφθαλικών οξέων (RNH-H ₂ BDC, R=C _n H _{2n+1} , n=2-12)	120
3.1.2 Σύνθεση και Απομόνωση Υλικών.....	123
3.1.2.1 Σύνθεση MOR-1.....	123
3.1.2.2 Σύνθεση MOR-1-HA.....	124
3.1.2.3 Απομόνωση MOR-1-HA@Cr(VI)	126
3.1.2.4 Απομόνωση MOR-1/ReO ₄	127
3.1.2.5 Σύνθεση MOR-2.....	127
3.1.2.6 Σύνθεση MOR-2-HA.....	128
3.1.2.7 Απομόνωση MOR-2-HA@Cr ₂ O ₇ ²⁻	129
3.1.2.8 Απομόνωση MOR-2-HA@CrO ₄ ²⁻	130
3.1.2.9 Απομόνωση MOR-2/ReO ₄	130
3.1.2.10 Σύνθεση MOR-3.....	131
3.1.2.11 Απομόνωση MOR-3@Cr ₂ O ₇ ²⁻	131
3.1.2.12 Απομόνωση MOR-3@CrO ₄ ²⁻	132

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3.1.2.13	Σύνθεση ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF & BUT-MOF	132
3.1.2.14	Απομόνωση BUT-MOF/SeO ₄ ²⁻	133
3.1.2.15	Απομόνωση BUT-MOF/HSeO ₃ ²⁻	133
3.1.2.16	Απομόνωση BUT-MOF/SeCN ⁻	134
3.1.2.17	Σύνθεση PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF & DODEC-MOF	134
3.1.3	Σύνθεση τροποποιημένων υφασμάτων με πολυντοπαμίνη και μεταλλοργανικά πολυμερή (Υφάσματα/PDA/MOFs).....	135
3.2	Χαρακτηρισμός	138
3.2.1	Χαρακτηρισμός Υποκαταστατών	138
3.2.1.1	Χαρακτηρισμός 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιο)-τερεφθαλικό οξύ (H ₂ PATP)	138
3.2.1.2	Χαρακτηρισμός 2,5-διάμινο-τερεφθαλικού οξέως [(NH ₂) ₂ BDC].....	139
3.2.1.3	Χαρακτηρισμός αλκυλάμινο-τερεφθαλικών οξέων (RNH-H ₂ BDC, R=C _n H _{2n+1} , n=2-12).....	139
3.2.2	Χαρακτηρισμός Υλικών	146
3.2.2.1	Χαρακτηρισμός MOR-1 και MOR-1-HA	146
3.2.2.2	Χαρακτηρισμός MOR-1-HA@Cr(VI).....	150
3.2.2.3	Χαρακτηρισμός MOR-1/ReO ₄ ⁻	154
3.2.2.4	Χαρακτηρισμός MOR-2 και MOR-2-HA	157
3.2.2.5	MOR-2-HA@Cr ₂ O ₇ ²⁻	163
3.2.2.6	MOR-2@CrO ₄ ²⁻	166
3.2.2.7	Χαρακτηρισμός MOR-2/ReO ₄ ⁻	169
3.2.2.8	Χαρακτηρισμός MOR-3	173
3.2.2.9	MOR-3@Cr ₂ O ₇ ²⁻	175
3.2.2.10	MOR-3@CrO ₄ ²⁻	176

3.2.2.11 ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF & BUT-MOF	177
3.2.2.12 BUT-MOF/SeO ₄ ²⁻	187
3.2.2.13 BUT-MOF/SeO ₃ ²⁻	190
3.2.2.14 BUT-MOF/SeCN ⁻	192
3.2.2.15 PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF & DODEC-MOF	195
3.2.3 Ύφασμα/PDA/MOFs	204
3.3 Μελέτες Ιοντοανταλλαγής με πειράματα διαλείποντος έργου και Μελέτες Ιοντοανταλλαγής σε στήλη	207
3.3.1.1 Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης Cr(VI) για MOR-1 και MOR-1-HA	207
3.3.1.2 Κινητική Μελέτη Cr(VI) για το MOR-1-HA	210
3.3.1.3 Μελέτη ιοντοανταλλαγής Cr(VI) σε μεταβλητό pH για το MOR-1-HA	211
3.3.1.4 Μελέτη Εκλεκτικότητας Cr(VI) για το MOR-1-HA	211
3.1.1.5 Προετοιμασία Ιοντοανταλλακτικής Στήλης MOR-HA/Άμμου	212
3.3.1.6 Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) της στήλης MOR-1-HA/άμμου	214
3.3.1.7 Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) από βιομηχανικά λύματα με χρήση της στήλης MOR-1-HA/άμμου	217
3.3.1.8 Μηχανισμός Ρόφησης Cr(VI) από το MOR-1	222
3.3.1.9 Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-1	226
3.3.1.10 Κινητική Μελέτη ReO ₄ ⁻ για το MOR-1	227
3.3.1.11 Προσδιορισμός ρόφησης TcO ₄ ⁻ για το MOR-1	228
3.3.1.12 Μελέτη Εκλεκτικότητας των MOR-1 για ReO ₄ ⁻	230
3.3.1.13 Μηχανισμός Ρόφησης ReO ₄ ⁻ /TcO ₄ ⁻ από το MOR-1	231

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3.3.2.1	Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για το MOR-2 και το MOR-2-HA	233
3.3.2.2	Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης CrO_4^{2-} για το MOR-2 και το MOR-2-HA.....	235
3.3.2.3	Κινητική Μελέτη Cr(VI) για το MOR-2	236
3.3.2.4	Κινητική Μελέτη Cr(VI) για το MOR-2-HA	237
3.3.2.5	Μελέτη ιοντοανταλλαγής Cr(VI) σε μεταβλητό pH για το MOR-2... 237	
3.3.2.6	Μελέτη Εκλεκτικότητας Cr(VI) για το MOR-2	238
3.3.2.7	Μελέτες ρόφησης Cr(VI), με πόσιμα και βιομηχανικά διαλύματα για το MOR-2-HA.....	239
3.3.2.8	Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) (με τη μορφή $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) της στήλης MOR-2-HA / άμμου	240
3.3.2.9	Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) (με τη μορφή CrO_4^{2-}) της στήλης MOR-2-HA / άμμου	244
3.3.2.10	Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) από βιομηχανικά λύματα της στήλης MOR-2-HA / άμμου	245
3.3.2.11	Μηχανισμός Ρόφησης Cr(VI) από το MOR-2.....	248
3.3.2.12	Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2	251
3.3.2.13	Κινητική Μελέτη ReO_4^- για το MOR-2.....	253
3.3.2.14	Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Re(VII) της στήλης MOR-2-HA / άμμου.....	255
3.3.2.15	Προσδιορισμός ρόφησης TcO_4^- για το MOR-2	257
3.3.2.16	Μελέτη Εκλεκτικότητας του MOR-2 για $\text{ReO}_4^- / \text{TcO}_4^-$	259
3.3.2.17	Μηχανισμός Ρόφησης $\text{ReO}_4^- / \text{TcO}_4^-$ από το MOR-2.....	260
3.3.3	Προσδιορισμός ρόφησης Cr(VI) για το MOR-3	262
3.3.4.1	Προσδιορισμός ρόφησης SeO_3^{2-} για το ET-MOF	265
3.3.4.2	Προσδιορισμός ρόφησης SeO_4^{2-} για το ET-MOF	266

3.3.4.3	Προσδιορισμός ρόφησης SeCN^- για το ET-MOF	267
3.3.5.1	Προσδιορισμός ρόφησης SeO_3^{2-} για το PROP-MOF	268
3.3.5.2	Προσδιορισμός ρόφησης SeO_4^{2-} για το PROP-MOF	269
3.3.5.3	Προσδιορισμός ρόφησης SeCN^- για το PROP-MOF	270
3.3.6.1	Προσδιορισμός ρόφησης SeO_3^{2-} για το SBUT-MOF	270
3.3.6.2	Προσδιορισμός ρόφησης SeO_4^{2-} για το SBUT-MOF	271
3.3.6.3	Προσδιορισμός ρόφησης SeCN^- για το SBUT-MOF	272
3.3.7.1	Προσδιορισμός ρόφησης Se(IV) για το BUT-MOF	273
3.3.7.2	Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Se(IV) της στήλης BUT-MOF/HA/άμμου	277
3.3.7.3	Μηχανισμός ρόφησης Se(IV) από το BUT-MOF	278
3.3.7.4	Προσδιορισμός ρόφησης Se(VI) για το BUT-MOF	279
3.3.7.5	Μηχανισμός ρόφησης Se(VI) από το BUT-MOF	282
3.3.7.6	Προσδιορισμός ρόφησης SeCN^- για το BUT-MOF	283
3.3.7.7	Μηχανισμός ρόφησης SeCN^- από το BUT-MOF	286
3.3.8.1	Εξήγηση της εκλεκτικότητας των MOFs για Se(IV)	286
3.3.8.2	Σύγκριση του BUT-MOF και των ανάλογων υλικών με άλλα ροφητικά υλικά για ανιονικά είδη Se	289
3.4	MOFs ως αισθητήρες φωταύγειας για τοξικά ανιόντα από υδατικά διαλύματα	291
3.4.1	Τα MOR-1 ως αισθητήρες φωταύγειας Re(VII) από υδατικά διαλύματα	291
3.4.2	Το MOR-2 ως αισθητήρας φωταύγειας Cr(VI) από υδατικά διαλύματα	296
3.4.3	Το MOR-2 ως αισθητήρας φωταύγειας Re(VII) από υδατικά διαλύματα	300
3.5	Απομάκρυνση αντηλιακών ενώσεων με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα Ύφασμα/OCT-MOF και Ύφασμα/NON-MOF	305
3.5.1	Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Βενζοφαινόνης-3 (BZ-3) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα	307

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3.5.2 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 4-Ισοαμυλ Μεθοξυκινναμικού (IMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα.....	309
3.5.3 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενο) Καμφοράς (4-MBC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα	311
3.5.4 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Οκτοκυρλενίου (OCR) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα	313
3.5.5 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκινναμωμικού..(EMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα	315
3.5.6 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα.....	317
4. Συμπεράσματα-Μελλοντική Έρευνα	323
5. Βιβλιογραφία.....	331
6. Παράρτημα.....	357

V. Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 1.1.1 Σχηματική αναπαράσταση 1D, 2D και 3D πολυμερών ένταξης	3
Σχήμα 1.1.2. Μερικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση MOFs.....	4
Σχήμα 1.1.3.1 Σχηματική αναπαράσταση της συναρμολόγησης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) με συμπολυμερισμό μεταλλικών ιόντων με οργανικούς υποκαταστάτες	6
Σχήμα 1.1.3.2 Σχηματισμός SBUs με δομή “τροχού πτερυγίου” σε ένα μονοδιάστατο πολυμερές ένταξης	7
Σχήμα 1.1.3.3 Οι δομικές μονάδες καθώς και οι υποκαταστάτες των ενώσεων MOF-5, IRMOF-3, MOF-177, IRMOF-62, MOF-199 και MOF-74. Η δομική μονάδα $Zn_4O(CO_2)_6$ που ενώνεται με τα: τереφθαλικό οξύ (MOF-5), 2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ (IRMOF-3), βενζολο-1,3-5-τρις(4-βενζοϊκό οξύ) (MOF-177) και το διακετυλενο-1,4-δισ(4-βενζοϊκό οξύ) (IRMOF-62). Η δομική μονάδα $Cu_2(CO_2)_4$ που ενώνεται με το τριμεσικό οξύ (MOF-199) και το 1D πολυμερές $Zn_2O_2(CO_2)_2$ που ενώνεται με το 2,5-διυδροξυτερεφθαλικό οξύ (MOF-74)	8
Σχήμα 1.1.3.4 α) Το κυβικό τρισδιάστατο πλέγμα του MOF-5. Στα αριστερά φαίνονται οι οκταεδρικές ανόργανες μονάδες $Zn_4O(BDC)_3$ και στα δεξιά ο υποκαταστάτης BDC, β) Η τρισδιάστατη δομή του MOF-5.....	9
Σχήμα 1.1.4.1 α) Η μεταλλική πλειάδα $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$, b) η δευτερεύουσα δομική μονάδα $Zr_6O_4(OH)_4(COO)_{12}$ (SBU), c) πολυεδρική αναπαράσταση της SBU και οι κρυσταλλικές δομές των d) UiO-66, e) UiO-67 και f) UiO-68 με τους αντίστοιχους H_2L υποκαταστάτες BDC ²⁻ , BPDC ²⁻ και TPDC ²⁻ . (ZrO ₈ : μωβ, O: κόκκινο, C: γκρι τα άτομα H παραλείπονται).....	10
Σχήμα 1.1.4.2 Η τρισδιάστατη δομή του UiO-66, (a) διευθέτηση των οκταεδρικών (κίτρινο) κλωβών στη δομή, (b) διευθέτηση των τετραεδρικών (πράσινο) κλωβών στη δομή, (c) και (d) μεγενθύμενη απεικόνιση ενός οκταεδρικού και ενός τετραεδρικού κλωβού, αντίστοιχα.....	11

Σχήμα 1.1.4.3 a) Η κρυσταλλική δομή του UiO-66 χωρίς ατέλειες, η διαδικασία δημιουργίας ατελειών στο UiO-66 b) με την αντικατάσταση ενός υποκαταστάτη BDC ²⁻ από δύο μονοκαρβοξυλικές ομάδες (με μπλε) (μία ατέλεια υποκαταστάτη ανά μονάδα τύπου UiO-66) και c) με αντικατάσταση ενός Zr ₆ O ₆ (BDC) ₁₂ από 12 μονοκαρβοξυλικές ομάδες (μία ατέλεια μεταλλικής πλειάδας ανά μονάδα τύπου UiO-66)(ZrO ₈ : μωβ, O: κόκκινο, C: γκρι τα άτομα H παραλείπονται).....	12
Σχήμα 1.1.4.4 Δομικές μονάδες του BUT-39 (a) τετραεδρική και (b) παραμορφωμένη οκταεδρική, οι αντίστοιχες δομές του υποκαταστάτη (c) για την τετραεδρική δομική μονάδα και (d) για την παραμορφωμένη οκταεδρική δομική μονάδα. (e) Η δομή του BUT-39 και (f) η τοπολογία του 3,9-συνδεδεμένου δικτύου του BUT-39	14
Σχήμα 1.1.4.5 Η κρυσταλλική δομή του MOF-808. Τριγωνικές αντιπρισματικές SBUs συνδέονται με τριγωνικούς τρικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες BTC σχηματίζοντας τετραεδρικές μονάδες. Η δομή του MOF-808 μπορεί να περιγραφεί είτε spn είτε dia τοπολογίας ανάλογα με την υποομάδα που επιλέγεται ως κόμβος. (Zr: μπλε, O: κόκκινο, C: γκρι τα άτομα H παραλείπονται).....	15
Σχήμα 1.1.4.6 Κρυσταλλική δομή και δομικά χαρακτηριστικά του Corrole-MOF-1 (a) τρικαρβοξυλικός υποκαταστάτης κορόλης, (b) η δομή 9-συνδέσεων της μεταλλικής πλειάδας Zr ₆ , (c) το δίκτυο (3,9)-συνδέσεων του Corrole-MOF-1 και (d) η δομή του Corrole-MOF-1	16
Σχήμα 1.1.4.7 Η δομή του NU-1000 csq τοπολογίας, η οποία αποτελείται από τις πλειάδες Zr ₆ και τον υποκαταστάτη H ₄ TBAPY.....	17
Σχήμα 1.1.4.8 (α) Η δομή των Spiro-1 και Spiro-2 τοπολογίας sjt-a, οι οποίες αποτελούνται από τις πλειάδες Zr ₆ και τον υποκαταστάτη H ₄ L _{1,2} . (β) Ο κλωβός εξαγωνικής διπυραμίδας του Spiro-1 και (γ) η 3D πορώδη δομή του Spiro-1 (κατά μήκος του άξονα c)	18
Σχήμα 1.1.4.9 Σύγκριση των δομικών χαρακτηριστικών του PCN-136 και του rbz-MOF-1 (a-c) οι δομές των πλειάδων Zr ₆ , οι υποκαταστάτες HCHC και HCBB, (d-e) οι τρισδιάστες δομές του PCN-136 και του rbz-MOF-1 και (f) το rbz-δίκτυο.....	20
Σχήμα 1.1.4.10 Η μεταλλική πλειάδα Zr ₆ για το BUT-46 με τέσσερις διαφορετικούς τερματικούς υποκαταστάτες, με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες	21

Σχήμα 1.1.4.11 Απεικόνιση σύνθεσης Zr-MOFs με μεικτούς υποκαταστάτες: (a) 2D φύλλο Zr-BTB σχηματίζεται από 6-συνδεδεμένη πλειάδα Zr_6 και BTB. (b) PCN-224 σχηματίζεται από 6-συνδεδεμένη πλειάδα Zr_6 και TCPP. (c) PCN-133 σχηματίζεται από 12-συνδεδεμένη πλειάδα Zr_6 με BTB και DCDPS και (d) PCN-134 σχηματίζεται από 10-συνδεδεμένη πλειάδα Zr_6 με BTB και TCPP.....	22
Σχήμα 1.1.4.12 Οι δομές των αρχικών Zr-MOFs και μετά την προσθήκη των υποκαταστατών (a) PCN-222 και PCN-224 με τους υποκαταστάτες NDC και BPDC αντίστοιχα και (b) PCN-606 με τον υποκαταστάτη TPDC.....	23
Σχήμα 1.1.4.13 Σταδιακή εισαγωγή υποκαταστατών sL_{a-d} στο NPF-300 και η δημιουργία των NPF-300-1-5 με μεικτούς υποκαταστάτες	24
Σχήμα 1.1.5.1 Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $[Mn(DMF)_6]_3 [(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(H_2O)_{12}]_2 \cdot 42DMF \cdot 11H_2O \cdot 20CH_3OH$. Τα άτομα Mn, Cl, N και C απεικονίζονται ως πορτοκαλί, πράσινες, μπλε και γκρι μπάλες αντίστοιχα	26
Σχήμα 1.1.5.2 α) Ο υποκαταστάτης H_4adip , β) Το τρισδιάστατο πλέγμα του $Cu_2(H_2O)_2(adip) \cdot 2DMF$	27
Σχήμα 1.1.5.3 α) Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης Mg-MOF-74, β) Η ένταξη του ατόμου του οξυγόνου του διοξειδίου του άνθρακα στις ελεύθερες θέσεις ένταξης του ιόντος	28
Σχήμα 1.1.5.4 Η αντίδραση συμπύκνωσης Knoevenagel της βενζαλδεΐδης με το μαλονονιτρίλιο καταλυόμενη από το $\{[Cd(4-btapa)_2(NO_3)_2] \cdot 6H_2O \cdot 2DMF\}_n$	29
Σχήμα 1.1.5.5 Ελεγχόμενη αποθήκευση και αποδέσμευση μορίων στα MOFs	29
Σχήμα 1.1.5.6 Η αρχή λειτουργίας των αισθητήρων φωταύγειας βασίζεται στην α) προσέγγιση receptor-spacer-reporter και β) στην προσέγγιση μετατόπισης δείκτη	31
Σχήμα 1.1.5.7 Απεικόνιση της αρχής ανίχνευσης του αναλυτή από LMOFs μέσω της ιδιότητας του πρώτου να οδηγεί σε απόσβεση εκπομπής, α) απουσία αναλυτή, ανταγωνιστικά είδη διαχέονται στους πόρους του LMOF και δεν δίνουν σήμα ανίχνευσης, β) παρουσία αναλυτή δημιουργείται ενισχυμένο σήμα	32
Σχήμα 1.1.5.8 (α) Μείωση της έντασης φθορισμού του $Zn_2(tcpe)$ (τετράγωνο) και του TPE (κύκλοι) με την αύξηση της θερμοκρασίας. PXRD του $Zn_2(tcpe)$ μετά την ενεργοποίηση του	

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

και μετά τη θέρμανση του στις 350 °C. Στις φωτογραφίες φαίνεται ο φθορισμός του Zn₂(tcpe) ($\lambda_{exc}=350nm$) σε διαφορετικές θερμοκρασίες στον αέρα. (β) Τα φάσματα εκπομπής του Zn₂(tcpe) ($\lambda_{exc}=350nm$) μετά από έκθεση σε αναλυτές στους 25 και 100°C34

Σχήμα 1.1.5.9 (α) η 3D δομή του [Eu₂(L³³)₃(H₂O)₄]·3DMF με ανοιχτά κανάλια. (Τα άτομα υδρογόνου και μόρια του διαλύτη δεν απεικονίζονται), (β) η ενίσχυση φθορισμού του ανταλλαγμένου με νερό Eu-MOF μετά από έκθεση σε αναλυτές. Στην εικόνα απεικονίζεται ο φθορισμός του MOF πριν και μετά την έκθεση του σε DMF κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία 35

Σχήμα 1.1.5.10 (α) Μια απεικόνιση των πόρων του ASMOF-5. (β) Φωτογραφίες κρυστάλλων του ASMOF-5 μετά από έκθεση σε Pd(II) σε διάφορες συγκεντρώσεις στους 80°C, υπό υπεριώδη ακτινοβολία (365nm) (πάνω σειρά) και φυσικό φως (κάτω σειρά)..... 36

Σχήμα 1.1.5.11 Μείωση της έντασης φθορισμού για τα δύο Cd-MOFs (a) LCU-107 και (b) LCU-108 παρουσία ποικιλίας ανιόντων (10⁻³ M). Φάσματα φθορισμού των δύο Cd-MOFs (c) LCU-107 και (d) LCU-108 με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr₂O₇²⁻ ανιόντων..... 37

Σχήμα 1.1.5.12 Αριστερά: μια απεικόνιση της απόσβεσης φθορισμού λόγω της απορρόφησης του αναλυτή και η επακόλουθη μεταφορά ηλεκτρονίων. Δεξιά: φάσματα φθορισμού πριν (μπλε) και μετά (μαύρο) την έκθεση στον ατμό του DMNB σε θερμοκρασία δωματίου για 10 s 38

Σχήμα 1.2.1.1 A)Βασικά δομικά στοιχεία του 1-ClO₄, B) η 3D δομή του 1-ClO₄ με υποδεικνυόμενο μέγεθος πόρου, C) Τοποθεσία ClO₄ στις κοιλότητες της ένωσης. (C: γκρι, N:μπλε O:το κόκκινο, Cl: πράσινο, Zn: κυανό και Dy: πράσινο-μπλε)..... 40

Σχήμα 1.2.1.2 A)Φάσματα UV-Vis του διαλύματος CrO₄²⁻ (με αρχική συγκέντρωση = 580 ppm) αποκαλύπτοντας την κινητική ανταλλαγής χρωμικών ιόντων του 1-ClO₄, B)Φάσματα UV-Vis που δείχνουν την εκρόφιση CrO₄²⁻ από την επεξεργασία του υλικού με ανθρακικά ανιόντα..... 40

Σχήμα 1.2.1.3 A) Η επαναλαμβανόμενη μονάδα στη δομή της ABT·2ClO₄,B) Η 3D δομή της ABT·2ClO₄. Οι κίτρινες και κόκκινες σφαίρες δείχνουν το μέγεθος των οκταεδρικών και τετραεδρικών κλωβών (C: λευκό, N: μπλε και Ag: γαλάζιο) 41

Σχήμα 1.2.1.4 Φάσματα UV-Vis διαλύματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (αρχική συγκέντρωση = 540 ppm) αποκαλύπτοντας την κινητική ανταλλαγής διχρωμικών ιόντων με την $\text{ABT} \cdot 2\text{ClO}_4$	42
Σχήμα 1.2.1.5 A) Η ασύμμετρη μονάδα στο FIR-54, B) Η 3D δομή του FIR-54 σχηματίζεται από την διασύνδεση της δεξιόστροφης και αριστερόστροφης έλικας.....	43
Σχήμα 1.2.1.6 A) Η αλλαγή του χρώματος των κρυστάλλων του FIR-54 κατά τη διχρωμική ανταλλαγή ιόντων, B) Ρόφηση διχρωμικών συναρτήσει του χρόνου για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις διχρωμικών.	44
Σχήμα 1.2.1.7 Αναπαράσταση της ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ από ZJU-101 και απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διχρωμικών και του θετικά φορτισμένου υποκαταστάτη	45
Σχήμα 1.2.1.8 Σύγκριση δεδομένων ισόθερμης ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για το ZJU-101 και το αρχικό MOF-867.....	46
Σχήμα 1.2.1.9 A) Η δομική μονάδα της 1-SO_4 , B) Αναπαράσταση της 3-D δομής του 1-SO_4 και τα ανιόντα SO_4^{2-} εντοπισμένα στους πόρους, C) Αποχρωματισμός του διχρωμικού διαλύματος μετά την επαφή του με το 1-SO_4	47
Σχήμα 1.2.1.10 A) Η διπλή πολυεπίπεδη διάρθρωση του FIR-53, B) Τα κανάλια νανοσωλήνων που προκύπτουν από το πακετάρισμα των στρωμάτων (Zn: μωβ, N: μπλε, C: γκρι και O: κόκκινο).....	48
Σχήμα 1.2.1.11 Η δομή του FIR-53 με $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Zn: μωβ, N: μπλε, C: γκρι και O: κόκκινο).....	49
Σχήμα 1.2.1.12 Ένα μέρος της δομής του Ag-3 με τα ανιόντα BF_4^- να απεικονίζονται με ένα μοντέλο πλήρωσης χώρου (Ag: πράσινο, N: μπλε, C: γκρι, O: κόκκινο, B: ροζ και F: πορτοκαλί)	50
Σχήμα 1.2.1.13 Η δομή αλυσίδας του SLUG-21 (Ag: πράσινο, N: μπλε, C: γκρι, S: κίτρινο και O: κόκκινο)	50
Σχήμα 1.2.1.14 Διευθέτηση μονοπυρηνικών $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})]$ μορίων στο Co-SLUG-35 με αποτέλεσμα ένα 2D πολυμερές μέσω δεσμών υδρογόνου (Co: ροζ, N: μπλε, C: γκρι, O: κόκκινο και S: κίτρινο).....	51

Σχήμα 1.2.2.1 Κρυσταλλική δομή των φύλλων $[Ag-4,4-bipy]^+$ του SBN a,b και c,d του $[Ag(bipy)]ReO_4$ (SBR) με οπτική από δύο διαφορετικούς άξονες. (Ag: πορτοκαλί, N: μπλε και C: γαλάζιο)	53
Σχήμα 1.2.2.2 Κρυσταλλικές δομές του SBN (a) και του $[Ag(bipy)]ReO_4$ (SBR). (b) και η απεικόνιση του μηχανισμού μετασχηματισμού (το μαύρο τετράγωνο δείχνει τις περιοχές NO_3^- (a) και ReO_4^- (b) ανιόντων). Και οι τρόποι πακεταρίσματος των αλυσίδων $[Ag(bipy)]^+$ του SBN (c) και SBR (d) στον τρισδιάστατο χώρο.....	54
Σχήμα 1.2.2.3 (a) Σύγκριση της κινητικής ρόφησης του ReO_4^- του SCU-100 με τα εμπορικά A532E και A530E. (b) Ισόθερμες ρόφησης του ReO_4^- από κατιονικό SCU-100 σε σύγκριση με τα υλικά Mg-Al LDH, NDTB-1, $Y_2(OH)_5Cl$ και $Yb_3O(OH)_6Cl$. (c) Απεικόνιση της δομής του SCU-100-Re κατά μήκος του άξονα c. (d) Απεικόνιση των δεσμών υδρογόνου στο SCU-100-Re (Ag: κόκκινο, N: πράσινο, C: γαλάζιο και Re: πράσινο)	55
Σχήμα 1.2.2.4 (Αριστερά) Απεικόνιση της δομής του SLUG-21 κατά μήκος του [10-1]. (Δεξιά) Απεικόνιση της δομής του SLUG-21 μετά την ιοντοανταλλαγή κατά μήκος του [01-1], τα άτομα Υδρογόνου παραλείπονται. Απεικόνιση της ιοντοανταλλαγής μέσω της παγίδευσης οξοανιόντων και την απώλεια των EDS ανιόντων (Ag: μωβ, C: γκρι, S: κίτρινο, O: κόκκινο, N: μπλε και Cl: πράσινο).....	56
Σχήμα 1.2.3.1 (Αριστερά) Η κρυσταλλική δομή του NU-1000 με το εξαγωνικό μέγεθος πόρου, τον τετρατοπικό υποκαταστάτη και τη δομή των 8-συνδεδεμένων κόμβων Zr_6 . (Δεξιά) Πιθανοί τρόποι δέσμωσης των ανιόντων SeO_3^{2-} και SeO_4^{2-} στον κόμβο του NU-1000.....	57
Σχήμα 1.2.3.2 Το MOF-808 αποτελείται από (a) κόμβους Zr_6 και (b) υποκαταστάτες τριμεσικού οξέος, (c) οι μεγάλοι πόροι του που απεικονίζονται με κίτρινες σφαίρες και (d) η τοπολογία spn της δομής του MOF-808.....	58
Σχήμα 1.2.3.3 Η δομή του CAU-17 με τα τρία είδη καναλιών (H για τα εξαγωνικά, T για τα τριγωνικά και R για τα ορθογώνια κανάλια).....	59
Σχήμα 1.2.3.4 Διάγραμμα όπου γίνεται αντιπαραβολή του μεγέθους του SeO_3^{2-} σε σύγκριση με τα κανάλια του CAU-17	60
Σχήμα 1.2.3.5 Απεικόνιση του τρόπου ρόφησης Se(IV) από τα μεταλλικά κέντρα του CAU-17	60

Σχήμα. 1.3.1 Στρατηγικές σύνθεσης υδρόφοβων MOFs και σύνθετων υλικών (α) Σύνθεση με χρήση υδρόφοβων υποκαταστατών, (β) Μετασυνθετική τροποποίηση, (γ) Ανάπτυξη πτυχωτών επιφανειών και (δ) Σύνθετα υδρόφοβα MOFs με την εισαγωγή πρόσθετων στρωμάτων/μεμβρανών.....	62
Σχήμα.1.3.1.1α Δομικές μονάδες των φθοριούχων MOFs: FMOF-1 (Ag_4Tz_6) και FMOF-2 (Ag_3Tz_4)	64
Σχήμα 1.3.1.1β (α) Ρόφηση οργανικών διαλυτών (βενζόλιο, κυκλοεξάνιο, εξάνιο, τολουόλιο και ξυλένιο) του FMOF-1. (b) Ισόθερμες ρόφησης ύδατος των BPL άνθρακα, ζεόλιθου 5A και του FMOF-1	65
Σχήμα 1.3.1.1γ (α) Σύνθεση υποκαταστατών 3 και 4. Απεικόνιση των δευτεροταγών δομικών μονάδων και των κρυσταλλικών δομών των (b) MOFF-1 ($Cu_2(OFBPDC)(MeOH)$), (c) MOFF-2 ($Cu_2(OFBPDC)_2(DABCO)$) και (d) MOFF-3 ($Cu_2(PFBPTZ)(H_2O)$).....	66
Σχήμα 1.3.1.1δ (α) Η δομή του NMOF-1 που βασίζεται σε Zn^{2+} και $OPE-C_{18}^{2-}$, (b) Ισόθερμες προσρόφησης ατμών διαλυτών του NMOF-1 για νερό (κόκκινοι κύκλοι) και βενζόλιο (μπλε τρίγωνα) που μετρήθηκαν στους 298 K. (c) Το υλικό επιστρώθηκε πάνω σε γυάλινα υποστρώματα και η γωνία επαφής για το νερό βρέθηκε $160-162^\circ$ (d) προϊούσα γωνία επαφής νερού και (e) οπισθοχωρούσα γωνία επαφής νερού για το NMOF-1	67
Σχήμα 1.3.1.1ε (α) Δομή υποκαταστάτη H_4PEIP του UPC-21. (b)Απεικόνιση της 3D πορώδους δομής του μεταλλοργανικού. (c) Ο υπερυδρόφοβος και ελαιόφιλος χαρακτήρας του UPC-21. (d) UPC-21 βυθίζεται σε οξικό αιθυλεστέρα, ενώ επιπλέει στο νερό.....	68
Σχήμα 1.3.1.2α (α) Εικόνες για τα IRMOF-1, IRMOF-3-AM6 και IRMOF-3, μετά την τοποθέτηση μίας σταγόνας νερού στους κρυστάλλους. (b)Σχηματικές αναπαραστάσεις των MOFs που παρασκευάστηκαν με μετασυνθετική τροποποίηση. Διαγράμματα XRD σε σκόνη μετά από διάστημα 4 ημερών έκθεσης στην ατμόσφαιρα για τα (c) IRMOF-1, (d) IRMOF-3 και (e) IRMOF-3-AM15.....	70
Σχήμα 1.3.1.2β (α) Σχηματική αναπαράσταση της μετασυνθετικής επικάλυψης των MOFs με PDMS. (b,c)Προφίλ σάρωσης γραμμής ενός κρυστάλλου MOF-5 επικαλυμμένου με PDMS. (d) Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του σύνθετου Pd/UiO-66 τροποποιημένου PDMS. Γωνίες επαφής ύδατος για (e) Pd/UiO-66, (f) Pd/UiO-	

66@PDMS(10 λεπτά επικάλυψης) και (g) Pd/UiO-66@PDMS (20 λεπτά επικάλυψης). (h) Εικόνες για τα υβριδικά Pd/UiO-66@PDMS επικαλυμμένα με PDMS για διαφορετικούς χρόνους ψεκασμού μίγματος νερού-οξικού αιθυλεστέρα	71
Σχήμα 1.3.1.3 (a) 3D πακετάρισμα των μεμονωμένων 2D στρωμάτων. (b) Εικόνα AFM της (010) επιφάνειας του PESD-1⊃Guest. (c) Η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια της επιφάνειας (010). (d) Μέσο τοπογραφικό προφίλ, που εξάγεται από την εικόνα AFM και παρουσιάζει δομές με πλάτος από 100 έως 400 nm.....	73
Σχήμα 1.3.1.4.α a) Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας υβριδικών υλικών HFGO@ZIF-8. Γωνίες επαφής με νερό b) ZIF-8 (56°), c) HFGO (125°) και d) HFGO@ZIF-8 (162°). e) Γωνία επαφής ελαίου HFGO@ZIF-8 (0°)	74
Σχήμα 1.3.1.4β a) Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού FGO@MOG. Φωτογραφίες γωνιών επαφής με το νερό b) του αρχικού MOG, c) του FGO, d) του FGO@MOG και e– g) Γωνίες επαφής εξαδεκανίου συναρτήσει του χρόνου επαφής για το FGO@MOG.....	75
Σχήμα 1.3.2.1α Η σύνθεση του υπερυδρόφοβου ZIF-90 μέσω μίας αντίδρασης συμπύκνωσης της αμίνης.....	77
Σχήμα 1.3.2.1β Ροφητική ικανότητα του υπερυδρόφοβου ZIF-90 για διαχωρισμό-απομάκρυνση αλκοολών από μείγματα αλκοολών/νερού.....	78
Σχήμα 1.3.2.1γ Σύγκριση του UPC-21 πριν και μετά την τροποποίηση, Εικόνα κρυστάλλων UPC-21 (a) πριν και (b) μετά την τροποποίηση. Οι ισόθερμες ρόφησης N ₂ για το UPC-21 (c) πριν και (d) μετά την μετασυνθετική τροποποίηση του υλικού	79
Σχήμα 1.3.2.1δ Εικόνες από τα πειράματα απομάκρυνσης-διαχωρισμού ελαίου/νερού του UPC-21. (Το νερό χρωματίστηκε με κόκκινο χρώμα για να είναι ορατή η διαφορά από το έλαιο).....	80
Σχήμα 1.3.2.2α Οι ισόθερμες προσρόφησης C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ και CH ₄ για το UPC-2 (a) στους 273 K και (b) στους 295 K. (c) Οι ισόθερμες προσρόφησης C ₃ H ₆ και C ₃ H ₈ για το UPC-21 στους 273 K και στους 295 K	81
Σχήμα 1.3.2.2β Εκλεκτική προσρόφηση του UPC-21 για τα μείγματα αερίων (a) C ₂ H ₂ /CH ₄ , (b) C ₂ H ₆ /CH ₄ , (c) C ₃ H ₆ /CH ₄ και (d) C ₃ H ₈ /CH ₄ στους 295 K.....	82

Σχήμα 1.3.2.3α Εικόνες κατά την διαδικασία αυτό-καθαρισμού της επιφάνειας με NMOF-1 (a) πριν τον καθαρισμό, (b) προσθήκη σταγόνας νερού και (c) καθαρισμός της επιφάνειας μετά την απομάκρυνση της σταγόνας νερού.....	83
Σχήμα 1.3.2.3β (a) Εικόνα 2D-AFM των σωματιδίων του NMOF-1 ως επικάλυψη στην γυάλινη επιφάνεια, (b) αντίστοιχη εικόνα 3D-AFM, (c) εικόνα 3D-AFM τριών μικροσφαιριδίων του NMOF-1 και (d) αντίστοιχη εικόνα μεγαλύτερης ανάλυσης, η οποία δείχνει την τραχύτητα των μικρο-σωματιδίων.....	84
Σχήμα 1.3.2.4 (a) Μηχανισμός πολυμερισμού κυανοακρυλικού, (b) Απεικόνιση του επιφανειακού πολυμερισμού του 2-κυανοακρυλικού αιθυλεστέρα στο υγρό μάρμαρο NH ₂ -MIL-53(Al).....	85
Σχήμα 1.4.1α Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου (Α) επικάλυψης PDA σε αλκαλικές συνθήκες.....	87
Σχήμα 1.4.1β Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου (Β) επικάλυψης PDA με προσθήκη οξειδωτικών μέσων ή καταλυτών	88
Σχήμα 1.4.1γ Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου (Γ) επικάλυψης PDA με εφαρμογή ειδικών συνθηκών αντίδρασης.....	89
Σχήμα 2.3α Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων K ₂ Cr ₂ O ₇ , από τα οποία προσδιορίσαμε το συντελεστή γραμμομοριακής απορροφητικότητας.....	107
Σχήμα 2.3β Καμπύλη αναφοράς για το ε για τη συγκεκριμένη ανάλυση ($\epsilon=3356 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	107
Σχήμα 2.3γ Η καμπύλη βαθμονόμησης για το Cr(VI) με την μέθοδο DPC ($\epsilon=39600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $R^2=0.999$).....	108
Σχήμα 2.3δ Η καμπύλη βαθμονόμησης του Re(VII) φασματοφωτομετρικά. ($\epsilon=6.05 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $R^2=0.993$).....	109
Σχήμα 2.3ε Διαγράμματα αναφοράς ισοτόπων Cr που χρησιμοποιήσαμε στην ανάλυσή των δειγμάτων που αναλύθηκαν με ICP-MS, όπου R^2 είναι ο συντελεστής συσχέτισης, BEC (background equivalent concentration) είναι ο θόρυβος στη μέτρηση και LoD (limit of detection) είναι το όριο ανίχνευσης του αναλύτη δηλαδή η μικρότερη συγκέντρωση που μπορεί να ανιχνευθεί.....	111

Σχήμα 3.1.1.1α Απεικόνιση του υποκαταστάτη H ₂ PATP (2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιου)-τερεφθαλικού οξέως)	117
Σχήμα 3.1.1.1β Απεικόνιση της δημιουργίας βάσης Schiff μεταξύ της αμίνης με της 2-πυριδινοκαρβοξαλδεΐδης	117
Σχήμα 3.1.1.1γ Απεικόνιση της αναγωγής του υποκαταστάτη	118
Σχήμα 3.1.1.1δ Απεικόνιση της μετατροπής του άλατος του υποκαταστάτη σε οξύ	118
Σχήμα 3.1.1.2α Απεικόνιση της σύνθεσης του φορمامιδοτερεφθαλικού οξέως	119
Σχήμα 3.1.1.2β Απεικόνιση της νίτρωσης του υποκαταστάτη και τη δημιουργία του 2-άμινο-5-νιτρο τερεφθαλικού οξέως	119
Σχήμα 3.1.1.2γ Απεικόνιση της υδρογόνωσης του υποκαταστάτη και τη δημιουργία του τελικού 2,5 διάμινο τερεφθαλικού οξέως	120
Σχήμα 3.1.1.3α Απεικόνιση της δημιουργίας βάσης Schiff μεταξύ της αμίνης και της αλειφατικής αλδεΐδης (όπου R=C _n H _{2n+1} -CHO n=1-11)	120
Σχήμα 3.1.1.3β Απεικόνιση της αναγωγής του υποκαταστάτη	121
Σχήμα 3.1.1.3γ Απεικόνιση της μετατροπής του άλατος του υποκαταστάτη σε οξύ	121
Σχήμα 3.1.1.3δ Απεικόνιση πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών με αλκυλάμινο ομάδες (RNH-H ₂ BDC, R=C _n H _{2n+1} , n=2-12)	122
Σχήμα 3.1.2.1α Απεικόνιση της δομής του (πρωτονιωμένου) MOR-1 υλικού (με βάση τη δομή του υλικού UiO-66)	123
Σχήμα 3.1.2.1β Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη δειγμάτων MOR-1, τα οποία απομονώθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης της σύνθεσης, σε σύγκριση με του UiO-66	124
Σχήμα 3.1.2.2α Α. Αιώρημα μεταλλοργανικής ρητίνης στο νερό, Β. Προσθήκη αλγινικού νατρίου, Γ. Καταβύθιση σύνθετης μεταλλοργανικής ρητίνης με αλγινικό οξύ	125
Σχήμα 3.1.2.2β Σχηματική αναπαράσταση της απομόνωσης του σύνθετου υλικού MOR-1 με την μέθοδο ενθυλάκωσης με αλγινικό οξύ	125

Σχήμα 3.1.2.2γ Κατά την ανάμειξη MOR-1 με νερό ένα λεπτό αιώρημα σχηματίζεται αμέσως (αριστερά φιαλίδιο), ενώ το MOR-1-HA είναι σαφώς διαχωρισμένο από το νερό (δεξιά φιαλίδιο). Αυτό επιβεβαιώνεται από τον έλεγχο των διαλυμάτων με ένα λέιζερ. Έτσι, η δέσμη λέιζερ είναι εύκολο να παρατηρηθεί καθώς περνάει μέσω του υγρού στο αριστερό φιαλίδιο (φαινόμενο Tyndall), ενώ είναι αόρατη όταν ταξιδεύει μέσω του διαυγούς διαλύματος στο δεξιά φιαλίδιο.....	126
Σχήμα 3.1.2.3 Αποχρωματισμός του διχρωμικού διαλύματος (pH~3, αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}=1080 \text{ ppm}$) μετά την επαφή του με το MOR-1-HA το οποίο αλλάζει χρώμα (από λευκό σε πορτοκαλί)	126
Σχήμα 3.1.2.6 Διαλύματα από την στήλη MOR-2/άμμου καθώς πλένεται με απιονισμένο νερό, το MOR-2 διέρχεται μέσω της στήλης(αριστερά), δημιουργώντας λεπτό εναιώρημα, όπως επιβεβαιώνεται από τη δοκιμή με τη δέσμη λέιζερ (φαινόμενο Tyndall) σε αντίθεση με το διάλυμα (δεξιά) που διέρχεται μέσω της στήλης MOR-2-HA/άμμου.....	128
Σχήμα 3.1.2.7 Οι φωτογραφίες του αρχικού MOR-2 πριν την ιοντοανταλλαγή και του MOR-2@ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, που προκύπτει μετά την ιοντοανταλλαγή διχρωμικών ανιόντων.....	129
Σχήμα 3.1.2.8 Οι φωτογραφίες του αρχικού MOR-2 πριν την ιοντοανταλλαγή και του MOR-2@ CrO_4^{2-} , που προκύπτει μετά την ιοντοανταλλαγή χρωμικών ανιόντων	130
Σχήμα 3.1.3.1 Απεικόνιση του πολυμερισμού της ντοπαμίνης σε πολυντοπαμίνη (PDA)	135
Σχήμα 3.1.3.2 Απεικόνιση τροποποίησης υφάσματος με πολυντοπαμίνη σε ύφασμα/PDA	136
Σχήμα 3.1.3.3 Σχηματική απεικόνιση τροποποιημένου υφάσματος με πολυντοπαμίνη και μεταλλοργανικό πολυμερές (Υφασμα/PDA/MOF)	137
Σχήμα 3.2.2.1α Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για το MOR-1 και το MOR-1-HA σε σύγκριση με το θεωρητικό για το UiO-66	146
Σχήμα 3.2.2.1β Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης του MOR-1 και του σύνθετου υλικού MOR-1-HA	147

Σχήμα 3.2.2.1γ Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-1 και το MOR-1-HA	148
Σχήμα 3.2.2.1δ Ισόθερμες προσρόφησης CO ₂ στους 273 K για MOR-1 και MOR-1-HA	148
Σχήμα 3.2.2.1ε Τα αποτελέσματα DFT για το μέγεθος των πόρων (υποθέτοντας ότι είναι τύπου σχισμής) για το MOR-1 και το MOR-1-HA. Η ανάλυση DFT των δεδομένων προσρόφησης υποδεικνύει ένα μέγεθος πόρων ~ 0.8-0.9 nm για αυτά τα υλικά.....	149
Σχήμα 3.2.2.1στ Εικόνες FE-SEM για MOR-1 και MOR-1-HA και μεγέθυνση ορισμένων σωματιδίων από αυτά τα υλικά	150
Σχήμα 3.2.2.2α Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για το MOR-1-HA@Cr(VI) σε σύγκριση με τα διαγράμματα των MOR-1, MOR-1-HA και το θεωρητικό για το UiO-66	151
Σχήμα 3.2.2.2β Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-1-HA@Cr(VI) σε σύγκριση με τα αρχικά υλικά MOR-1 και MOR-1-HA.....	151
Σχήμα 3.2.2.2γ Φάσματα Υπερύθρου για MOR-1-HA και MOR-1-HA@Cr(VI).....	152
Σχήμα 3.2.2.2δ Φάσματα φωτοηλεκτρονίων υψηλής ανάλυσης Cr2p _{1/2} και Cr2p _{3/2} για το MOR-1-HA@Cr(VI) με τις κορυφές να αναλύονται σε δύο συνιστώσες. Τα μικρά σήματα με ενέργεια σύνδεσης σε 586.2 και 576,9 eV αποδίδονται σε ίχνη Cr(III) που προκύπτουν από φαινόμενα αναγωγής υπό ακτινοβολία με ακτίνες X.....	153
Σχήμα 3.2.2.2ε Εικόνα FE-SEM για το MOR-1-HA@Cr(VI) και μεγέθυνση ενός από τα σωματίδια του.....	153
Σχήμα 3.2.2.3α Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για τα MOR-1, MOR-1/ReO ₄ ⁻ και το θεωρητικό για το UiO-66	154
Σχήμα 3.2.2.3β Το τελικό διάγραμμα Rietveld για το MOR-1/ReO ₄ ⁻ (αριστερά), αναπαράσταση της μονάδας του Zr ₆ στο MOR-1/ReO ₄ ⁻ με την παρουσία ανιόντων ReO ₄ ⁻ και Cl ⁻ . (Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε, Re: πορτοκαλί και Cl: πράσινο).....	155

Σχήμα 3.2.2.3γ Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-1 και το MOR-1/ReO ₄ ⁻	156
Σχήμα 3.2.2.3δ Φάσματα Υπερύθρου για το MOR-1 και το MOR-1/ReO ₄ ⁻	157
Σχήμα 3.2.2.3ε Δεδομένα EDS για το MOR-1/ ReO ₄ ⁻	157
Σχήμα 3.2.2.4α Τα διαγράμματα PXRD του MOR-2 και του MOR-2-HA.....	158
Σχήμα 3.2.2.4β Τα διαγράμματα PXRD του MOR-2 μετά από την επεξεργασία του με διαλύματα αλκαλικού νερού (pH ~ 8-12)	158
Σχήμα 3.2.2.4γ Απεικόνιση του υποκαταστάτη για τις πιθανές ομάδες συμμετρίας a)I ⁴ b) I4/m, c) I4/mmm, τα κέντρα αναστροφής εντοπίζονται στο κέντρο του βενζολικού δακτυλίου για τα (b) και (c)	159
Σχήμα 3.2.2.4δ Αριστερά: Διάγραμμα Rietveld για το MOR-2.(κόκκινο: πειραματικά σημεία, μπλε θεωρητικά υπολογισμένο). Δεξιά: Η σύνδεση του πυρήνα Zr ₆ O ₈ του MOR-2 με τον υποκαταστάτη και οι αλληλεπιδράσεις τους. (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι Cl:πράσινο και N:μπλε).....	160
Σχήμα 3.2.2.4ε Η σύνδεση των πλειάδων Zr ₆ στην κυψελίδα του MOR-2 και η θέση των πυριδινίου–μεθυλ-αμμωνίου ομάδων του υποκαταστάτη, των χλωριούχων ιόντων και των μορίων νερού.(Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε και Cl: πράσινο)	160
Σχήμα 3.2.2.4στ Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του MOR-2	161
Σχήμα 3.2.2.4η Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-2 και το MOR-2-HA.....	162
Σχήμα 3.2.2.4θ Οι ισόθερμοι προσρόφησης CO ₂ στους 273 K για τα MOR-2 και MOR-2-HA	162
Σχήμα 3.2.2.4ι Η κατανομή πόρων MOR-2 και MOR-2-HA, όπως προκύπτει από την ανάλυση των δεδομένων DFT (υποθέτοντας ότι είναι τύπου σχισμής) υποδεικνύει μέγεθος πόρου ~0.55 nm και για τα δύο υλικά.....	163
Σχήμα 3.2.2.4κ Εικόνες FE-SEM για το MOR-2 και το MOR-2-HA	163

Σχήμα.3.2.2.5α Διάγραμμα Rietveld για το MOR-2@Cr ₂ O ₇ ²⁻	164
Σχήμα 3.2.2.5β Η κρυσταλλική δομή MOR-2@Cr ₂ O ₇ ²⁻ και η δομή στον πυρήνα του ...	164
Σχήμα 3.2.2.5γ Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-2@Cr ₂ O ₇ ²⁻	165
Σχήμα 3.2.2.5δ Φάσμα Υπερύθρου για το MOR-2@Cr ₂ O ₇ ²⁻ σε σύγκριση με του MOR-2.....	165
Σχήμα 3.2.2.5ε Φάσμα φωτοηλεκτρονίων υψηλής ανάλυσης Cr2p _{1/2} και Cr2p _{3/2} για το MOR-2@Cr ₂ O ₇ ²⁻ , με τις κορυφές να αναλύονται σε δύο συνιστώσες. Τα μικρά σήματα με ενέργεια σύνδεσης σε 586.8 και 577,4 eV αποδίδονται σε ίχνη Cr(III) που προκύπτουν από φαινόμενα αναγωγής υπό ακτινοβολία με ακτίνες X.....	166
Σχήμα 3.2.2.6α Διάγραμμα Rietveld για το MOR-2@CrO ₄ ²⁻ (κόκκινο: πειραματικά σημεία, μπλε θεωρητικά υπολογισμένο)	167
Σχήμα 3.2.2.6β Η κρυσταλλική δομή MOR-2@CrO ₄ ²⁻ και η δομή στον πυρήνα του. (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι Cr:πορτοκαλί και N:μπλε)	167
Σχήμα 3.2.2.6γ Η ισόθερμη προσρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-2@CrO ₄ ²⁻ ..	168
Σχήμα 3.2.2.6δ Φάσμα υπερύθρου για το MOR-2@CrO ₄ ²⁻ σε σύγκριση με το φάσμα υπερύθρου για το αρχικό MOR-2.....	168
Σχήμα 3.2.2.6ε Φάσματα φωτοηλεκτρονίων υψηλής ανάλυσης Cr2p _{1/2} και Cr2p _{3/2} για το MOR-2@CrO ₄ ²⁻ με τις κορυφές να αναλύονται σε δύο συνιστώσες. Τα μικρά σήματα με ενέργεια σύνδεσης σε 586.8 και 577,4 eV αποδίδονται σε ίχνη Cr(III) που προκύπτουν από φαινόμενα αναγωγής υπό ακτινοβολία με ακτίνες X.....	169
Σχήμα 3.2.2.7α Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για το MOR-2 και το MOR-2/ReO ₄ ⁻	170
Σχήμα 3.2.2.7β Το τελικό διάγραμμα Rietveld για το MOR-2/ReO ₄ ⁻ (αριστερά) και αναπαράσταση της μονάδας του Zr ₆ στο MOR-2/ReO ₄ ⁻ με την παρουσία οχτώ μονοδοντικών ReO ₄ ⁻ υποκαταστατών.(Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε, Re: πορτοκαλί και Cl: πράσινο).....	170

Σχήμα 3.2.2.7γ Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-2 και το MOR-2/ ReO ₄ ⁻	171
Σχήμα 3.2.2.7δ Φάσματα Υπερύθρου για το MOR-2 και το MOR-2/ReO ₄ ⁻	172
Σχήμα 3.2.2.7ε Δεδομένα eds για το MOR-2/ ReO ₄ ⁻	173
Σχήμα 3.2.2.8α Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη του MOR-3 σε σύγκριση με το θεωρητικό του UiO-66	173
Σχήμα 3.2.2.8β Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του MOR-3	174
Σχήμα 3.2.2.8γ Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-3	175
Σχήμα 3.2.2.9α Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη του MOR-3@Cr ₂ O ₇ ²⁻ και του αρχικού MOR-3	175
Σχήμα 3.2.2.9β Φάσματα Υπερύθρου για το MOR-3@Cr ₂ O ₇ ²⁻ και το αρχικό MOR-3 ...	176
Σχήμα 3.2.2.10α Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη του MOR-3@CrO ₄ ²⁻ και του αρχικού MOR-3	176
Σχήμα 3.2.2.10β Φάσματα Υπερύθρου για το MOR-3@CrO ₄ ²⁻ και το αρχικό MOR-3...	177
Σχήμα 3.2.2.11α Τα διαγράμματα PXRD (Synchrotron) των υλικών PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF και το διάγραμμα PXRD (In House) του ET-MOF.....	178
Σχήμα 3.2.2.11β Τα διαγράμματα Rietveld για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς) Ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°.....	179
Σχήμα 3.2.2.11γ Οι κρυσταλλικές δομές των ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι και N:μπλε)	180
Σχήμα 3.2.2.11δ A) Σχηματική αναπαράσταση της συνδεσιμότητας στην δομή του BUT-MOF, B) Η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF, όπου για λόγους ευκρίνειας έχουν αφαιρεθεί οι βουτυλ-ομάδες και παρουσιάζεται ως μοντέλο χαμηλής συμμετρίας <i>I-4</i>	180

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 3.2.2.11ε Τα διαγράμματα Rietveld για τα BUT-MOF/ACID, BUT-MOF/BASE και BUT-MOF/HA (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς, ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°) και η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF/ACID.....	181
Σχήμα 3.2.2.11στ Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης TG και DTG (1 ^{ης} παραγώγου) των ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF.....	182
Σχήμα 3.2.2.11η Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για τα υλικά ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF	184
Σχήμα 3.2.2.11θ Ισόθερμοι προσρόφησης CO ₂ στους 273 K για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF.....	185
Σχήμα 3.2.2.11ι Τα αποτελέσματα DFT για το μέγεθος των πόρων για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF	185
Σχήμα 3.2.2.11κ Φάσματα Υπερύθρου ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF σε σύγκριση με τους αντίστοιχους υποκαταστάτες τους.....	186
Σχήμα 3.2.2.11λ Εικόνα FE-SEM για τα νανοσωματίδια BUT-MOF και η κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων του όπως βρέθηκε από την FE-SEM (χρησιμοποιώντας το λογισμικό Image J και με μετρήσεις > 70 σωματιδίων).....	187
Σχήμα 3.2.2.12α Το διάγραμμα PXRD (In House) του BUT-MOF/SeO ₄ ²⁻ σε σύγκριση με του αρχικού BUT-MOF.....	187
Σχήμα 3.2.2.12β Το διάγραμμα Rietveld για το BUT-MOF/SeO ₄ ²⁻ (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς) Ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°, η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF/SeO ₄ ²⁻ (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι, N:μπλε και Se:μωβ)	188
Σχήμα 3.2.2.12γ Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το BUT-MOF/SeO ₄ ²⁻	189
Σχήμα 3.2.2.12δ Το φάσμα υπερύθρου BUT-MOF/SeO ₄ ²⁻ σε σύγκριση με τα φάσματα του αρχικού BUT-MOF και του Na ₂ SeO ₄	189

Σχήμα 3.2.2.13α Το διάγραμμα PXRD (In House) του BUT-MOF/HSeO ₃ ⁻ σε σύγκριση με του αρχικού BUT-MOF	190
Σχήμα 3.2.2.13β Το διάγραμμα Rietveld για το BUT-MOF/HSeO ₃ ⁻ (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς) Ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°, η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF/HSeO ₃ ⁻ (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι, N:μπλε και Se:μωβ)	191
Σχήμα 3.2.2.13γ Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 Κ για το BUT-MOF/HSeO ₃ ⁻	191
Σχήμα 3.2.2.13δ Το φάσμα υπερύθρου BUT-MOF/HSeO ₃ ⁻ σε σύγκριση με τα φάσματα του αρχικού BUT-MOF και του Na ₂ SeO ₃	192
Σχήμα 3.2.2.14α Το διάγραμμα PXRD (In House) του BUT-MOF/SeCN ⁻ σε σύγκριση με του αρχικού BUT-MOF	192
Σχήμα 3.2.2.14β Το διάγραμμα Rietveld για το BUT-MOF/SeCN ⁻ (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς) Ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°, η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF/SeCN ⁻ (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι, N:μπλε και Se:μωβ)	193
Σχήμα 3.2.2.14γ Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 Κ για το BUT-MOF/SeCN ⁻	194
Σχήμα 3.2.2.14δ Το φάσμα υπερύθρου BUT-MOF/SeCN ⁻ σε σύγκριση με τα φάσματα του αρχικού BUT-MOF και του KSeCN ⁻	194
Σχήμα 3.2.2.15α Τα διαγράμματα PXRD (In house) των υλικών PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF	195
Σχήμα 3.2.2.15β Τα διαγράμματα SR-XRPD των υλικών NON-MOF και DODEC-MOF και τα διαγράμματα PXRD των υλικών DEC-MOF και UNDEC-MOF	195
Σχήμα 3.2.2.15γ Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης TG και DTG (1 ^{ης} παραγώγου) των PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF	197

Σχήμα 3.2.2.15δ Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για τα PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF	199
Σχήμα 3.2.2.15ε Φάσματα Υπερύθρου MOFs: PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF και OCT-MOF σε σύγκριση με τους αντίστοιχους υποκαταστάτες τους.....	200
Σχήμα 3.2.2.15στ Φάσματα Υπερύθρου MOFs: NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF σε σύγκριση με τους αντίστοιχους υποκαταστάτες τους.....	201
Σχήμα 3.2.3.1 Τα διαγράμματα PXRD των ύφασμα/PDA/OCT-MOF, OCT-MOF, ύφασμα/PDA/NON και ύφασμα/PDA/MOR-1	204
Σχήμα 3.2.3.2 Φάσματα Υπερύθρου των ύφασμα/PDA/OCT-MOF, ύφασμα/PDA/NON-MOF και ύφασμα/PDA/MOR-1 σε σύγκριση με του υφάσματος/PDA και των αντίστοιχων MOFs.	205
Σχήμα 3.2.3.3 Σύγκριση ύφασμα/PDA με ύφασμα/PDA/MOF ως προς την υδροφοβικότητα τους.....	206
Σχήμα 3.3.1.1 Τα δεδομένα ρόφησης Cr(VI) (σε pH~3) για το MOR-1-HA και το MOR-1 αντίστοιχα. Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir, ενώ η μπλε η προσομοίωση τους με το μοντέλο Freundlich.....	207
Σχήμα 3.3.1.2 A) Επιλεγμένα δεδομένα UV-Vis από τα πειράματα κινητικής (αρχική συγκέντρωση διχρωμικών = 21.2 ppm, pH ~ 3). B) Η απομάκρυνση του ολικού Cr % για το MOR-1-HA έναντι του χρόνου (min). (Το ολικό χρώμιο των διαλυμάτων προσδιορίστηκε με ICP-MS.).....	210
Σχήμα 3.3.1.3 Η απομάκρυνση ολικού Cr(VI)% (προσδιορίζεται με ICP-MS) για το MOR-1-HA σε σχέση με το pH. Για pH≥9 παρατηρήθηκε διάλυση του υλικού.....	211
Σχήμα 3.3.1.4 Τα δεδομένα από φασματοσκοπία UV-Vis από τα πειράματα ιοντοανταλλαγής Cr ₂ O ₇ ²⁻ (0.25 mM, pH ~3) με περίσσεια ανταγωνιστικών ιόντων (Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ συγκέντρωσης 2.5 mM το κάθε ένα). (Τα διχρωμικά ανιόντα τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν με UV-Vis προσδιορίστηκαν με ICP-MS).....	212

Σχήμα 3.3.1.5 A) Η στήλη MOR-1/άμμου εκπλένεται με απιονισμένο νερό. Ως αποτέλεσμα, το MOR-1 περνάει από τη στήλη, αφού σχηματίζει λεπτό εναιώρημα όπως επιβεβαιώνεται από την δοκιμή με λείζερ (φαινόμενο Tyndall). B) Το κλάσμα που συλλέγεται μετά από έκπλυση της στήλης MOR-1-HA/άμμου με απιονισμένο νερό είναι ένα διαυγές διάλυμα (όπως αποδεικνύεται από το τεστ με το λείζερ).....	213
Σχήμα 3.3.1.6α A) Στήλη MOR-1-HA/άμμου η οποία έχει ροφήσει Cr(VI). B) Αναγέννηση της στήλης με πλύση διαλύματος HCl 4M. Γ) Στήλη μετά τη διαδικασία αναγέννησης (μοιάζει με την αρχική πριν χρησιμοποιηθεί)	214
Σχήμα 3.3.1.6β A) Breakthrough curves για πέντε κύκλους (C= η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση $Cr_2O_7^{2-}$ = 6.4 ppm, pH ~ 3, ρυθμός ροής 1.2 mL/min, ένας όγκος κλίνης = 3.5 mL, στατική φάση MOR-1-A/άμμος = 0.05: 5 g). B) Γραφική απεικόνιση για τις αντίστοιχες Q_b (breakthrough capacities= μέγιστη ικανότητα ρόφησης ιόντος).....	215
Σχήμα 3.3.1.6γ Breakthrough curves για τρεις κύκλους (C= η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση $Cr_2O_7^{2-}$ = 25.7 ppm, pH ~ 3, στατική φάση MOR-1-A/άμμος =0.05: 5 g). B) Γραφική απεικόνιση για τις αντίστοιχες Q_b	216
Σχήμα 3.3.1.6δ Breakthrough curves για τρεις κύκλους (C= η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση $Cr_2O_7^{2-}$ = 53.5 ppm, pH ~ 3, στατική φάση MOR-1-A/άμμος =0.05: 5 g). B) Γραφική απεικόνιση για τις αντίστοιχες Q_b	216
Σχήμα 3.3.1.6ε Συγκέντρωση ολικού χρωμίου του διαλύματος (συνολικού όγκου = 1.1 L, αρχικής συγκέντρωσης ολικού Cr = 394 ppb, pH ~ 3) μετά τη διέλευση του διαμέσου της στήλης MOR-1-HA/άμμου (0.05:5) συναρτήσει του όγκου κλίνης (κάθε όγκος κλίνης = 3,5 mL).....	217
Σχήμα 3.3.1.7α A) Αποχρωματισμός βιομηχανικού λύματος (A) καθώς περνάει διαμέσου της ιοντοανταλλακτικής στήλης (MOR-1-HA/άμμου 0.05:5). B) Breakthrough καμπύλες για πέντε κύκλους (C= η συγκέντρωση εκροής, μετά την απορρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση βιομηχανικού λύματος $Cr_2O_7^{2-}$ = 53.7 ppm, pH ~ 3.5, με ρυθμό ροής ~1.2 mL/min). Γ) Γραφική απεικόνιση για τις αντίστοιχες Q_b	219

Σχήμα 3.3.1.7β Α)Αποχρωματισμός βιομηχανικού λύματος (B) καθώς περνάει διαμέσου της ιοντοανταλλακτικής στήλης (MOR-1-HA/άμμου 0.05:5). Β) Breakthrough καμπύλες για πέντε κύκλους (C= η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη, C ₀ = αρχική συγκέντρωση βιομηχανικού λύματος Cr ₂ O ₇ ²⁻ = 126 ppm, pH ~ 3, με ρυθμό ροής ~1.2 mL/min). Γ) Προσομοίωση δεδομένων με την εξίσωση Thomas (για τον 4 ^ο κύκλο χρήσης της, με R ² = 99.9%).....	220
Σχήμα 3.3.1.7γ Προσομοιώσεις των breakthrough καμπυλών με την εξίσωση Thomas για τα πειράματα με το βιομηχανικό λύμα (B) για τη στήλη (MOR-1-HA/ άμμου 0.05:5).....	221
Σχήμα 3.3.1.8α Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των Ar-NH ₃ ⁺ ·A(A= Cr ₂ O ₇ ²⁻ , HOCrO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , HOSO ₃ ⁻ και SO ₄ ²⁻).....	223
Σχήμα 3.3.1.8β Βελτιστοποιημένη γεωμετρία του συμπλόκου (Ar-NH ₂)CrO ₃ σε υδατικό διάλυμα με επιλεγμένες δομικές παραμέτρους (μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών, οι οποίες σημειώνονται με μπλε χρώμα σε μοίρες) και τα φορτία (σημειώνονται με κόκκινο χρώμα) για τα άτομα δότες που αποτελούν τη σφαίρα ένταξης και το κεντρικό άτομο Cr.....	224
Σχήμα 3.3.1.8γ Προτεινόμενος μηχανισμός ρόφησης/εκρόφησης Cr(VI).....	225
Σχήμα 3.3.1.9 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-1 (σε pH~ 7) και η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir-Freundlich, (Δεδομένα προσομοίωσης MOR-1: R ² =0.95, q _m = 1.47 ± 0.07 mmol/g, b = 1.9± 0.1 L/mmol, n = 0.28 ±0.06).....	226
Σχήμα 3.3.1.10α Κινητικά δεδομένα ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-1 και UiO-66 (με αρχική συγκέντρωση ReO ₄ ⁻ = 0.58 mM σε pH ~7).....	227
Σχήμα 3.3.1.10β Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-1 με την 1 ^η ς τάξεως εξίσωση Lagergen και την ψευδο-δεύτερη τάξης εξίσωση Ho-Mckay. (Δεδομένα προσομοίωσης για το MOR-1: Lagergen R ² = 0.90,q _e =0.2967 ± 0.001 mmol/g, K _L =1.25 ± 0.07 min ⁻¹ και Ho-Mckay R ² = 0.83, q _e = 0.306 ± 0.004 mmol/g, k ₂ =14.5 ± 3.3 g/mmol·min).....	228
Σχήμα 3.3.1.11α Τα δεδομένα κινητικής ρόφησης για διαλύματα ReO ₄ ⁻ (0.54 mM, pH ~2) με ίχνη ^{99m} TcO ₄ ⁻	229

Σχήμα 3.3.1.11β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης τα οποία προσδιορίστηκαν, χρησιμοποιώντας διαλύματα ReO_4^- (0.54-26.9 mM, pH ~2) με ίχνη $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ και η προσομοίωση τους με το μοντέλο Freundlich (Δεδομένα προσομοίωσης: $R^2=0.99$, $K_F = 0.22 \pm 0.02$ mmol/g, $n = 1.6 \pm 0.1$)	230
Σχήμα 3.3.1.12 Αποτελέσματα εκλεκτικότητας του MOR-1 για την ρόφηση ReO_4^- έναντι παρουσίας περίσσειας ανιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-}	230
Σχήμα 3.3.1.13α Απεικονίσεις γεωμετριών που σχηματίζονται μεταξύ των ανιόντων TcO_4^- και ReO_4^- με το $[\text{PhNH}_3]^+$. (οι αποστάσεις δίνονται σε °Α και οι αριθμοί με μπλέ και κόκκινο είναι θετικά και αρνητικά φορτία)	231
Σχήμα 3.3.1.13β Απεικονίσεις γεωμετριών που σχηματίζονται μεταξύ των SO_4^{2-} και NO_3^- με το $[\text{PhNH}_3]^+$, αντίστοιχα (οι αποστάσεις δίνονται σε Å)	232
Σχήμα 3.3.2.1 Τα δεδομένα ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (σε pH~3) για το MOR-2 και το MOR-2-HA αντίστοιχα. Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir (q_m : μέγιστη ικανότητα ρόφησης, b : σταθερά Langmuir και R^2 συντελεστής συσχέτισης)	233
Σχήμα 3.3.2.2 Τα δεδομένα ρόφησης CrO_4^{2-} (σε pH~7) για το MOR-2 (αριστερά) και το MOR-2-HA (δεξιά). Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir (q_m : μέγιστη ικανότητα ρόφησης, b : σταθερά Langmuir και R^2 συντελεστής συσχέτισης)	235
Σχήμα 3.3.2.3 Η ρόφηση διχρωμικών και χρωμικών ανιόντων από το MOR-2 (με αρχικές συγκεντρώσεις 21.6 και 11.6 ppm αντίστοιχα) συναρτήσε του χρόνου	236
Σχήμα 3.3.2.4 Η απομάκρυνση διχρωμικών(δεξιά) και χρωμικών ανιόντων (αριστερά) από το MOR-2-HA (με αρχικές συγκεντρώσεις 21.6 σε pH~ 3 και 11.6 ppm σε pH~ 7 αντίστοιχα)	237
Σχήμα 3.3.2.5 Η ολική απομάκρυνση Cr(VI) % για το MOR-2 σε σχέση με το pH (με αρχική συγκέντρωση ολικού Cr(VI) 10.4ppm).....	237
Σχήμα 3.3.2.6 Τα δεδομένα από την ανταλλαγή διχρωμικών ανιόντων με την παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων A) Cl^- , B) Br^- , C) NO_3^- και D) SO_4^{2-} . Η αρχική συγκέντρωση διχρωμικών ήταν 0.25 mM (pH~3).....	238

Σχήμα 3.3.2.8α Ιοντοανταλλακτική στήλη MOR-2-HA/άμμου (0.05: 5 κ.β.) A) ρόφηση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (αρχικής συγκέντρωσης 108 ppm, σε pH~ 3), B) Στήλη που έχει ροφήσει $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, C) Αναγέννηση στήλης με HCl (~4M), D) Στήλη μετά τη διαδικασία αναγέννησης.....	241
Σχήμα 3.3.2.8β A) Breakthrough καμπύλες για πέντε κύκλους (C= η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη (0.05: 5), C_0 = αρχική συγκέντρωση διαλύματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ = 108 ppm, pH ~ 3, με ρυθμό ροής ~1.75 mL/min). B) Προσομοίωση δεδομένων με την εξίσωση Thomas (q_{\max} =100 mg/g, k_{Th} = 0.006 L/mg, με R^2 = 0.985)	242
Σχήμα 3.3.2.8γ Breakthrough καμπύλες για πέντε κύκλους (C= η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη MOR-2-HA/άμμου (0.1:5), C_0 = αρχική συγκέντρωση διαλύματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ = 108 ppm, pH ~ 3, με ρυθμό ροής ~1 mL/min, στήλη).....	243
Σχήμα 3.3.2.8δ Συγκέντρωση ολικού Cr (ppm) διαλύματος (αρχικής συγκέντρωσης 0.48 ppm, pH ~ 3), μετά τη διέλευση του από την στήλη MOR-2-HA/άμμος (0.05 : 5, ρυθμός ροής ~ 1.75 mL/min) σε σχέση με τον όγκο κλίνης.....	243
Σχήμα 3.3.2.9 A) Στήλη που έχει ροφήσει CrO_4^{2-} ανιόντα, B) η ίδια στήλη μετά την αναγέννησή της (επαναφορά χρώματός της), C) Breakthrough καμπύλες για πέντε χρήσεις της στήλης MOR-2-HA/άμμου(0.1:5) για CrO_4^{2-} ανιόντα (C= συγκέντρωση εκροής, C_0 =52 ppm σε pH~7, με ρυθμό ροής ~1.0 mL/min), ένθετο: οι αντίστοιχες μέγιστες ικανότητες ρόφησης	244
Σχήμα 3.3.2.10α Συγκέντρωση ολικού Cr (ppm) διαλύματος από βιομηχανικά απόβλητα (αρχικής συγκέντρωσης 0.48 ppm, pH ~ 3), που διέρχεται από την στήλη MOR-2-HA/άμμος (0.05 : 5 κ.β., ρυθμός ροής ~ 1.75 mL/min), σε σχέση με τον όγκο κλίνης μετά τη διέλευση του	245
Σχήμα 3.3.2.10β (A) Καθαρισμός διαλύματος χρωμικών βιομηχανικών αποβλήτων από την στήλη MOR-2-HA/άμμου, (B) Στήλη κορεσμένη από CrO_4^{2-} , (C) Αναγέννηση της στήλης με έκπλυση ~4M HCl, (D) Στήλη μετά τη διαδικασία αναγέννησης.....	246
Σχήμα 3.3.2.10γ Οι Breakthrough καμπύλες για τους πέντε κύκλους χρήσης της στήλης (0.1:5) με βιομηχανικά απόβλητα (B)(αρχικής συγκέντρωσης 52 ppm, pH~8 και ρυθμό ροής ~1.0 mL/min.).....	247

Σχήμα 3.3.2.10δ Προσομοιώσεις των breakthrough καμπυλών με την εξίσωση Thomas για τα πειράματα με το βιομηχανικό λύμα (B) για τη στήλη (MOR-2-HA/άμμου 0.1:5) και οι προβλεπόμενες τιμές της μέγιστης ικανότητας ρόφησης (από την εξίσωση Thomas) και πειραματικές για πέντε κύκλους χρήσης της στήλης	248
Σχήμα 3.3.2.11 Οι δομές της βασικής δομικής μονάδας για τα Α) MOR-2@Cr ₂ O ₇ ²⁻ και Β) MOR-2@CrO ₄ ²⁻ . (Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι και Cr: πορτοκάλι)	249
Σχήμα 3.3.2.12α Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-2 (σε pH~ 7) και οι προσομοιώσεις τους με το μοντέλο Langmuir-Freundlich. (Δεδομένα προσομοίωσης MOR-2: R ² =0.98, q _m = 4.1 ± 0.4 mmol/g, b = 0.75 ± 0.13 L/mmol, n = 0.78 ± 0.11)	251
Σχήμα 3.3.2.12β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-2 και οι προσομοιώσεις τους με το μοντέλο Langmuir-Freundlich, αριστερά: σε διαλύματα pH~ 2. (Δεδομένα προσομοίωσης: R ² = 0.94, q _m = 3.2 ± 0.2 mmol/g, b = 0.38 ± 0.03 L/mmol, n = 0.20 ± 0.06), δεξιά: σε διαλύματα 1M HNO ₃ . (Δεδομένα προσομοίωσης: R ² = 0.95, q _m = 3.6 ± 0.3 mmol/g, b = 0.54 ± 0.03L/mmol, n = 0.20 ± 0.06).....	252
Σχήμα 3.3.2.12γ Σύγκριση μέγιστων ικανοτήτων ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-2 με άλλα μεταλλοργανικά υλικά που έχουν μελετηθεί	253
Σχήμα 3.3.2.13α Κινητικά δεδομένα ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-2 και το UiO-66 (με αρχική συγκέντρωση ReO ₄ ⁻ = 0.58 mM σε pH ~7).....	254
Σχήμα 3.3.2.13β Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-2 με την 1 ^η ς τάξεως εξίσωση Lagergen και την ψευδο-δεύτερη εξίσωση Ho-Mckay Δεδομένα προσομοίωσης για το MOR-2: Lagergen R ² = 0.78, q _e = 0.417 ± 0.002 mmol/g, k _L =1.34 ± 0.09 min ⁻¹ και Ho-Mckay R ₂ = 0.98, q _e = 0.431 ± 0.001 mmol/g, K ₂ =11.4 ± 0.6 g/mmol·min).....	254
Σχήμα 3.3.2.13γ Κινητικά δεδομένα ρόφησης ReO ₄ ⁻ για το MOR-2 με χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις (με κόκκινο και μαύρο είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις ReO ₄ ⁻ 26.8 μM και 5.4 μM, αντίστοιχα).....	255
Σχήμα 3.3.2.14α Breakthrough καμπύλες για τέσσερις κύκλους χρήσης της στήλης (C= η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη, C ₀ = αρχική συγκέντρωση ReO ₄ ⁻ = 1.14 mM, pH ~ 7, ρυθμός ροής 1.75 mL/min, ένας όγκος κλίνης = 3.5 mL, στατική	

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

φάση MOR-2-HA/άμμος =0 .05: 5 g). Ένθετο: η στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ιοντοανταλλαγής ReO_4^-	256
Σχήμα 3.3.2.14β Προσομοιώσεις των breakthrough καμπυλών με την εξίσωση Thomas για τα πειράματα ιοντοανταλλαγής ReO_4^- (αρχικής συγκέντρωσης 1.14 mM, pH~7 και ρυθμό ροής) για τέσσερις κύκλους χρήσης της.....	257
Σχήμα 3.3.2.15α Τα δεδομένα κινητικής ρόφησης για διαλύματα ReO_4^- (0.54 mM, pH ~2) με ίχνη $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$	258
Σχήμα 3.3.2.15β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης τα οποία προσδιορίστηκαν, χρησιμοποιώντας διαλύματα ReO_4^- (0.54-26.9 mM, pH ~2) με ίχνη $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ και η προσομοίωση τους με το μοντέλο Freundlich (Δεδομένα προσομοίωσης: $R^2=0.99$, $K_F = 0.59 \pm 0.05$ mmol/g, $n = 1.6 \pm 0.09$).....	258
Σχήμα 3.3.2.16 Αποτελέσματα ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2 παρουσίας περίσσειας ανιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-}	260
Σχήμα 3.3.2.17α Απεικονίσεις θεωρητικών δομών που σχηματίζονται μεταξύ των ανιόντων TcO_4^- και ReO_4^- με το $[\text{PhNH}_2\text{CH}_2\text{PyH}]^{2+}$ (οι αποστάσεις δίνονται σε Å και οι αριθμοί με μπλέ και κόκκινο είναι θετικά και αρνητικά φορτία).....	260
Σχήμα 3.3.2.17β Απεικονίσεις γεωμετριών που σχηματίζονται μεταξύ των SO_4^{2-} και NO_3^- με το $[\text{PhNH}_2\text{CH}_2\text{PyH}]^{2+}$ (οι αποστάσεις δίνονται σε Å).....	261
Σχήμα 3.3.3.1 Τα δεδομένα ρόφησης του MOR-3 αριστερά: για $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (σε pH~3) και δεξιά για CrO_4^{2-} (σε pH~7). Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir (q_m : μέγιστη ικανότητα ρόφησης, b : σταθερά Langmuir και R^2 συντελεστής συσχέτισης).....	263
Σχήμα 3.3.3.2 Η ολική απομάκρυνση Cr(VI) % για το MOR-3 σε σχέση με το pH (με αρχική συγκέντρωση ολικού Cr(VI) 52 ppm).....	264
Σχήμα 3.3.3.3 Δεδομένα εκλεκτικότητας του MOR-3 για την ρόφηση Cr(VI) παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών SO_4^{2-} ανιόντων	265

- Σχήμα 3.3.4.1** Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης HSeO_3^- για το ET-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 236 \pm 14 \text{ mg/g}$, $b = 0.04 \pm 0.02 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.73$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 77 \pm 7 \text{ L/g}$, $n = 6.2 \pm 0.5$, $R^2 = 0.97$)266
- Σχήμα 3.3.4.2** Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeO_4^{2-} για το ET-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 94 \pm 3 \text{ mg/g}$, $b = 0.27 \pm 0.12 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.63$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 283 \pm 10 \text{ mg/g}$, $b = 0.002 \pm 5.68 \cdot 10^{-5} \text{ L/mg}$, $n = 0.3 \pm 0.04$, $R^2 = 0.98$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 62 \pm 7 \text{ L/g}$, $n = 13.8 \pm 4$, $R^2 = 0.75$).....267
- Σχήμα 3.3.4.3** Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeCN^- για το ET-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 133 \pm 3 \text{ mg/g}$, $b = 0.06 \pm 0.04 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.69$), Langmuir-Freundlich (πράσινο)(1^ο step: $q_m = 114 \pm 5 \text{ mg/g}$, $b = 0.07 \pm 0.003 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg}$, $n = 0.2 \pm 0.05$, $R^2 = 0.96$ και 2^ο step: $q_m = 312 \pm 15 \text{ mg/g}$, $b = 0.006 \pm 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg}$, $n = 0.2 \pm 0.1$, $R^2 = 0.89$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 29 \pm 19 \text{ L/g}$, $n = 3.4 \pm 1.8$, $R^2 = 0.53$).....268
- Σχήμα 3.3.5.1** Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης HSeO_3^- για το PROP-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 261 \pm 14 \text{ mg/g}$, $b = 0.02 \pm 0.01 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.78$) και Freundlich (μπλε).....268
- Σχήμα 3.3.5.2** Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeO_4^{2-} για το PROP-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 108 \pm 2 \text{ mg/g}$, $b = 0.23 \pm 0.05 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.93$), Langmuir-Freundlich (πράσινο)(1^ο step: $q_m = 118 \pm 2.1 \text{ mg/g}$, $b = 0.32 \pm 0.17 \text{ L/mg}$, $n = 1.9 \pm 2.1$, $R^2 = 0.91$ και 2^ο step: $q_m = 290 \pm 31 \text{ mg/g}$, $b = 0.002 \pm 2.04 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg}$, $n = 0.5 \pm 0.2$, $R^2 = 0.97$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 63 \pm 6 \text{ L/g}$, $n = 10 \pm 1.9$, $R^2 = 0.91$).....269
- Σχήμα 3.3.5.3** Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeCN^- για το PROP-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 156 \pm 6 \text{ mg/g}$, $b = 0.06 \pm 0.04 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.98$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 361 \pm 89 \text{ mg/g}$, $b = 0.003 \pm 8.3 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg}$, $n = 0.5 \pm 0.2$, $R^2 = 0.91$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 22 \pm 6 \text{ L/g}$, $n = 2.84 \pm 0.44$, $R^2 = 0.96$).....270
- Σχήμα 3.3.6.1** Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης HSeO_3^- για το SBUT-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 202 \pm 4 \text{ mg/g}$, $b = 0.89 \pm 0.20 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.92$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 212 \pm 3 \text{ mg/g}$, $b = 0.73 \pm 0.11 \text{ L/mg}$, $n = 1.7 \pm 0.2$, $R^2 = 0.98$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 121 \pm 12 \text{ L/g}$, $n = 12.2 \pm 2.4$, $R^2 = 0.94$)271

Σχήμα 3.3.6.2 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeO_4^{2-} για το SBUT-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 115 \pm 4 \text{ mg/g}$, $b = 0.12 \pm 0.04 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.77$) και Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 244 \pm 5 \text{ mg/g}$, $b = 0.002 \pm 4.65 \cdot 10^{-5} \text{ L/mg}$, $n = 0.3 \pm 0.03$, $R^2 = 0.98$)	272
Σχήμα 3.3.6.3 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeCN^- για το SBUT-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 114 \pm 12 \text{ mg/g}$, $b = 0.04 \pm 0.01 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.93$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 341 \pm 28 \text{ mg/g}$, $b = 0.003 \pm 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg}$, $n = 0.3 \pm 0.1$, $R^2 = 0.94$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 21 \pm 6 \text{ L/g}$, $n = 3.21 \pm 0.68$, $R^2 = 0.94$).....	273
Σχήμα 3.3.7.1α Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης HSeO_3^- για το BUT-MOF, με την 1 ^η τάξεως εξίσωση Lagergren και την εξίσωση Ho-Mckay ψευτο-δεύτερης τάξης.....	274
Σχήμα 3.3.7.1β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης HSeO_3^- για το BUT-MOF και η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir ($q_m = 172 \pm 22 \text{ mg/g}$, $b = 0.02 \pm 0.01 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.92$).....	274
Σχήμα 3.3.7.1γ Η ολική απομάκρυνση Se(IV) % για το BUT-MOF σε σχέση με το Ph (με αρχική συγκέντρωση Se(IV) 1 ppm).....	275
Σχήμα 3.3.7.1δ Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης Se(IV) σε pH~9.5 για το BUT-MOF και η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir ($q_m = 118 \pm 3 \text{ mg/g}$, $b = 0.026 \pm 0.0036 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.99$).....	276
Σχήμα 3.3.7.1ε Δεδομένα εκλεκτικότητας του BUT-MOF για την ρόφηση Se(IV) (αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm, pH 7 ± 0.02) έναντι περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και σε πόσιμο νερό (περιέχει Ca^{2+} :93.1 ppm, Mg^{2+} :1.9 ppm, K^+ :0.7 ppm, Na^+ :2.6 ppm, HCO_3^{2-} :299 ppm, Cl^- :8.7 ppm, SO_4^{2-} :12 ppm και NO_3^- :7.9 ppm).....	276
Σχήμα 3.3.7.2 Δεδομένα ρόφησης Se(IV) για τρεις χρήσεις της στήλης BUT-MOF/HA/άμμου (0.05g : 5g, με ρυθμό ροής ~1.0 mL/min, με αρχική συγκέντρωση Se $C_0 = 1 \text{ ppm}$, όπου V_{eff} (mL) και C_{eff} (ppb) ο όγκος και η συγκέντρωση του διαλύματος εκροής, αντίστοιχα)	278
Σχήμα 3.3.7.4α Τα κινητικά δεδομένα ρόφησης SeO_4^{2-} για το BUT-MOF και τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης	280

Σχήμα 3.3.7.4β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης Se(VI) για το BUT-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 115 \pm 4$ mg/g, $b = 0.12 \pm 0.04$ L/mg, $R^2 = 0.99$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) (1 ^ο step: $q_m = 121 \pm 9$ mg/g, $b = 0.04 \pm 0.10$ L/mg, $n = 1.2 \pm 0.3$, $R^2 = 0.99$ και 2 ^ο step: $q_m = 226 \pm 4$ mg/g, $b = 0.002 \pm 3.78 \cdot 10^{-5}$ L/mg, $n = 0.2 \pm 0.03$, $R^2 = 0.98$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 26 \pm 7$ L/g, $n = 4 \pm 0.8$, $R^2 = 0.91$).....	281
Σχήμα 3.3.7.4γ Η ολική απομάκρυνση Se(VI) % για το BUT-MOF σε σχέση με το pH (με αρχική συγκέντρωση Se(VI) 1 ppm)	281
Σχήμα 3.3.7.4δ Δεδομένα εκλεκτικότητας του BUT-MOF για την ρόφηση Se(VI) (αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm, pH 7 ± 0.02) έναντι περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ και σε πόσιμο νερό (περιέχει Ca ²⁺ :93.1 ppm, Mg ²⁺ :1.9 ppm, K ⁺ :0.7 ppm, Na ⁺ :2.6 ppm, HCO ₃ ²⁻ :299 ppm, Cl ⁻ :8.7 ppm, SO ₄ ²⁻ :12 ppm και NO ₃ ⁻ :7.9 ppm).....	282
Σχήμα 3.3.7.6α Δεδομένα κινητικής ρόφησης SeCN ⁻ (σε pH~7) για το BUT-MOF και τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης.....	283
Σχήμα 3.3.7.6β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeCN ⁻ για το BUT-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλο Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 147 \pm 7$ mg/g, $b = 0.10 \pm 0.03$ L/mg, $R^2 = 0.93$) και Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 316 \pm 13$ mg/g, $b = 0.002 \pm 5.8 \cdot 10^{-5}$ L/mg, $n = 0.01 \pm 0.03$, $R^2 = 0.96$)	284
Σχήμα 3.3.7.6γ Η ολική απομάκρυνση SeCN ⁻ ανιόντων % για το BUT-MOF σε σχέση με το pH (με αρχική συγκέντρωση SeCN ⁻ 1 ppm).....	285
Σχήμα 3.3.7.6δ Δεδομένα εκλεκτικότητας του BUT-MOF για την ρόφηση SeCN ⁻ (αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm, pH 7 ± 0.02) έναντι περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ και σε πόσιμο νερό	285
Σχήμα 3.3.8.1α Απεικονίσεις γεωμετριών που σχηματίζονται μεταξύ των ανιόντων και του MOF: MOF@SeCN ⁻ , MOF@HSeO ₃ ⁻ , MOF@SeO ₄ ²⁻ , MOF@SO ₄ ²⁻ και MOF@HCO ₃ ⁻ βελτιστοποιημένες με το B3LYP/6-31+G(d)/PCM (οι αποστάσεις δίνονται σε Å).....	287
Σχήμα 3.3.8.1β Τα ατομικά φορτία βενζεαμινίου, SeCN ⁻ , HSeO ₃ ⁻ , SeO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ και HCO ₃ ⁻ που υπολογίστηκαν με το B3LYP/6-31+G(d)/PCM.....	288

Σχήμα 3.4.1.1 Αριστερά: Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-1 ως εναιώρημα (σε νερό pH~ 5) με σταδιακή προσθήκη υδατικού διαλύματος NH_4ReO_4 (10^{-3} M). Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm. Δεξιά: Καμπύλη βαθμονόμησης για το συγκεκριμένο πείραμα τιτλοδότησης	293
Σχήμα 3.4.1.2 Α) Πείραμα τιτλοδότησης υδατικού εναιωρήματος MOR-1 (pH~5) παρουσία KCl, NaNO_3 και Na_2SO_4 (από πάνω προς τα κάτω) (χωρίς παρουσία Re). Β) Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-1 ως εναιώρημα (σε νερό pH~ 5) με την παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων ($\times 10 \text{ Cl}^-$, $\times 10 \text{ NO}_3^-$, $\times 2 \text{ SO}_4^{2-}$, από πάνω προς τα κάτω). (Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm). Γ) Καμπύλη βαθμονόμησης για τα αντίστοιχα πειράματα τιτλοδότησης.....	294
Σχήμα 3.4.1.3 Α) Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-1 ως εναιώρημα σε πόσιμο νερό (pH~ 5) (Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm). Β) Καμπύλη βαθμονόμησης για τα αντίστοιχα πειράματα τιτλοδότησης που πραγματοποιήθηκαν σε πόσιμο νερό.....	295
Σχήμα 3.4.1.4 Φάσματα φθορισμού από τα πειράματα τιτλοδότησης ReO_4^- σε υδατικά εναιωρήματα (pH~5) του απενεργοποιημένου υλικού MOR-1. Το υλικό αποπρωτονιώθηκε με ανάδευση όλη τη νύκτα σε μεθανόλη παρουσία 10πλάσιας περίσσειας τριαιθυλαμίνης	295
Σχήμα 3.4.2.1 Φάσματα ανάκλασης στερεάς κατάστασης για $\text{MOR-2@Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και MOR-2@CrO_4^{2-} και φάσμα φθορισμού του MOR-2, το οποίο δείχνει σημαντική επικάλυψη με τα υλικά που έχουν προσροφήσει Cr(VI).....	296
Σχήμα 3.4.2.2 Φάσματα εκπομπής από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$, εναιώρημα σε νερό pH~3) με τη βαθμιαία προσθήκη υδατικού διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (10^{-4} M). Ένθετο: Φωτογραφία δύο δειγμάτων του MOR-2, το αριστερά απαλλαγμένο από Cr(VI) ενώ το δεξιά περιέχει 500 ppb Cr(VI), τα οποία φωτίζονται με εργαστηριακή λάμπα UV (360 nm).....	297
Σχήμα 3.4.2.3 Φάσματα εκπομπής απενεργοποιημένου MOR-2 ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$, εναιώρημα σε νερό pH~3) παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων Cr(VI)	298

Σχήμα 3.4.2.4 Φάσματα εκπομπής από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 με προσθήκη από το διάλυμα 10 ppm Cr(VI) βιομηχανικών αποβλήτων. (Α)Εναιώρημα σε απεσταγμένο νερό ενώ στο (Β) εναιώρημα σε πόσιμο νερό που περιέχει 10.5 ppm SO_4^{2-} και 7.1 ppm NO_3^- .Οι αριθμοί αντιπροσωπεύουν το σύνολο Cr(VI) σε ppm, που προστέθηκε.....	299
Σχήμα 3.4.3.1 Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 ως εναιώρημα (σε νερό pH~ 5) με σταδιακή προσθήκη υδατικού διαλύματος NH_3ReO_4 (10^{-3} M). Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm. Ένθετο: φωτογραφία δύο δειγμάτων MOR-2 (0.1 mg mL^{-1}) και φωτίζεται με ένα εργαστηριακό λαμπτήρα UV (360 nm). Το δείγμα στα αριστερά είναι απαλλαγμένο από Re(VII), ενώ το ένα στα δεξιά περιέχει 22 ppm Re (VII).....	300
Σχήμα 3.4.3.2 Α) Πείραμα τιτλοδότησης MOR-2 (pH~5) παρουσία KCl, NaNO_3 και Na_2SO_4 (από πάνω προς τα κάτω) (χωρίς παρουσία ReO_4^-) Β) Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 ως εναιώρημα (σε νερό pH~ 5) με την παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων ($\times 10 \text{ Cl}^-$, $\times 10 \text{ NO}_3^-$, $\times 2 \text{ SO}_4^{2-}$, από πάνω προς τα κάτω). (Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm). C) Καμπύλη βαθμονόμησης για τα αντίστοιχα πειράματα τιτλοδότησης	302
Σχήμα 3.4.3.3 Α) Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 ως εναιώρημα σε πόσιμο νερό (pH~ 5) (Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm). Β) Καμπύλη βαθμονόμησης για τα αντίστοιχα πειράματα τιτλοδότησης που πραγματοποιήθηκαν σε πόσιμο νερό.....	303
Σχήμα 3.4.3.4 Φάσματα φθορισμού από τα πειράματα τιτλοδότησης ReO_4^- σε υδατικά εναιωρήματα (pH~5) του απενεργοποιημένου υλικού MOR-2. Το υλικό αποπρωτονιώθηκε με ανάδευση όλη τη νύκτα σε μεθανόλη παρουσία 10πλάσιας περίσσειας τριαιθυλαμίνης	303
Σχήμα 3.4.3.5 Φάσμα απορρόφησης του NH_4ReO_4 (10^{-3} M) σε νερό.....	304
Σχήμα 3.5 Οι χημικές δομές των αντηλιακών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για ροφήσεις από τα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα	306

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 3.5.1.1 Ποσοστά απομάκρυνσης BZ3 σε σχέση με το χρόνο για το υφάσμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα υφάσμα/MOR-1, υφάσμα/OCT-MOF και υφάσμα/NON-MOF	307
Σχήμα 3.5.1.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης Βενζοφαινόνης-3 που πήραμε για το κάθε υφάσμα με τις εξισώσεις 1 ^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό-2 ^{ης} τάξεως HoMckay	308
Σχήμα 3.5.2.1 Ποσοστά απομάκρυνσης IMC σε σχέση με το χρόνο για το υφάσμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα υφάσμα/MOR-1, υφάσμα/OCT-MOF και υφάσμα/NON-MOF	309
Σχήμα 3.5.2.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης 4-ισοαμυλ μεθοξυκιναμωμικού που πήραμε για το κάθε υφάσμα με τις εξισώσεις 1 ^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό-2 ^{ης} τάξεως HoMckay	310
Σχήμα 3.5.3.1 Ποσοστά απομάκρυνσης 4-MBC σε σχέση με το χρόνο για το υφάσμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα υφάσμα/MOR-1, υφάσμα/OCT-MOF και υφάσμα/NON-MOF.....	311
Σχήμα 3.5.3.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο)καμφοράς που πήραμε για το κάθε υφάσμα με τις εξισώσεις 1 ^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό-2 ^{ης} τάξεως HoMckay	312
Σχήμα 3.5.4.1 Ποσοστά απομάκρυνσης OCR σε σχέση με το χρόνο για το υφάσμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα υφάσμα/MOR-1, υφάσμα/OCT-MOF και υφάσμα/NON-MOF.....	313
Σχήμα 3.5.4.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης οκτοκρυλενίου που πήραμε για το κάθε υφάσμα με τις εξισώσεις 1 ^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό-2 ^{ης} τάξεως HoMckay	314
Σχήμα 3.5.5.1 Ποσοστά απομάκρυνσης EMC σε σχέση με το χρόνο για το υφάσμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα υφάσμα/MOR-1, υφάσμα/OCT-MOF και υφάσμα/NON-MOF.....	316

Σχήμα 3.5.5.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξυκινναμωμικού που πήραμε για το κάθε ύφασμα με τις εξισώσεις 1 ^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό-2 ^{ης} τάξεως HoMckay	316
Σχήμα 3.5.6.1 Ποσοστά απομάκρυνσης EDP σε σχέση με το χρόνο για το ύφασμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF	318
Σχήμα 3.5.6.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης αιθυλεξυλ διμεθυλ ΡΑΒΑ που πήραμε για το κάθε ύφασμα με τις εξισώσεις 1 ^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό-2 ^{ης} τάξεως HoMckay	319

VI. Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 3.2.1 Χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα υπερύθρου του MOR-1-HA @Cr(VI).....	152
Πίνακας 3.2.2.11α Πειραματική τιμή Zr(%) των MOFs (χωρίς διαλύτες πλέγματος) σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές Zr(%) των MOFs για 4 και 6 υποκαταστάτες (χωρίς διαλύτες πλέγματος)	183
Πίνακας 3.2.2.11β Πειραματική τιμή Zr(%) των MOFs σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές Zr(%) των MOFs με διαφορετικούς διαλύτες πλέγματος	183
Πίνακας 3.2.2.15α Πειραματική τιμή Zr(%) των MOFs (χωρίς διαλύτες πλέγματος) σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές Zr(%) των MOFs για 4 και 6 υποκαταστάτες (χωρίς διαλύτες πλέγματος)	196
Πίνακας 3.2.2.15β Πειραματική τιμή Zr(%) των MOFs σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές Zr(%) των MOFs με διαφορετικούς διαλύτες πλέγματος	198
Πίνακας 3.2.2.15γ Δεδομένα ειδικών επιφανειών από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης N ₂ για τα μεταλλοργανικά πολυμερή	200
Πίνακας 3.2.2.15δ Δεδομένα από τις μετρήσεις διαβρεξιμότητας για τα μεταλλοργανικά πολυμερή	203
Πίνακας 3.2.2.3 Δεδομένα από τις μετρήσεις διαβρεξιμότητας για τα τροποποιημένα υφάσματα με μεταλλοργανικά πολυμερή.....	206
Πίνακας 3.3.1 Τα δεδομένα των μοντέλων προσομοίωσης για τα δύο υλικά MOR-1-HA και MOR-1	209
Πίνακας 3.3.1.7 Δεδομένα προσομοίωσης από την εξίσωση Thomas.....	221
Πίνακας 3.3.1.8 Ενέργειες αλληλεπιδράσεων IE(kcal/mol) και επιλεγμένα δομικά χαρακτηριστικά (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες) για τα Ar-NH ₃ ⁺ ···A (A = Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , HOSO ₃ ⁻ , HOCrO ₃ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻) των ενώσεων σε υδατικά διαλύματα υπολογισμένα με το wB97XD/Def2-TZVPPD/PCM υπολογιστικό πρωτόκολλο	222

Πίνακας 3.3.2.1 MOFs που έχουν αναφερθεί για την απομάκρυνση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντων και οι ιδιότητες τους	234
Πίνακας 3.3.2.2 MOFs που έχουν αναφερθεί για την απομάκρυνση CrO_4^{2-} ανιόντων και οι ιδιότητες τους	236
Πίνακας 3.3.2.7 Τα αποτελέσματα από τα πειράματα ανταλλαγής Cr(VI) με βιομηχανικά και πόσιμα διαλύματα για το MOR-2	239
Πίνακας 3.3.2.10 Δεδομένα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις από την εξίσωση Thomas για τα πειράματα με το βιομηχανικό λύμα (B) για τη στήλη (MOR-2-HA/ άμμου 0.1:5)	247
Πίνακας 3.3.2.14 Δεδομένα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις από την εξίσωση Thomas για τα πειράματα ιοντοανταλλαγής ReO_4^- για τη στήλη (MOR-2-HA/άμμου 0.05:5)	256
Πίνακας 3.3.8.1 MOFs που έχουν αναφερθεί ως ροφητές Se(IV/VI)	290
Πίνακας 3.3.8.2 Σύγκριση του BUT-MOF και των ανάλογων του με άλλα ροφητικά υλικά Se(IV), Se(VI) και SeCN^- εκτός από μεταλλοργανικά πολυμερή	292
Πίνακας 3.5.1 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις ($1^{\text{ης}}$ τάξεως Lagergren και Ho-Mckay ψευδό- $2^{\text{ης}}$ τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης Βενζοφαινόνης-3 για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF	308
Πίνακας 3.5.2 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις ($1^{\text{ης}}$ τάξεως Lagergren και Ho-Mckay ψευδό- $2^{\text{ης}}$ τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης 4-ισοαμυλ μεθοξικινναμωμικού για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF	310
Πίνακας 3.5.3 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις ($1^{\text{ης}}$ τάξεως Lagergren και Ho-Mckay ψευδό- $2^{\text{ης}}$ τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης 3-(4-μεθυλβενκυλιδανο)καμφοράς για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF	312

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.5.4 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergren και Ho-Mckay ψευδό-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης οκτοκρυλενίου για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF 315

Πίνακας 3.5.5 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergren και Ho-Mckay ψευδό-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξυκιναμωμικού για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF..... 317

Πίνακας 3.5.6 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergren και Ho-Mckay ψευδό-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης αιθυλεξυλ διμεθυλ ΡΑΒΑ για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF..... 319

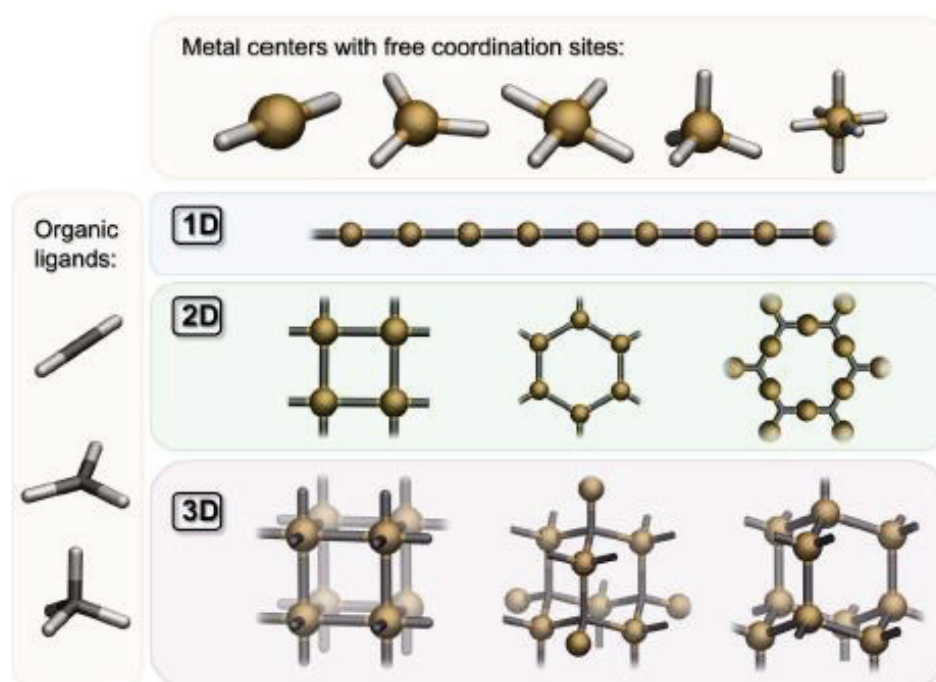
1. Εισαγωγή

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή στα Μεταλλοργανικά Πολυμερή

1.1.1 Πολυμερή ένταξης (Coordination Polymers, CP) και Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks, MOFs)

Τα «πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης» είναι κρυσταλλικά στερεά υλικά τα οποία αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα ή πολυμεταλλικές πλειάδες με οργανικούς υποκαταστάτες τα οποία ενώνονται στο χώρο μέσω ομοιοπολικών δεσμών ή υπερμοριακών συνδέσεων σχηματίζοντας μονο-, δισ- και τρισδιάστατες (1D, 2D και 3D αντίστοιχα) δομές.¹ (Σχήμα 1.1.1) Μια υποκατηγορία των πολυμερών ένταξης είναι τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-organic frameworks, MOFs) που περιλαμβάνουν 2D και 3D πολυμερή τα οποία κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη δομή και τοπολογία τους, τη σύσταση τους και τις ιδιότητες τους.



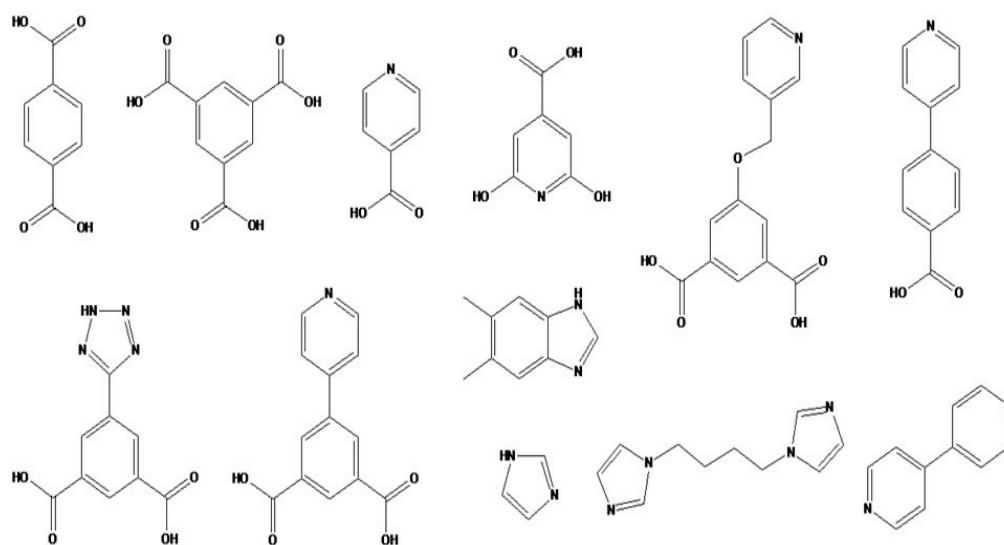
Σχήμα 1.1.1 Σχηματική αναπαράσταση 1D, 2D και 3D πολυμερών ένταξης.

Σύμφωνα με τον καθηγητή O.Yaghi, έναν από τους πρωτοπόρους στην ανάπτυξη της χημείας των MOFs, για να ανήκει ένα στερεό στην κατηγορία των MOFs πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες: συμπαγή δομή, συνδετικές μονάδες που μπορεί να τροποποιηθούν με οργανική σύνθεση και μια καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή.^{2,3}

Στα MOFs ο διαλύτης πλέγματος εμφανίζει συνήθως ασθενείς αλληλεπιδράσεις με τον σκελετό και άρα μπορεί να απομακρυνθεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα τη διατήρηση της κρυσταλλικότητας της ένωσης και τη δημιουργία προσβάσιμων πόρων. Επιπλέον, η ύπαρξη του οργανικού και ανόργανου μέρους στη δομή αφήνει υδροφιλικά και υδροφοβικά μέρη να συνυπάρχουν μέσα στο πόρο και να έχουν επίδραση στην προσρόφηση αερίων.

1.1.2 Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος σύνθεσης των MOFs σήμερα είναι μέσω αντιδράσεων σε θερμοκρασία δωματίου ή μέσω σύνθεσης σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (διαλυτοθερμικά).⁴ Ωστόσο έχουν αναφερθεί και άλλες συνθετικές πορείες όπως η υποβοηθούμενη από μικροκύματα, η υπερηχοχημική (sonochemical), η ηλεκτροχημική και η μηχανοχημική⁵, όπου το κύριο στόχος τους ήταν η μείωση του χρόνου σύνθεσης που απαιτείται στη διαλυτοθερμική μέθοδο.⁶



Σχήμα 1.1.2. Μερικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs.

Στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή ο τρόπος σύνθεσης που ακολουθήσαμε ήταν η διαλυτοθερμική μέθοδος (ή υδροθερμική όταν ο διαλυτής ήταν νερό). Σε αυτήν τη μέθοδο τα άλατα των μεταλλοϊόντων ή προσχηματισμένων μεταλλικών πλειάδων και οι διάφοροι πολυτοπικοί υποκαταστάτες (Σχήμα 1.1.2) μαζί με τον διαλύτη τοποθετούνται σε

ένα σφραγισμένο γυάλινο δοχείο (vial) ή σε σύστημα που μπορεί να υποστηρίξει αυτογενή πίεση (αυτόκλειστο) και θερμαίνονται σε θερμοκρασία που πολλές φορές μπορεί να είναι υψηλότερη και από το σημείο ζέσεως του διαλύτη. Ο χρόνος αντίδρασης μπορεί να κυμαίνεται από ελάχιστες ώρες έως και μέρες.

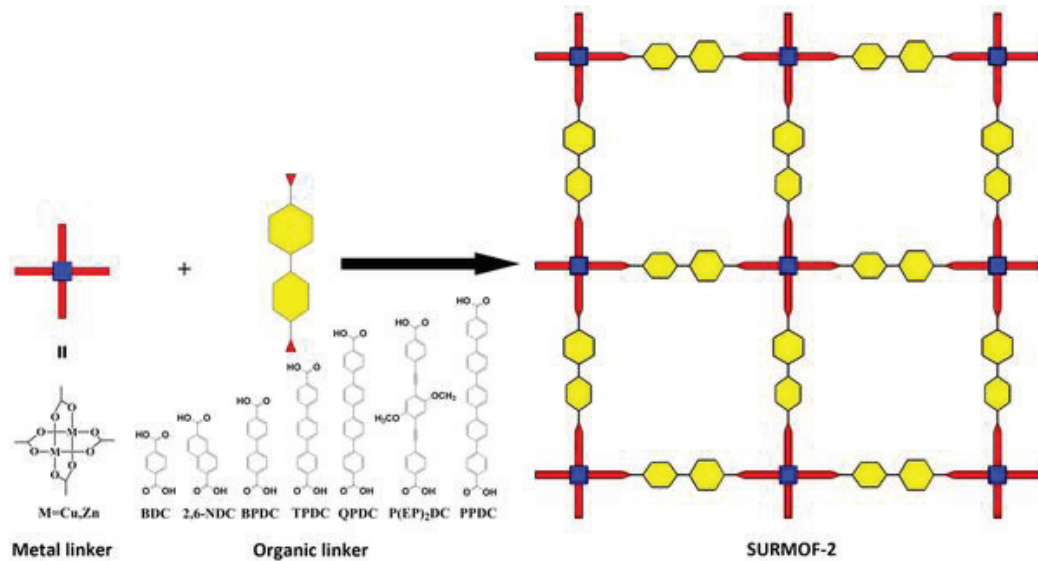
Το αντιδρών μίγμα μπορεί επίσης, να περιέχει μία βάση για τη διευκόλυνση της αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη, έναν δεύτερο υποκαταστάτη (π.χ. καρβοξυλικό), διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα (ανιόντα ή κατιόντα) ή ένα αντιδραστήριο (συνήθως οξύ) που καθυστερεί την αντίδραση μετάλλου-υποκαταστάτη προάγοντας την κρυστάλλωση. Οι διαλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι νερό, αλκοόλες, διαλκυλο-φορμαμίδια, κλπ. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης, μίγματα διαλυτών με σκοπό να αποφευχθούν πιθανά προβλήματα διαλυτότητας των διάφορων αντιδρώντων. Γενικά, τέτοιες αντιδράσεις είναι ιδιαίτερα περίπλοκες και το αντιδρών μίγμα περιέχει μία σειρά από ενώσεις που βρίσκονται σε ισορροπία. Παράγοντες, όπως η σχετική διαλυτότητα, ενέργειες πλέγματος, κινητική κρυστάλλωσης, κλπ., καθορίζουν την ταυτότητα του τελικού προϊόντος.

1.1.3 Δομικά Χαρακτηριστικά των MOFs

Τα MOFs αποτελούνται είτε από μεταλλοϊόντα, τα οποία συνδέονται με κατάλληλους πολυτοπικούς υποκαταστάτες, είτε από πολυμεταλλικές πλειάδες ή όπως ονομάζονται δευτεροταγείς δομικές μονάδες (secondary building units - SBUs), οι οποίες ενώνονται μέσω πολυτοπικών υποκαταστατών, σχηματίζοντας έτσι, τις πρωτοταγείς δομικές μονάδες (primary building units) των πολυδιάστατων πολυμερικών πλεγμάτων.

Στις πρωτοταγείς δομικές μονάδες (primary building units), τα μεταλλικά ιόντα και οι οργανικοί υποκαταστάτες ενώνονται μεταξύ τους στον χώρο μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων και σχηματίζουν τα δισδιάστατα και τρισδιάστατα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Σχήμα 1.1.3.1).

Με την κατάλληλη επιλογή του μεταλλικού ιόντος και του οργανικού υποκαταστάτη μπορούμε να συνθέσουμε MOF με καθορισμένες διαστάσεις και μέγεθος πόρου. Συγκεκριμένα, η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού ιόντος επηρεάζει το μέγεθος και το σχήμα των πόρων, αφού αυτή καθορίζει τον αριθμό των υποκαταστατών που μπορούν να ενταχθούν στο μεταλλοϊόν αλλά και την κατεύθυνσή τους. Ο οργανικός υποκαταστάτης

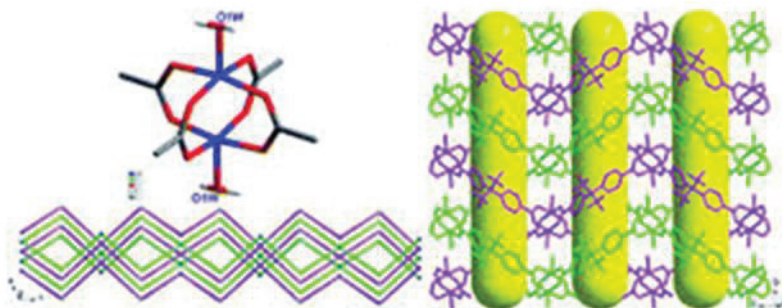


Σχήμα 1.1.3.1 Σχηματική αναπαράσταση της συναρμολόγησης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) με συμπολυμερισμό μεταλλικών ιόντων με οργανικούς υποκαταστάτες.⁷

καθορίζει τα χαρακτηριστικά του μορίου, όπως το μέγεθος των πόρων που σχηματίζονται σε αυτά τα υλικά.⁸ Τα MOFs συνεπώς, ανήκουν στην κατηγορία των πορωδών υλικών. Γενικά, τα πορώδη υλικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: τα μικροπορώδη υλικά με άνοιγμα πόρων μικρότερο των 2nm, τα μεσοπορώδη υλικά με άνοιγμα πόρων μεταξύ 2 και 50nm και τα μακροπορώδη υλικά με άνοιγμα πόρων μεγαλύτερο των 50nm.

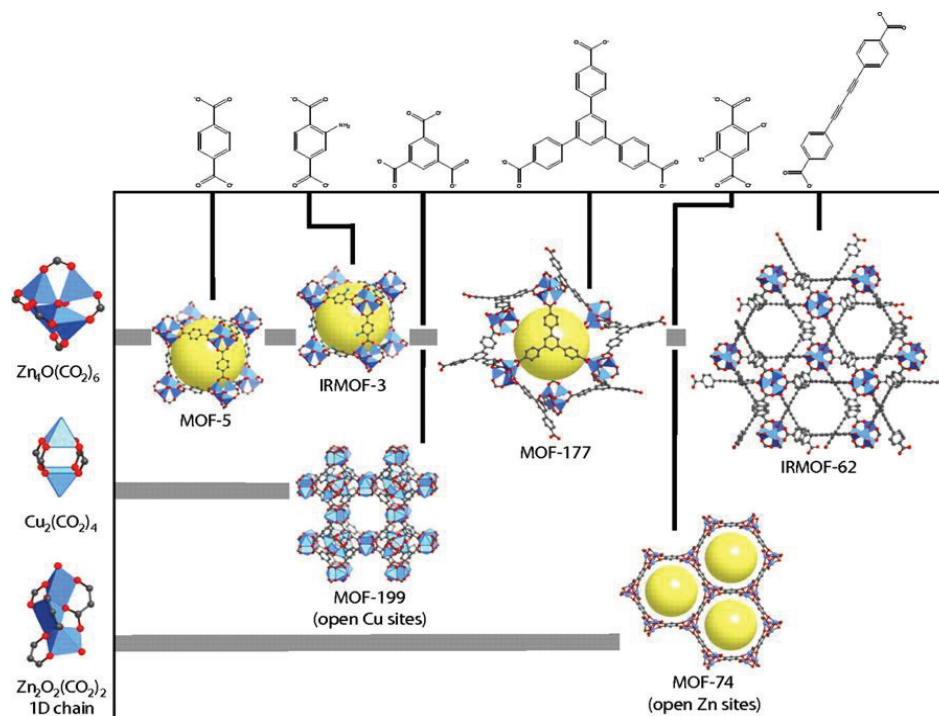
Πολυδοντικοί υποκαταστάτες, όπως είναι τα πολυκαρβοξυλικά οξέα επιτρέπουν τον σχηματισμό συμπαγών δομών λόγω της ικανότητάς τους να συσσωματώνουν τα μεταλλικά ιόντα οδηγώντας έτσι σε πολυμεταλλικές πλειάδες. Αυτές οι πλειάδες ονομάζονται δευτεροταγείς δομικές μονάδες και συνδέονται μέσω πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών σχηματίζοντας εκτεταμένα πορώδη δίκτυα. Τα SBUs είναι αρκετά συμπαγή επειδή τα μεταλλικά ιόντα είναι «παγιδευμένα» στις θέσεις τους από τους υποκαταστάτες. Το πλεονέκτημα των MOFs που βασίζονται σε πολυμεταλλικές πλειάδες (SBUs) σε σχέση με τα υλικά που βασίζονται σε απλά μεταλλοϊόντα συνδεδεμένα με οργανικούς υποκαταστάτες είναι η υψηλή δομική σταθερότητα που επιτρέπει τη σχετικά εύκολη απελευθέρωση των πόρων αυτών των ενώσεων χωρίς κατάρρευση της δομής τους.⁹

Όταν οι υποκαταστάτες ενταχθούν με μεταλλοϊόντα, είναι δυνατό να προκύψουν πολλά διαφορετικά SBUs. Για παράδειγμα, ένταξη τεσσάρων καρβοξυλικών ομάδων με δύο μεταλλοϊόντα οδηγεί σε SBU με δομή “τροχού πτερυγίου” η οποία πολυμερίζεται και οδηγεί σε ένα μονοδιάστατο πολυμερές (Σχήμα 1.1.3.2).



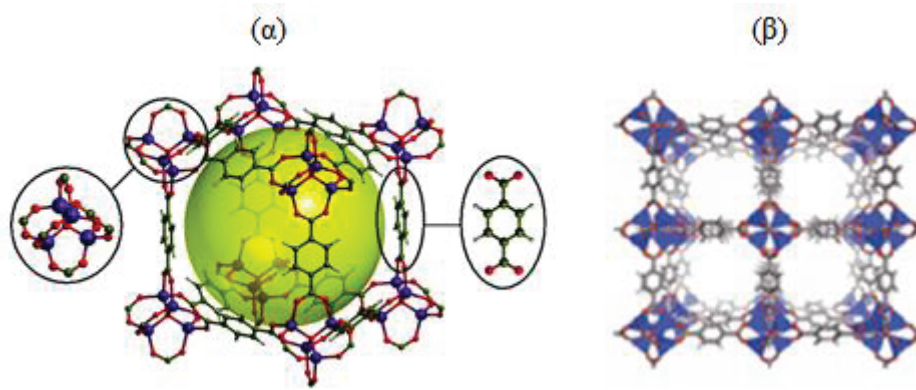
Σχήμα 1.1.3.2 Σχηματισμός SBUs με δομή “τροχού πτερυγίου” σε ένα μονοδιάστατο πολυμερές ένταξης.¹⁰

Με βάση τα πιο πάνω, είναι ξεκάθαρο ότι για τη σύνθεση πορωδών MOFs πρέπει να γίνει σωστή επιλογή των συνδετικών ομάδων, δηλαδή των πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών. Χαρακτηριστικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs είναι άκαμπτα καρβοξυλικά οξέα, όπως το 1,3,5-φαινυλοτρικαρβοξυλικό οξύ (ή τριμεσικό οξύ) και το 1,4-φαινυλο-δικαρβοξυλικό οξύ (ή τερεφθαλικό οξύ), τα οποία βρέθηκε ότι σταθεροποιούν τρισδιάστατες πορώδεις και ουδέτερες δομές. Αυτές οι δομές έχουν τη δυνατότητα να διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους και μετά την απομάκρυνση των διαλυτών πλέγματος. Η σταθερότητα αυτών των υλικών οφείλεται στους δεσμούς μετάλλου-καρβοξυλικού οξέος. Αυτό συμβαίνει γιατί οι καρβοξυλικές ομάδες τους, μπορούν να δράσουν τόσο ως γεφυρωτικοί όσο και ως χηλικοί υποκαταστάτες και να δημιουργήσουν άκαμπτες και με καθορισμένη γεωμετρία πολυμεταλλικές πλειάδες (SBUs). Στο Σχήμα 1.1.3.3 φαίνονται παραδείγματα MOFs που έχουν συντεθεί με τη χρήση διάφορων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών.



Σχήμα 1.1.3.3 Οι δομικές μονάδες καθώς και οι υποκαταστάτες των ενώσεων MOF-5, IRMOF-3, MOF-177, IRMOF-62, MOF-199 και MOF-74. Η δομική μονάδα $Zn_4O(CO_2)_6$ που ενώνεται με τα: τερεφθαλικό οξύ (MOF-5), 2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ (IRMOF-3), βενζολο-1,3,5-τρις(4-βενζοϊκό οξύ) (MOF-177) και το διακετυλενο-1,4-δισ(4-βενζοϊκό οξύ) (IRMOF-62). Η δομική μονάδα $Cu_2(CO_2)_4$ που ενώνεται με το τριμεσικό οξύ (MOF-199) και το 1D πολυμερές $Zn_2O_2(CO_2)_2$ που ενώνεται με το 2,5-διυδροξυτερεφθαλικό οξύ (MOF-74).¹¹

Μια από τις πιο γνωστές δομές στη βιβλιογραφία των υλικών αυτών είναι το MOF-5, το οποίο έχει συντεθεί από την ομάδα του καθηγητή O. Yaghi. (Σχήμα 1.1.3.4).¹² Αποτελεί την πρώτη δομή που έχει μελετηθεί εκτεταμένα όσο αφορά τις ιδιότητές της, και αποτέλεσε τη βάση για την παρασκευή και άλλων MOFs τα οποία έχουν παρόμοια δομή με αυτό, αλλά περιέχουν δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες που φέρουν λειτουργικές ομάδες. Στόχος αυτών των μελετών ήταν η τροποποίηση των ιδιοτήτων ρόφησης του συγκεκριμένου υλικού. Τα MOFs αυτά έχουν παρόμοια δομή με το MOF-5 αλλά αποτελούνται από δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες που περιέχουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες.



Σχήμα 1.1.3.4 α) Το κυβικό τρισδιάστατο πλέγμα του MOF-5. Στα αριστερά φαίνονται οι οκταεδρικές ανόργανες μονάδες $Zn_4O(BDC)_3$ και στα δεξιά ο υποκαταστάτης BDC,¹³ β) Η τρισδιάστατη δομή του MOF-5.¹⁴

1.1.4 Zr⁴⁺ MOFs

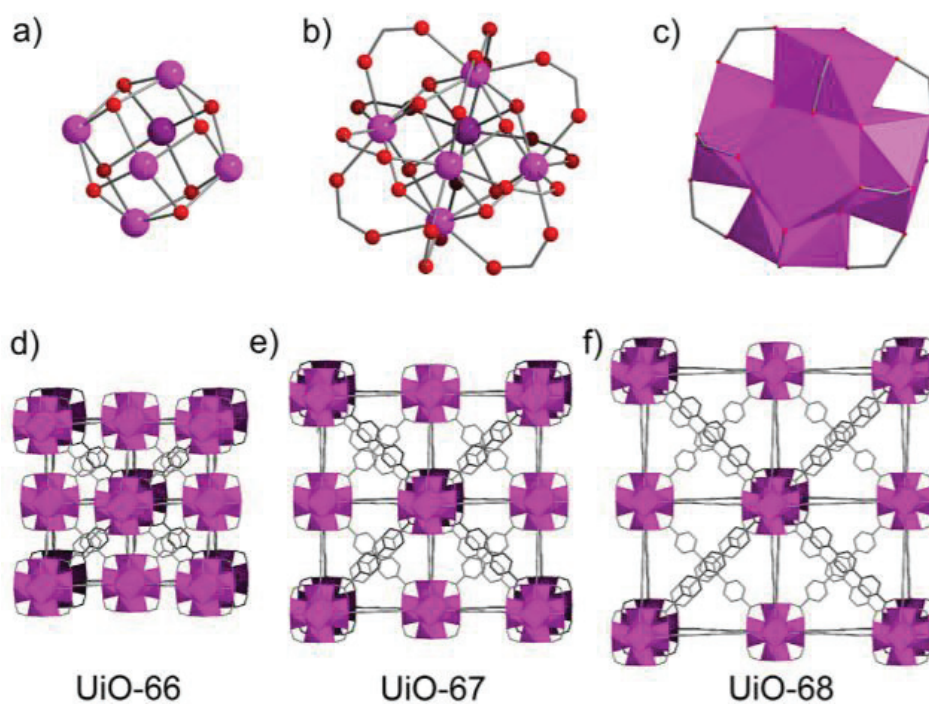
Στην παρούσα διατριβή παρουσιάζουμε μια σειρά από MOFs Zr⁴⁺, οπότε κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούμε σε κάποια γενικά χαρακτηριστικά αυτής της υποκατηγορίας των MOFs. Τα Zr-MOFs έχουν μελετηθεί εκτενώς την τελευταία δεκαετία εξαιτίας της εξαιρετικής θερμικής, χημικής και υδρολυτικής σταθερότητας που παρουσιάζουν, της εύκολης μετασυνθετικής τροποποίησης τους σε συνδυασμό με τις ενδιαφέρουσες φυσικές και χημικές ιδιότητες τους. Αυτά μπορούν να καταχθούν σε πέντε κατηγορίες ανάλογα με τον τύπο των υποκαταστατών που φέρουν.

ι. Zr⁴⁺ MOFs με δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες

Τα πρώτα Zr-MOFs που αναφέρθηκαν είναι τα τύπου UiO-66/67/68 (UiO = University of Oslo) τα οποία αποτελούνται από εξαπυρηνικές μεταλλικές πλειάδες $[Zr_6O_4(OH)_4(RCO_2)_{12}]$ ως δευτερεύουσες δομικές μονάδες και δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες H₂L (UiO-66: τερεφθαλικοί υποκαταστάτες BDC²⁻, UiO-67: διφαινύλο-δικαρβοξυλικοί υποκαταστάτες BPDC²⁻ και UiO-68: τριφαινύλο-δικαρβοξυλικοί υποκαταστάτες TPDC²⁻) (Σχήμα 1.1.4.1).^{15,16,17} Θα πρέπει να αναφέρουμε σε αυτό το σημείο ότι οι ειδικές επιφάνειες των UiO-66/67/68 αυξάνονται καθώς αυξάνεται και το μήκος των υποκαταστατών (1157, 3000 και 4170 m²/g, αντίστοιχα) χωρίς να επηρεάζεται καθόλου η θερμική σταθερότητα τους.¹⁸ Ο χημικός τύπος των ενώσεων αυτών είναι

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

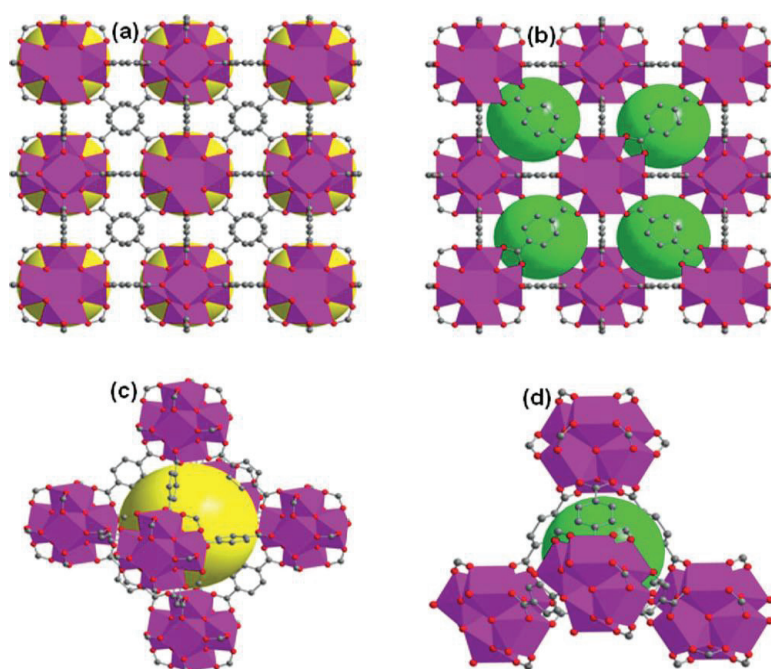
$[Zr_6O_4(OH)_4(L)_6]$ ·διαλύτες. Οι τριγωνικές πλευρές του Zr_6 -οκτάεδρου καλύπτονται εναλλάξ από ομάδες μ_3-O^{2-} και μ_3-OH .^{15,19} Επιπλέον, όλες οι ακμές του οκτάεδρου γεφυρώνονται από καρβοξυλικές ομάδες του υποκαταστάτη, σχηματίζοντας την κρυσταλλική δομή (Σχήμα 1.1.4.1). Κάθε πολυμεταλλική πλειάδα συνδέεται με 12 καρβοξυλικές ομάδες. Αυτός ο αριθμός σύνδεσης είναι ο υψηλότερος που έχει αναφερθεί για τα MOFs¹⁵ και θεωρείται πως είναι αυτός ο οποίος ευθύνεται για την εξαιρετική σταθερότητα που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα υλικά.²⁰ Συνολικά η δομή των MOFs τύπου UiO MOF είναι τρισδιάστατη κυβική (ομάδα χώρου Fm-3m) που βασίζεται σε οκταεδρικούς κλωβούς, καθένας από τους οποίους συνδέεται με οκτώ τετραεδρικούς κλωβούς (Σχήμα 1.1.4.1 και 1.1.4.2).



Σχήμα 1.1.4.1 a) Η μεταλλική πλειάδα $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$, b) η δευτερεύουσα δομική μονάδα $Zr_6O_4(OH)_4(COO)_{12}$ (SBU), c) πολυεδρική αναπαράσταση της SBU και οι κρυσταλλικές δομές των d) UiO-66, e) UiO-67 και f) UiO-68 με τους αντίστοιχους H_2L υποκαταστάτες BDC²⁻, BPDC²⁻ και TPDC²⁻. (ZrO₈: μωβ, O: κόκκινο, C: γκρι τα άτομα H παραλείπονται)

Τα στοιχεία που ανήκουν στην ίδια ομάδα IV με το Zr όπως το τιτάνιο (Ti) και το άφνιο (Hf), θα μπορούσαν επίσης να σχηματίσουν ισοδομικά MOFs τύπου UiO. Ωστόσο, το MOF του Ti-BDC έχει αναφερθεί ως MIL-125 ($[Ti_8O_8(OH)_4(BDC)_6]$, όπου BDC= 1,4 βενζολοδικαρβοξυλικό οξύ) αντί για τύπου UiO-66.^{21,22} Το 2012, UiO-66 MOF με

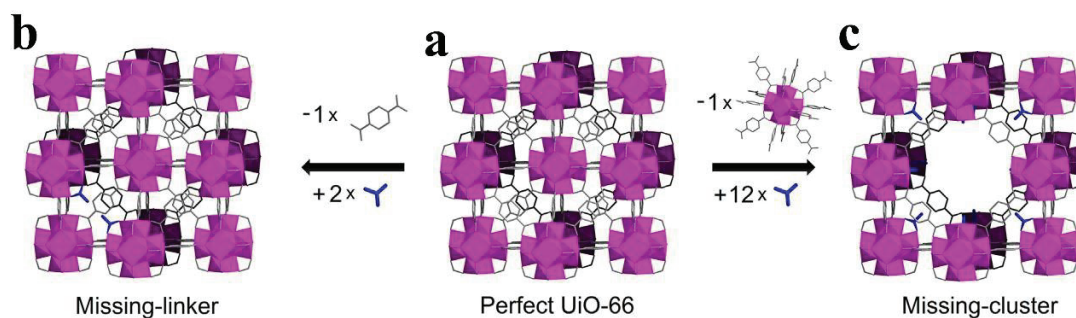
μεταλλοίων Hf^{4+} συντέθηκε και ταυτοποιήθηκε.²³ Πρόσφατα, αναφέρθηκαν MOFs τύπου UiO-66 με μεταλλοίων δημήτριο (Ce^{4+}),²⁴ ουράνιο (U^{4+}),^{25,26} και θόριο (Th^{4+}). Τα UiO-66 (Ce), UiO-66 (Th) και UiO-66 (U) έδειξαν σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια αλλά είναι αρκετά ασταθή και συνήθως καταρρέουν κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης. Επίσης η παραδοσιακή διαλυτοθερμική σύνθεση με Hf ή Ti συνήθως καταλήγει είτε σε άμορφα στερεά είτε σε παχύρρευστα τζελ,²⁷ οπότε η σύνθεση MOFs τύπου UiO (Hf/Ti) παραμένει μία πρόκληση.



Σχήμα 1.1.4.2 Η τρισδιάστατη δομή του UiO-66, (a) διευθέτηση των οκταεδρικών (κίτρινο) κλωβών στη δομή, (b) διευθέτηση των τετραεδρικών (πράσινο) κλωβών στη δομή, (c) και (d) μεγενθύνμενη απεικόνιση ενός οκταεδρικού και ενός τετραεδρικού κλωβού, αντίστοιχα.

Για πολλά MOFs συμπεριλαμβανομένων και των Zr-MOFs έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη ατελειών στην δομή τους και υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο για την κατανόηση του τρόπου σχηματισμού τους όσο και για την κατάλληλη αξιοποίησή τους για πρακτικές εφαρμογές.²⁸⁻³¹ Ωστόσο, τα Zr-MOFs προσέλκυσαν μεγαλύτερο ενδιαφέρον εξαιτίας του ότι δεν χάνουν την σταθερότητα τους ακόμα και με πολύ μεγάλο αριθμό ατελειών στην δομή τους.³² Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφέρουμε ότι οι ατέλειες που έχουν αναφερθεί για τα Zr-MOFs ανήκουν σε δύο κατηγορίες, σε αυτές που οφείλονται σε έλλειψη υποκαταστατών και σε αυτές που οφείλονται σε έλλειψη μεταλλικών πλειάδων (Σχήμα 1.1.4.3).

Οι ατέλειες που οφείλονται στην έλλειψη υποκαταστάτη (δηλαδή την αφαίρεση ενός οργανικού υποκαταστάτη) αφήνουν κενές θέσεις ένταξης σε δύο γειτονικές μεταλλικές πλειάδες (Σχήμα 1.1.4.3 b).³³ Οι ατέλειες που οφείλονται στην έλλειψη μεταλλικής πλειάδας είναι το αποτέλεσμα της απομάκρυνσης μίας πλειάδας $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ μαζί με τους 12 οργανικούς υποκαταστάτες, αφήνοντας μία κενή θέση ένταξης σε κάθε μία γειτονική μεταλλική πλειάδα (Σχήμα 1.1.4.4).^{34,35} Οι κενές θέσεις που δημιουργούνται μπορούν να



Σχήμα 1.1.4.3 a) Η κρυσταλλική δομή του UiO-66 χωρίς ατέλειες, η διαδικασία δημιουργίας ατελειών στο UiO-66 b) με την αντικατάσταση ενός υποκαταστάτη BDC²⁻ από δύο μονοκαρβοξυλικές ομάδες (με μπλε) (μία ατέλεια υποκαταστάτη ανά μονάδα τύπου UiO-66) και c) με αντικατάσταση ενός $Zr_6O_6(BDC)_{12}$ από 12 μονοκαρβοξυλικές ομάδες (μία ατέλεια μεταλλικής πλειάδας ανά μονάδα τύπου UiO-66) (ZrO_8 : μωβ, O: κόκκινο, C: γκρι τα άτομα H παραλείπονται)

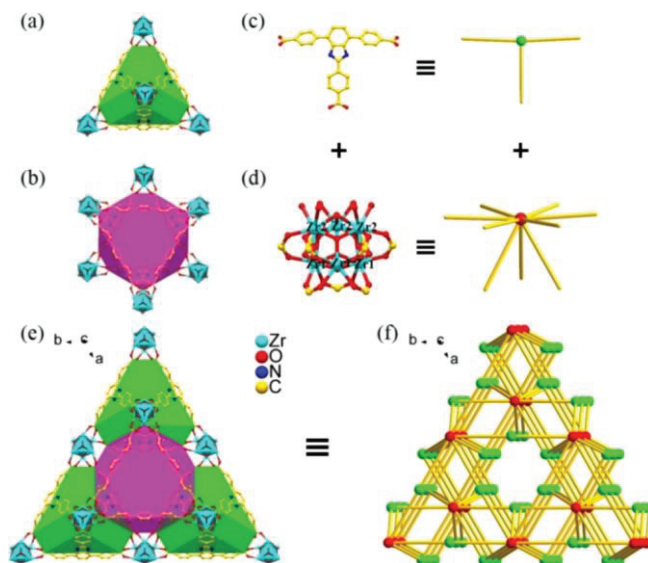
καλυφθούν από τερματικούς υποκαταστάτες όπως μονοκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες,³³ μόρια νερού,³⁶ υδροξυλομάδες,³⁷ χλώριο³⁸ και φθόριο.³⁹ Από την σκοπιά της χημείας στερεάς κατάστασης και τα δύο είδη ατελειών στα Zr-MOFs μπορούν να θεωρηθούν ως κενές θέσεις συγκρίσιμες με τις ατέλειες τύπου Schottky που εμφανίζονται κυρίως σε ιοντικές ενώσεις.^{28,29} Η μεγάλη συγκέντρωση των ατελειών θεωρείται, ότι πιθανόν οφείλεται στον υψηλό βαθμό συνδεσιμότητας των μεταλλικών πλειάδων,³² η οποία επιτρέπει την απομάκρυνση ενός μεγάλου μέρους των υποκαταστατών ή ακόμα και πλειάδων χωρίς να καταρρεύσει η δομή του πολυμερούς. Η ύπαρξη Zr-MOFs με «εγγενείς ατέλειες» δηλαδή με μεταλλικές πλειάδες μικρότερης συνδεσιμότητας από 12 αποτελεί απόδειξη ότι οι δομές που βασίζονται στις πλειάδες $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ μπορούν να είναι σε μεγάλο βαθμό ατελείς διατηρώντας ταυτόχρονα την αξιοσημείωτη σταθερότητά τους.

Οι ατέλειες στην δομή των Zr-MOFs επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες τους όπως το πορώδες, τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, την ηλεκτρονική δομή όπως επίσης και την οξύτητα κατά Lewis, η οποία είναι σημαντική για πολλές εφαρμογές.⁴⁰ Η μηχανική των

ατελειών αυτών μπορεί να αποφέρει σημαντικά οφέλη στις εφαρμογές των συγκεκριμένων Zr-MOFs, όπως για παράδειγμα την δημιουργία περισσότερων κενών θέσεων ένταξης (CUSs) που μπορούν να λειτουργήσουν ως ενεργές θέσεις για προσρόφηση και κατάλυση.^{41,42} Επίσης, είναι δυνατή η δημιουργία «ιεραρχικών» πόρων, μικρο- και μεσοπόρων στο πολυμερές. Οι «ιεραρχικοί» πόροι παρέχουν περισσότερο προσβάσιμες ενεργές θέσεις και ενισχύουν την διάχυση μάζας όπως επίσης και την εισαγωγή μεγαλύτερων μορίων.

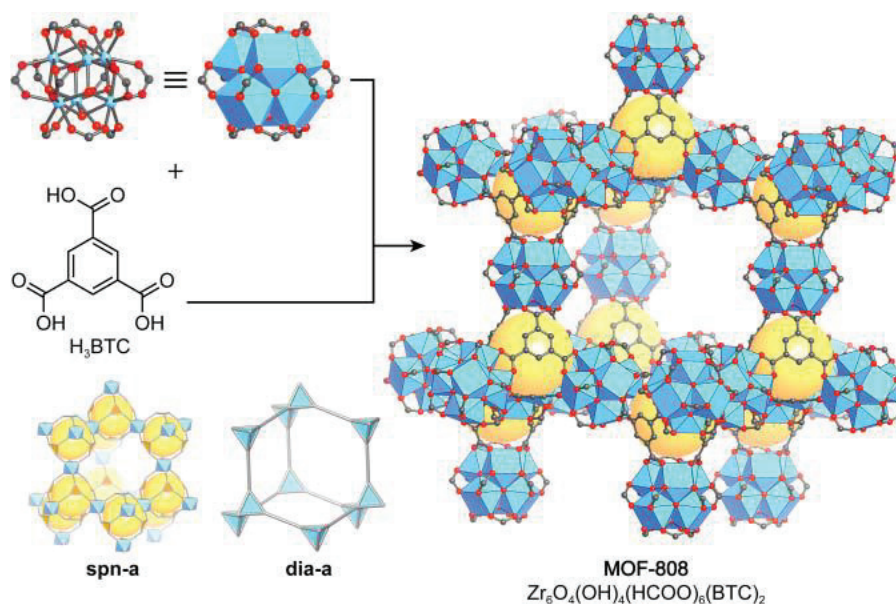
ii. Zr⁴⁺ MOFs με τρικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως στα περισσότερα Zr-MOFs οι μεταλλικές πλειάδες Zr⁴⁺ συνδέονται με τους δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες σχηματίζοντας δομές 12 ή 8-συνδέσεων. Ωστόσο, αναφέρθηκε ένα νέο Zr-MOF με τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη το BUT-39 ([Zr₆O₄(OH)₇(H₂O)₃(BTBA)₃], όπου BTBA³⁻ = 4, 4', 4''-(1H-βενζο-[d]ιμιδαζολο-2,4,7-τριαυλ)τριβενζοϊκό)) το οποίο παρουσιάζει μία σπάνια δομή 9-συνδέσεων (Σχήμα 1.1.4.4).⁴³ Στην δομή του BUT-39, οι υποκαταστάτες γεφυρώνουν τις μεταλλικές πλειάδες Zr σχηματίζοντας δύο ειδών πολυεδρικές δομικές μονάδες. Μία τετραεδρική δομική μονάδα, η οποία σχηματίζεται από τρεις υποκαταστάτες BTAB³⁻ που εντάσσονται με τέσσερις πλειάδες Zr. Και μία παραμορφωμένη οκταεδρική δομική μονάδα, η οποία σχηματίζεται από τρεις υποκαταστάτες BTAB³⁻ που εντάσσονται με έξι πλειάδες Zr. Το BUT-39 έχει ειδική επιφάνεια BET 1812 m²/g και κατανομή μεγέθους πόρου 9-19 Å, υπολογισμένη από τα δεδομένα ρόφησης N₂. Επίσης, παρουσιάζει εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα σε θερμό νερό και σε υδατικά διαλύματα εύρους pH 2-12.



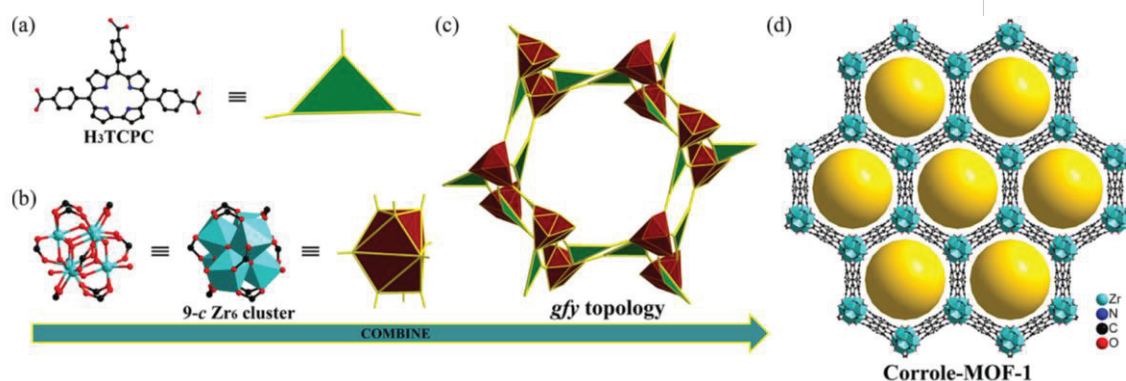
Σχήμα 1.1.4.4 Δομικές μονάδες του BUT-39 (a) τετραεδρική και (b) παραμορφωμένη οκταεδρική, οι αντίστοιχες δομές του υποκαταστάτη (c) για την τετραεδρική δομική μονάδα και (d) για την παραμορφωμένη οκταεδρική δομική μονάδα. (e) Η δομή του BUT-39 και (f) η τοπολογία του 3,9-συνδεδεμένου δικτύου του BUT-39.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα Zr-MOF το οποίο έχει αναφερθεί με τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη είναι το MOF-808 ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_6(\text{BTC})_2]$, όπου $\text{H}_3\text{BTC} = 1,3,5\text{-φαινυλο-τρικαρβοξυλικό οξύ}$)⁴⁴. Ο πυρήνας των τριγωνικών αντιπρισματικών SBUs, $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{12+}$ συνδέεται με έξι υποκαταστάτες BTC σχηματίζοντας το 6-συνδέσεων και *srh* τοπολογίας MOF-808 ενώ οι υπόλοιπες θέσεις ένταξης καλύπτονται από μυρμηκικούς υποκαταστάτες (Σχήμα 1.1.4.5). Κάθε BTC υποκαταστάτης συνδέεται με τρία τριγωνικά αντιπρισματικά SBUs σχηματίζοντας τετραεδρικές υπομονάδες με εσωτερική διάμετρο πόρων 4.8 Å. Αυτές οι τετραεδρικές μονάδες συνδέονται επιπλέον με τέτοιο τρόπο ώστε να μοιράζονται κορυφές σχηματίζοντας κλωβούς τύπου αδαμαντανίου με διάμετρο πόρων 18.4 Å. Η δομή του MOF-808 μπορεί να περιγραφεί και εναλλακτικά ως *dia*, τοπολογίας 3-συνδέσεων επιλέγοντας μεγαλύτερες τετραεδρικές μονάδες. Η ειδική επιφάνεια BET για το MOF-808 υπολογίσθηκε στα 2060 m²/g από τα δεδομένα ρόφησης N₂.



Σχήμα 1.1.4.5 Η κρυσταλλική δομή του MOF-808. Τριγωνικές αντιπρισματικές SBUs συνδέονται με τριγωνικούς τρικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες BTC σχηματίζοντας τετραεδρικές μονάδες. Η δομή του MOF-808 μπορεί να περιγραφεί είτε spn είτε dia τοπολογίας ανάλογα με την υποομάδα που επιλέγεται ως κόμβος. (Zr: μπλε, O: κόκκινο, C: γκρι τα άτομα H παραλείπονται)

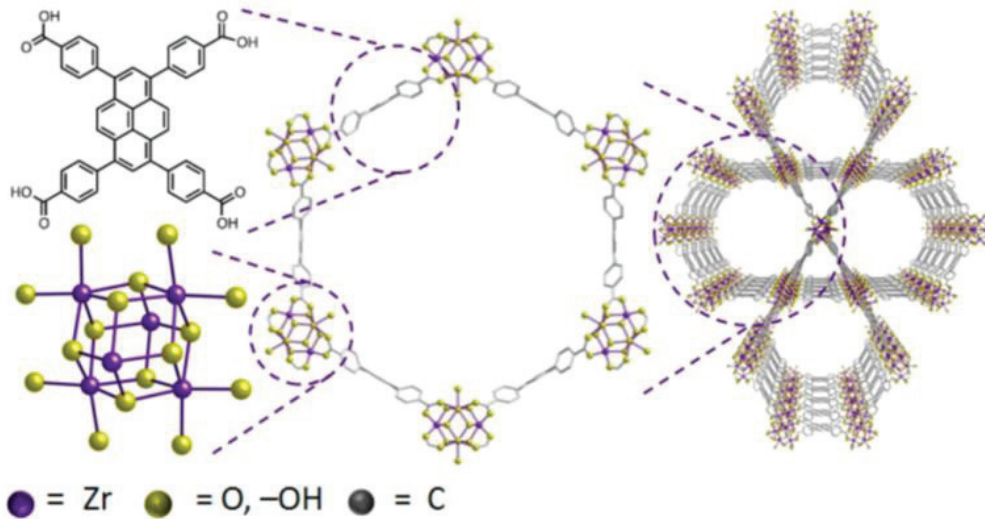
Άλλο ένα Zr-MOF που αναφέρθηκε με τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη είναι το Corrole-MOF-1 ($Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_3(H_2O)_3(H_3TCPC)_3$, όπου $H_3TCPC = 5,10,15$ -τρις(*p*-καρβοξυλφαινυλ)κορόλη), το οποίο παρουσιάζει δομή 9-συνδέσεων.⁴⁵ Οι μεταλλικές πλειάδες Zr στο Corrole-MOF-1, συνδέονται μέσω 3-συνδέσεων με τους $TCPC^{3-}$ υποκαταστάτες σχηματίζοντας ένα μεσοπορώδες τρισδιάστατο πολυμερές, το οποίο περιέχει ένα μεγάλο εξαγωνικό κανάλι κατά μήκος του άξονα *c* (Σχήμα 1.1.4.6), το Corrole-MOF-1 παρουσιάζει (3,9)-*c* gfy τοπολογία δικτύου. Η ειδική επιφάνεια BET του Corrole-MOF-1 είναι $2145 \text{ m}^2/\text{g}$ και η κατανομή μεγέθους πόρου είναι 12.7-23.4 Å, υπολογισμένη από τα δεδομένα ρόφησης N_2 . Επιπλέον, το Corrole-MOF-1 παρουσιάζει εξαιρετική χημική σταθερότητα σε θερμό νερό και σε υδατικά διαλύματα εύρους pH 2-11.



Σχήμα 1.1.4.6 Κρυσταλλική δομή και δομικά χαρακτηριστικά του Corrole-MOF-1 (a) τρικαρβοξυλικός υποκαταστάτης κορόλης, (b) η δομή 9-συνδέσεων της μεταλλικής πλειάδας Zr₆, (c) το δίκτυο (3,9)-συνδέσεων του Corrole-MOF-1 και (d) η δομή του Corrole-MOF-1.

iii. Zr⁴⁺ MOFs με τετρακαρβοξυλικούς υποκαταστάτες

Δύο είδη τετρακαρβοξυλικών υποκαταστατών τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς για Zr-MOFs είναι αυτοί που βασίζονται σε πυρένιο και σε πορφυρίνη, όπως οι H₄TBAPy (TBAPy = 1,3,6,-τετρακίς(p-βενζοϊκό)πυρένιο) και H₄TCPP (TCPP = τρις(2-χλωροϊσοπροπυλ)φωσφορικό άλας). Έτσι έχουν αναφερθεί μεσοπορώδη και μικροπορώδη Zr-MOFs με διαφορετικές τοπολογίες όπως ftw (MOF-525⁴⁶ ή PCN-221⁴⁷), csq (PCN-222⁴⁸), scu (NU-901⁴⁹ και NU-902⁵⁰), shp (PCN-223⁵¹), she (PCN-224⁵²), sqc (PCN-225⁵³) και άλλες. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα Zr-MOF με τετρακαρβοξυλικό υποκαταστάτη, csq τοπολογίας είναι το NU-1000 (Zr₆(μ₃-OH)₈(-OH)₈(TBAPy)₂).⁵⁴ Το NU-1000 αποτελείται από οκταεδρικές μεταλλικές πλειάδες Zr₆ οι οποίες περιέχουν 8 μ₃-OH υποκαταστάτες. Οι 8 από τις 12 ακμές του οκταέδρου είναι συνδεδεμένες με υποκαταστάτες TBAPy ενώ οι υπόλοιπες θέσεις ένταξης έχουν καταληφθεί από τερματικούς υποκαταστάτες -OH (Σχήμα 1.1.4.7). Η ειδική επιφάνεια BET του NU-1000 είναι 2320 m²/g και η διάμετρος πόρου είναι 31 Å, υπολογισμένη από τα δεδομένα ρόφησης N₂. Επιπλέον, το NU-1000 παρουσιάζει εξαιρετική θερμική σταθερότητα (μέχρι και 500 °C), χημική σταθερότητα σε pH 1-10 αλλά και μηχανική σταθερότητα.

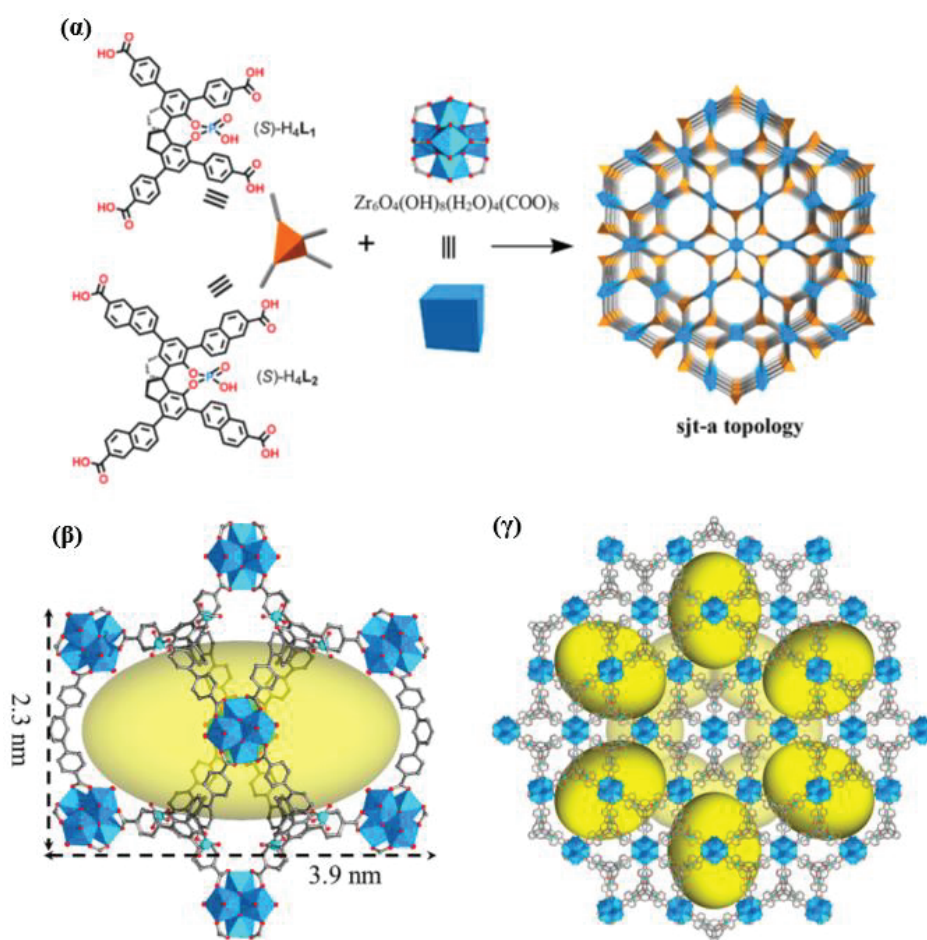


Σχήμα 1.1.4.7 Η δομή του NU-1000 csq τοπολογίας, η οποία αποτελείται από τις πλειάδες Zr_6 και τον υποκαταστάτη H_4TBAPY .

Δύο 2D Zr-MOFs που αναφέρθηκαν με υποκαταστάτη το τετραθειοφαλβενιο τετραβενζοϊκό (TTFTB), ίδιας τοπολογίας sq1 είναι τα ACM-10 ($[Zr_6O_4(OH)_4(H_2O)_2(TTFTB)_2(HCOO)_4]$), και ACM-11 ($[Zr_6O_4(OH)_4(H_2O)_8(TTFTB)_3]$).⁵⁵ Και τα δύο MOFs παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα. Οι ειδικές επιφάνειες τους έχουν βρεθεί 380 και 420 m^2/g για το ACM-10 και το ACM-11, αντίστοιχα με όγκο πόρων στα 0.18 και 0.25 cm^3/g , υπολογισμένα από τα δεδομένα ρόφησης N_2 . Άλλα δύο 2D Zr-MOFs που έχουν αναφερθεί επίσης, είναι το IAM-2 ($[Zr_6O_4(OH)_8(H_2O)_4(ATPC)_8]$) με υποκαταστάτη το 4', 4'', 4''', 4''''-(ανθρακένιο-9,10-δωλιδενοδισ (μεθαν-1,1-δωλ-1-υλιδένιο)) τετραδιφαινυλ- 4 -καρβοξυλικό ($ATPC^{4-}$) και το IAM-3 ($[Zr_6O_4(OH)_{12}(H_2O)_8(ATBC)_4]$) με υποκαταστάτη το 4, 4', 4'', 4'''-(ανθρακένιο-9,10-δωλιδενοδισ(μεθαν-1,1-δωλ-1-υλιδένιο))τετραβενζοϊκό ($ATBC^{4-}$).⁵⁶ Επίσης έχει αναφερθεί ένας περιορισμένος αριθμός Zr-MOFs με ισοφθαλικούς υποκαταστάτες.⁵⁷ Κάποια από αυτά είναι το Zr-trpc-(Me)₂⁵⁸ ($[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(trpc-(Me)_2)(HCOO)_4(OH)_4(H_2O)_4]$), όπου trpc-Me= 2', 5'-διμεθυλ-[1, 1': 4', 1''- τερφαινυλ]-3, 3'', 5, 5''-τετρακαρβοξυλικό οξύ), το NU-1400⁵⁹ ($[Zr_6O_4(OH)_{12}(H_2O)_8(TPTC)_4]$), όπου TPTC= [1, 1': 4', 1''- τερφαινυλ]-3, 3'', 5, 5''-τετρακαρβοξυλικό οξύ) και το NU-1401⁶⁰ ($[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(HCOO)_4(OH)_4(H_2O)_4(BINDI)]$), όπου BINDI= N, N'-δισ(5-ισοφθαλικό οξύ) ναφθαλενοδιμίδιο). Αυτά τα τρία MOFs παρουσιάζουν την ίδια τοπολογία 1vt με διαφορετικό πορώδες και λειτουργικές ομάδες. Για παράδειγμα το δίκτυο του NU-1400 είναι 4-συνδεδεμένο, σπάνια περίπτωση για Zr-MOFs. Το NU-1400 παρουσιάζει μία ευέλικτη δομή, με έως και 48% συρρίκνωση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ έχει

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

καλή θερμική και χημική σταθερότητα σε θερμό νερό και σε υδατικά διαλύματα εύρους pH 1-12. Ένα νέο Zr-MOF 6-συνδέσεων με τετρακαρβοξυλικό υποκαταστάτη είναι το PCN-903-(CH₃)₆ ([Zr₆O₄(OH)₁₀(H₂O)₆(L)₆], όπου L=5'', 5'''- μεθυλενδισ(2'', 4'', 6'-τριμεθυλ-[1,1'':3'',1''-τετραφαινυλ]-4, 4''- δικαρβοξυλικό οξύ).⁶¹ Η μεταλλική πλειάδα στο PCN-903-(CH₃)₆ παρουσιάζει δύο διαφορετικές διέδρες γωνίες, η οποία διαφέρει από εκείνη των 6-συνδεδεμένων Zr-MOFs. Τέσσερις γειτονικές πλειάδες Zr γεφυρώνονται από έξι τετρακαρβοξυλικούς υποκαταστάτες με C₁ συμμετρία και έτσι σχηματίζεται το πολυμερές με (4,6)-συνδεσιμότητα και τοπολογία *sjt-a*.



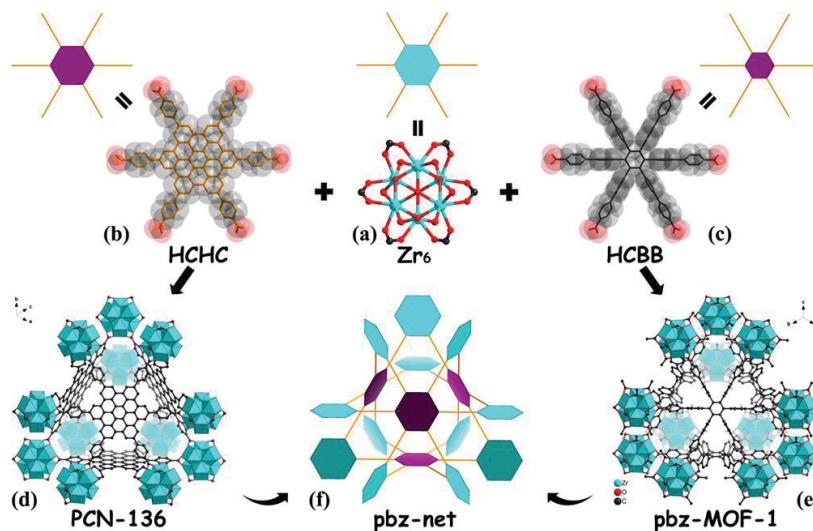
Σχήμα 1.1.4.8 (α) Η δομή των Spiro-1 και Spiro-2 τοπολογίας *sjt-a*, οι οποίες αποτελούνται από τις πλειάδες Zr₆ και τον υποκαταστάτη H₄L_{1,2}. (β) Ο κλωβός εξαγωνικής διπυραμίδας του Spiro-1 και (γ) η 3D πορώδη δομή του Spiro-1 (κατά μήκος του άξονα *c*).

Έχει αναφερθεί επίσης ένας περιορισμένος αριθμός «χειρόμορφων» Zr-MOFs με βάση τους τετρατοπικούς υποκαταστάτες. Τέτοια παραδείγματα είναι τα δύο «χειρόμορφα» πορώδη Zr-MOFs, το Spiro-1([Zr₆O₄(OH)₈(H₂O)₄(L₁)₂]) και το Spiro-2([Zr₆O₄(OH)₈(H₂O)₄(L₂)₂]),

με βάση τους υποκαταστάτες 4, 4', 6, 6'-τετρα(βενζοϊκό) και -τετρα(2-ναφθοϊκό) του 1, 1'-σπιροβινιδάνιο-7, 7'-φωσφορικού οξέως, τα οποία παρουσιάζουν την ίδια τοπολογία αλλά διαφορετικό μέγεθος καναλιών.⁶² Η δομή του Spiro-1 αποτελείται από δύο τύπους μεταλλικών πλειάδων Zr με συμμετρίες D_{4h} και D_{2d} , έναν μεσοπορώδες εξαγωνικό διπυραμιδικό κλωβό μεγέθους $2.3 \times 3.3 \times 3.9 \text{ nm}^3$ (Σχήμα 1.1.4.8). Ο κλωβός του Spiro-1 περιβάλλεται από δέκα παρακείμενους κλωβούς με τέσσερις από αυτούς να μοιράζονται τα άκρα και με τους υπόλοιπους να μοιράζονται τις κορυφές, δημιουργώντας έτσι μία 3D πορώδη δομή 4,8-συνδέσεων και sjt τοπολογίας. Τα δύο αυτά MOFs παρουσιάζουν εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα σε θερμό νερό και σε ισχυρά όξινες και ασθενείς βασικές συνθήκες υδατικών διαλυμάτων.

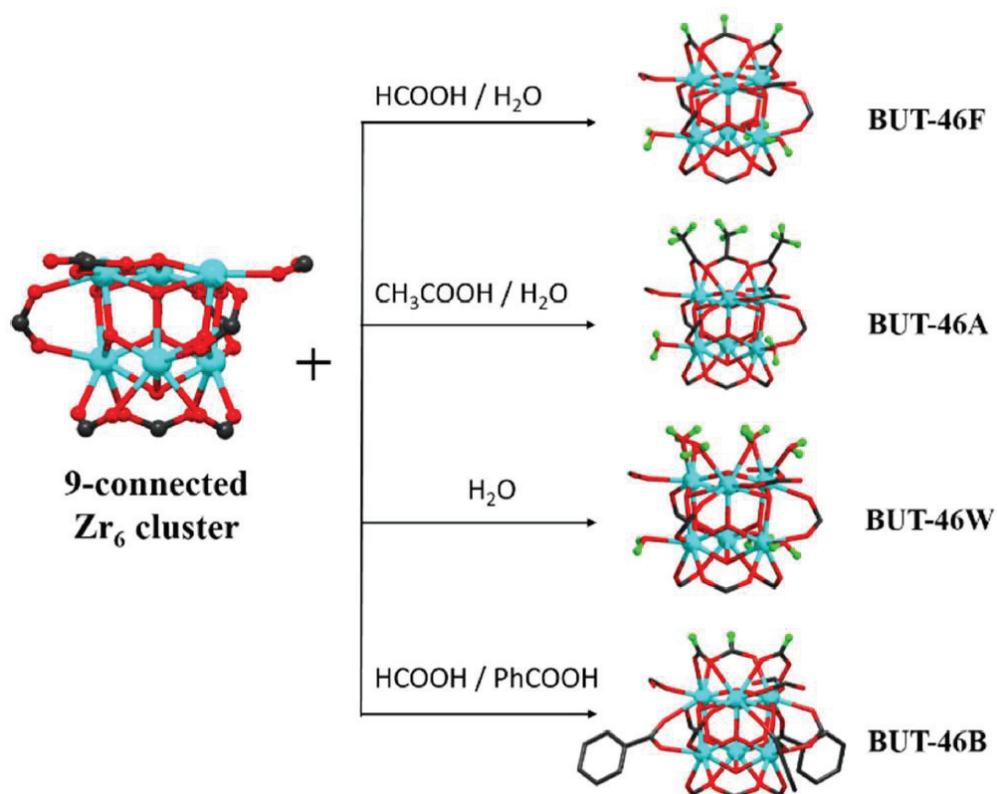
iv. Zr^{4+} MOFs με εξακαρβοξυλικούς υποκαταστάτες

Το πρώτο MOF Zr^{4+} που αναφέρθηκε με εξακαρβοξυλικό υποκαταστάτη ήταν το pbz-MOF-1 ($[Zr_6(\mu_3-O)_6(\mu_3-OH)_2(CH_3COO)_5(OH)(H_2O)L]$, όπου $L = 1', 2', 3', 4', 5', 6'$ -εξακίς(4-καρβοξυφένυλ)βενζόλιο).⁶³ Η δομή του pbz-MOF-1 είναι 6-συνδέσεων με pbz ή hxg-a τοπολογία δικτύου (Σχήμα 1.1.4.9). Η ειδική επιφάνεια BET του pbz MOF-1 είναι $2415 \text{ m}^2/\text{g}$, η κατανομή μεγέθους πόρου είναι 13 \AA και ο όγκος πόρου είναι $0.99 \text{ cm}^3/\text{g}$, υπολογισμένα από τα δεδομένα ρόφησης N_2 . Επιπλέον, Zr-MOFs με str και hfr τοπολογίες μπορούν να απομονωθούν χρησιμοποιώντας το H_6CPB (όπου $H_6CPB = 1', 2', 3', 4', 5', 6'$ -εξακίς(4-καρβοξυφένυλ)βενζόλιο, ή και HCBB) ως υποκαταστάτη με δύο από τις έξι καρβοξυλικές ομάδες μη ενταγμένες.⁶⁴ Ο H_6CPB υποκαταστάτης στο pbz-MOF-1 μπορεί να μετασχηματισθεί σε π-συζευγμένο υποκαταστάτη HCHC (όπου HCHC= εξακίς(4-καρβοξυφαινυλ)εξαβενζοκορονένιο) μέσω μετασυνθετικής τροποποίησης του με ακτινοβολία και αυτό οδηγεί σε ένα νέο Zr-MOF, το PCN-136 ($[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_6(H_2O)_6(HCHC)]$) (Σχήμα 1.1.4.8).⁶⁵ Η απομόνωση του PCN-136 μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιτυχία μόνο μέσω της μετασυνθετικής μεθόδου εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας που παρουσιάζει και της δύσκολης διαμόρφωσης του υποκαταστάτη HCHC. Η ειδική επιφάνεια PCN-136 είναι $1768 \text{ m}^2/\text{g}$, το μέγεθος πόρου είναι 15 \AA και ο όγκος πόρου είναι $0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$, υπολογισμένα από τα δεδομένα ρόφησης N_2 .



Σχήμα 1.1.4.9 Σύγκριση των δομικών χαρακτηριστικών του PCN-136 και του pbz-MOF-1 (a-c) οι δομές των πλειάδων Zr₆, οι υποκαταστάτες HCHC και HCBB, (d-e) οι τρισδιάστες δομές του PCN-136 και του pbz-MOF-1 και (f) το pbz-δίκτυο.

Άλλο ένα Zr-MOF που αναφέρθηκε (6,9)-συνδέσεων είναι το BUT-46 ($[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{TRHB})_{1.5}(\text{HCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$), το οποίο έχει έναν επίπεδο εξακαρβοξυλικό υποκαταστάτη τον 4, 4', 4'', 4''', 4''''-, (τριφαινυλενο-2,3,6,7,10,11-εξαϋλ)εξαβενζοϊκό (TRHB^{6-}).⁶⁶ Οι τερματικοί ενταγμένοι υποκαταστάτες στη δομή του BUT-46 μπορούν να τροποποιηθούν με διάφορες λειτουργικές ομάδες όπως HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ και PhCOO^- (Σχήμα 1.1.4.10). Το BUT-46 δείχνει εξαιρετική θερμική σταθερότητα και χημική σταθερότητα σε θερμό νερό και σε υδατικά διαλύματα εύρους pH 1-10. Επίσης αναφέρθηκε η ισοπλεγματική σύνθεση Zr-MOFs 6,12-συνδέσεων και alb τοπολογίας, η οποία βασίσθηκε στην πλεγματική επέκταση των τριγωνικών υποκαταστατών π.χ. τα μικροπορώδη NU-1600 ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_6(\text{HCOO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PET-1})_2]$), όπου $\text{PET-1} = 4', 4''', 4''''', 4''''''', 4''''''''', 4''''''''''-(9,10\text{-διϋδρο-}9,10\text{-}[1,2]\text{βενζολοανθρακένιο-}2,3,6,7,14,15\text{-εξαϋλ) εξαβενζοϊκό οξύ}$), μεσοπορώδη NU-1601 ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_6(\text{HCOO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PET-2})_2]$), όπου $\text{PET-2} = 4', 4''', 4''''', 4''''''', 4''''''''', 4''''''''''-(9,10\text{-διϋδρο-}9,10\text{-}[1,2]\text{βενζολοανθρακένιο-}2,3,6,7,14,15\text{-εξαϋλ)εξάκις}([1,1'\text{-διφαινυλ-}4\text{-καρβοξυλικό οξύ})$) και NU-1602 ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_6(\text{HCOO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PET-3})_2]$), όπου $\text{PET-3} = 4', 4''', 4''''', 4''''''', 4''''''''', 4''''''''''-(9,10\text{-διϋδρο-}9,10\text{-}[1,2]\text{βενζολοανθρακένιο-}2,3,6,7,14,15\text{-εξαϋλ)εξάκις (4\text{-στυρυλοβενζοϊκό οξύ})$).⁶⁷



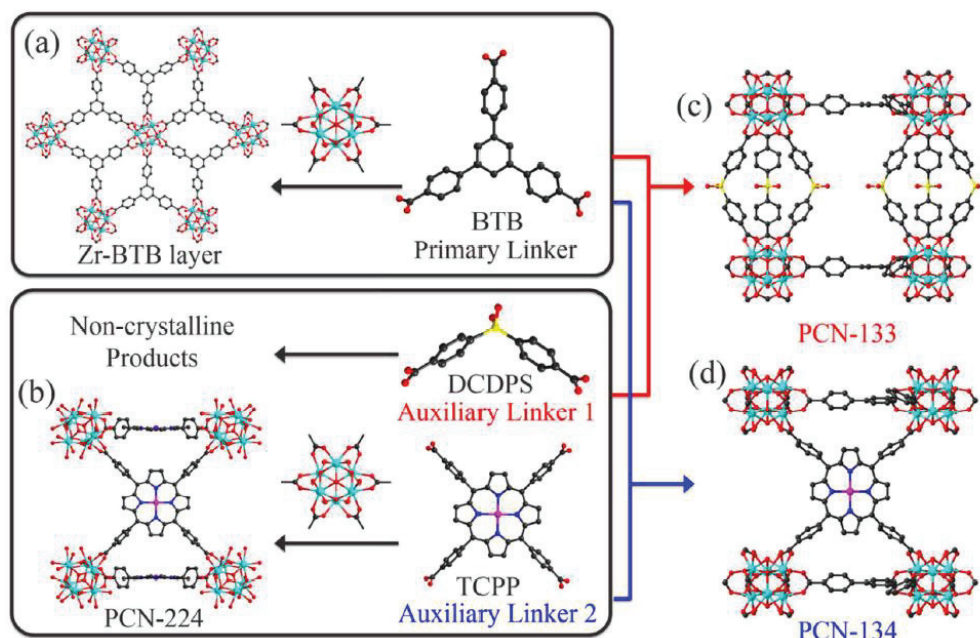
Σχήμα 1.1.4.10 Η μεταλλική πλειάδα Zr₆ για το BUT-46 με τέσσερις διαφορετικούς τερματικούς υποκαταστάτες, με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες.

- v. Zr⁴⁺ MOFs με μεικτούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες (ή με συνδυασμό καρβοξυλικών υποκαταστατών)

Η σύνθεση MOFs της συγκεκριμένης κατηγορίας πραγματοποιείται είτε σε ένα στάδιο είτε με τη μέθοδο της μετασυνθετικής τροποποίησης. Ένα παράδειγμα Zr-MOF με μεικτούς υποκαταστάτες είναι το τύπου UiO-68 ([Zr₆O₄(OH)₄(L₁)₃(L₂)₃], όπου L₁: 4, 4'-(9,10-ανθρακενοδιυλ)διβενζοϊκό οξύ και L₂: 2'-(2,5-διοξο-2,5-διϋδρο-1H-πυρρολ-1-υλ)-[1,1':4',1''-τερφαινυλ]-4,4''-δικαρβοξυλικό οξύ) με δύο είδη διτοπικών γραμμικών υποκαταστατών με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, του οποίου η σύνθεση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο.⁶⁸ Άλλα δύο παραδείγματα Zr-MOFs με μεικτούς υποκαταστάτες, στα οποία η σύνθεση τους πραγματοποιείται σε ένα στάδιο είναι τα PCN-133 ([Zr₆O₄(OH)₄(BTB)₂(DCDPS)₃], όπου BTB= τριβενζοϊκό βενζόλιο και DCDPS= 4,4'-δικαρβοξυδιφαινυλοσουλφόνη) και PCN-134 ([Zr₆O₄(OH)₆(H₂O)₂(BTB)₂(TCPP)] όπου BTB= τριβενζοϊκό βενζόλιο και TCPP= τετρακίς(4-καρβοξυφαινυλο) πορφυρίνη).⁶⁹

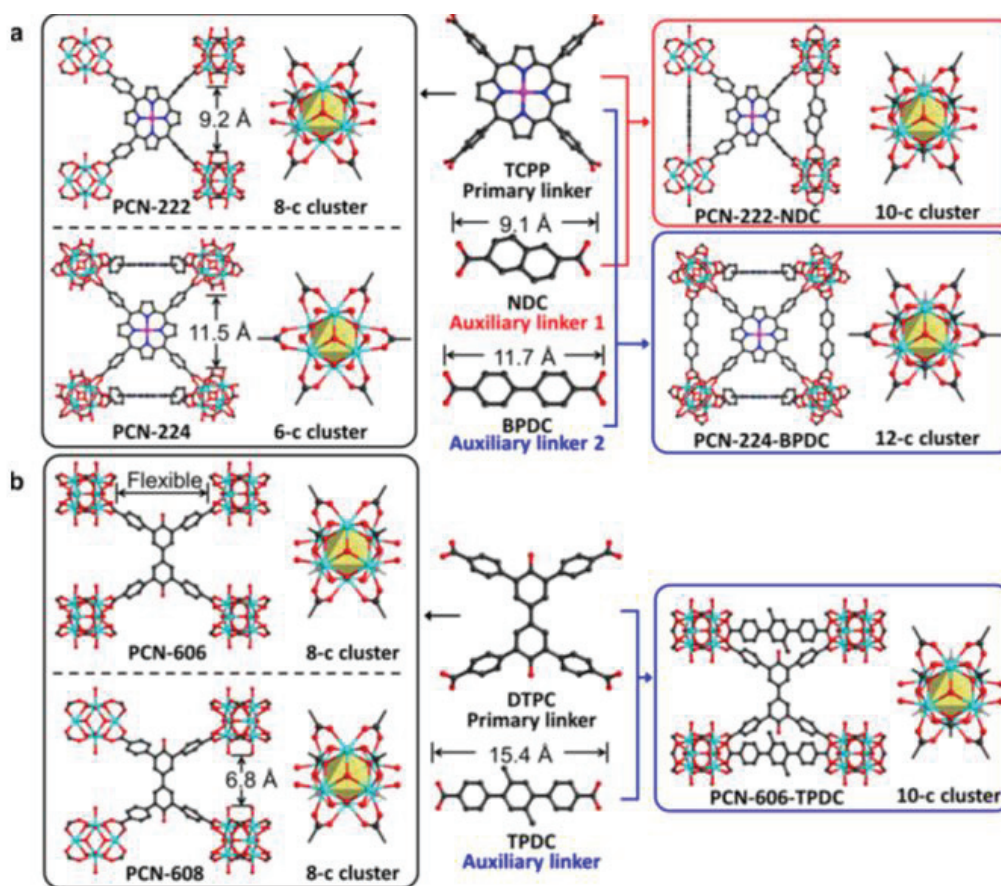
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτά τα δύο Zr-MOFs η σύνδεση της πλειάδας Zr και του υποκαταστάτη BTB σχηματίζουν ένα φύλλο (3,6)-συνδέσεων και kdg τοπολογίας, με τα φύλλα να ενώνονται δίνοντας 3D πολυμερή μέσω των υποκαταστατών DCDPS/ TCPP (Σχήμα 1.1.4.11).



Σχήμα 1.1.4.11 Απεικόνιση σύνθεσης Zr-MOFs με μεικτούς υποκαταστάτες: (a) 2D φύλλο Zr-BTB σχηματίζεται από 6-συνδεδεμένη πλειάδα Zr₆ και BTB. (b) PCN-224 σχηματίζεται από 6-συνδεδεμένη πλειάδα Zr₆ και TCPP. (c) PCN-133 σχηματίζεται από 12-συνδεδεμένη πλειάδα Zr₆ με BTB και DCDPS και (d) PCN-134 σχηματίζεται από 10-συνδεδεμένη πλειάδα Zr₆ με BTB και TCPP.

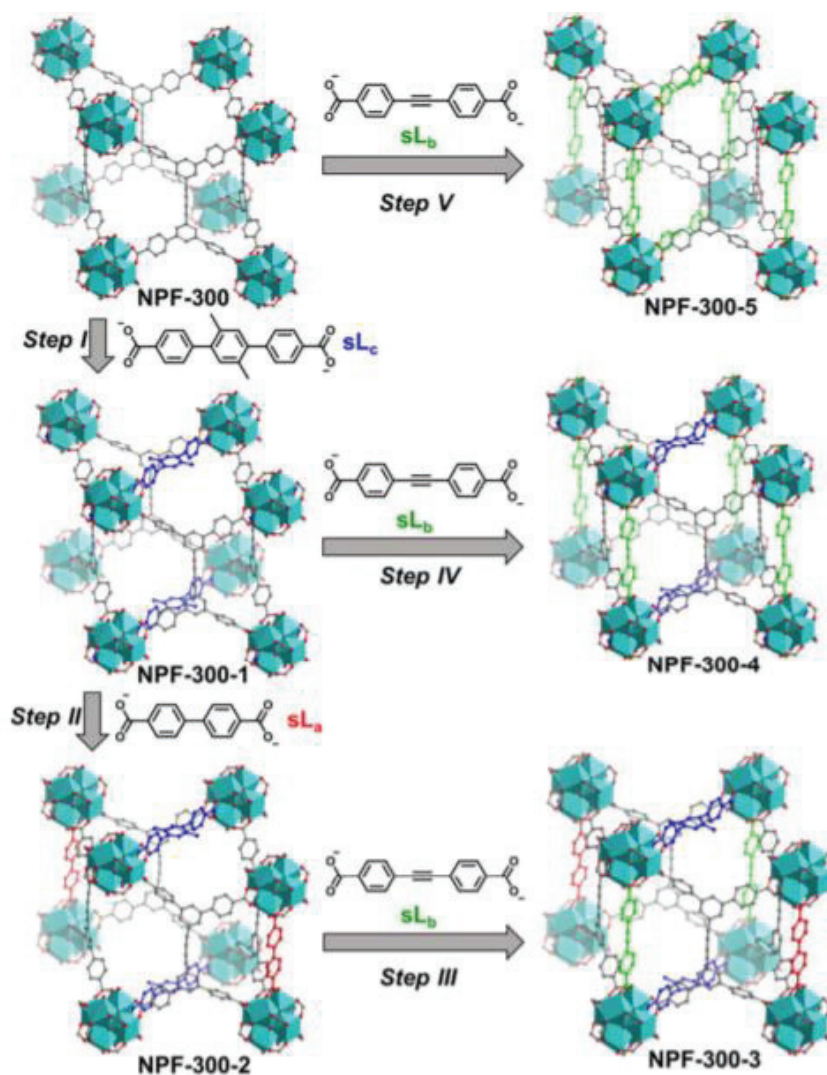
Άλλη μία κατηγορία Zr-MOFs με μεικτούς υποκαταστάτες είναι τα PCN-222-NDC ([Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(OH)₂(H₂O)₂(TCPP)₂(NDC)]), PCN-224-BPDC ([Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄((OH)₅(H₂O)₅)(TCPP)_{1.5}(BPDC)₂) και PCN-606-TPDC ([Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(OH)₂(H₂O)₂(DTPC)₂(TPDC)]), τα οποία συντέθηκαν και αυτά σε ένα στάδιο με την προσθήκη των υποκαταστατών (NDC = 2,6-ναφθαλενοδικαρβοξυλικό άλας, BPDC = 4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικό άλας και TPDC = 2',5'-διμεθυλ-τερφαινυλ-4,4''-δικαρβοξυλικό άλας) στην σύνθεση του εκάστοτε αρχικού MOF (Σχήμα 1.1.4.12).⁷⁰



Σχήμα 1.1.4.12 Οι δομές των αρχικών Zr-MOFs και μετά την προσθήκη των υποκαταστατών (a) PCN-222 και PCN-224 με τους υποκαταστάτες NDC και BPDC αντίστοιχα και (b) PCN-606 με τον υποκαταστάτη TPDC.

Άλλο ένα Zr-MOFs με μεικτό υποκαταστάτη, το οποίο αναφέρθηκε πρόσφατα είναι το PCN-138 ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{TCPP})(\text{TBTB})_{8/3}]$), όπου TCPP= τετρακίς (4-καρβοξυφαινυλο) πορφυρίνη και TBTB= 4,4',4''(2,4,6-τριμεθυλοβενζο-1,3,5-τριαυλ) τριβενζοϊκό.⁷¹ Το πολυμερές του PCN-138 συντέθηκε από συμμετρικές μεταλλικές πλειάδες ως κορυφές και τα τετρακαρβοξυλικά ως τριγωνικές και τετραγωνικές όψεις.

Ο δεύτερος υποκαταστάτης μπορεί να εισαχθεί στο αρχικό μεταλλοργανικό πολυμερές μέσω μετασυνθετικής τροποποίησης. Ένα τέτοιο παράδειγμα Zr-MOF είναι το scu PCN-606 ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{TPDC})_2(\text{EDDB})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$), όπου TPDC= 2',5'-διμεθυλ-τερφαινυλ-4,4''-δικαρβοξυλικό άλας και EDDB= 4,4'-(αιθιν-1,2-δυλ)διβενζοϊκό), στο συγκεκριμένο MOF η ενσωμάτωση του υποκαταστάτη έγινε θερμοδυναμικά.⁷² Για την μετασυνθετική ενσωμάτωση των υποκαταστατών σε MOFs είναι απαραίτητη η ύπαρξη δύο συγκεκριμένων δομικών χαρακτηριστικών, να υπάρχουν διαθέσιμες θέσεις για την εισαγωγή δικαρβοξυλικών υποκαταστατών και να υπάρχει ευκινησία δομής στο πολυμερές.



Σχήμα 1.1.4.13 Σταδιακή εισαγωγή υποκαταστατών sL_{a-d} στο NPF-300 και η δημιουργία των NPF-300-1-5 με μεικτούς υποκαταστάτες.

Μία διαδοχική εισαγωγή υποκαταστατών (Σχήμα 1.1.4.13) που πραγματοποιήθηκε για ένα scu Zr-MOF, συγκεκριμένα στο NPF-300 ($[Zr_6O_4(OH)_8(H_2O)_4(L)_2]$, όπου $L = 5', 5''$ -βουτα-1,3-διω-1,4-διωλ)δισ((1,1':3', 1''-τερφαινωλ]-4, 4''-δικαρθοξυλικό οξύ)) οδήγησε στα παρακάτω Zr-MOFs: NPF-300-1 ($[Zr_6O_4(OH)_4(L)_2(sL_c)]$), NPF-300-2 ($[Zr_6O_4(OH)_4(L)_2(sL_c)(sL_a)_{1/2}]$), NPF-300-3 ($[Zr_6O_4(OH)_4(L)_2(sL_c)(sL_a)_{1/2}(sL_b)_{1/2}]$), NPF-300-4 ($[Zr_6O_4(OH)_4(L)_2(sL_c)(sL_b)]$), NPF-300-5 ($[Zr_6O_4(OH)_4(L)_2(sL_b)_2]$) με μεικτούς υποκαταστάτες (όπου $sL_a = (1, 1'$ -διφαινωλ)-4, 4''-δικαρθοξυλικό άλας, $sL_b = 4, 4'$ -αιθιν-1,2-διωλ)διβενζοϊκό άλας και $sL_c = 2', 5'$ -διμεθωλ-[1,1':4', 1''-τερφαινωλ]-4, 4''-δικαρθοξυλικό άλας).⁷³

1.1.5 Ιδιότητες & Εφαρμογές των MOFs

Τα MOFs λόγω των δομικών χαρακτηριστικών τους και των ενδιαφερουσών φυσικών τους ιδιοτήτων μπορεί να έχουν ενδιαφέρον για διάφορες εφαρμογές. Έτσι, τέτοια υλικά μπορεί να έχουν πιθανές εφαρμογές στην αποθήκευση αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (H_2 , CO_2 , CH_4),^{74,75} στην κατάλυση,⁷⁶ σαν χημικοί αισθητήρες,⁷⁷ κλπ. Επίσης, συχνά εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές⁷⁸ και οπτικές ιδιότητες.⁷⁹ Ως πορώδη υλικά, τα MOFs επιδεικνύουν τις αναμενόμενες ιδιότητες για να χρησιμοποιηθούν σε κλασσικές εφαρμογές, όπως ετερογενή κατάλυση, αποθήκευση και διαχωρισμό αερίων και υδρογονανθράκων. Οι ιδιότητές τους, όπως η εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια καθώς και η χαμηλή πυκνότητα, τα κάνει να ξεχωρίζουν από άλλα πορώδη υλικά.

1.1.5.1 Αποθήκευση Αερίων (H_2 , CO_2 και CH_4)

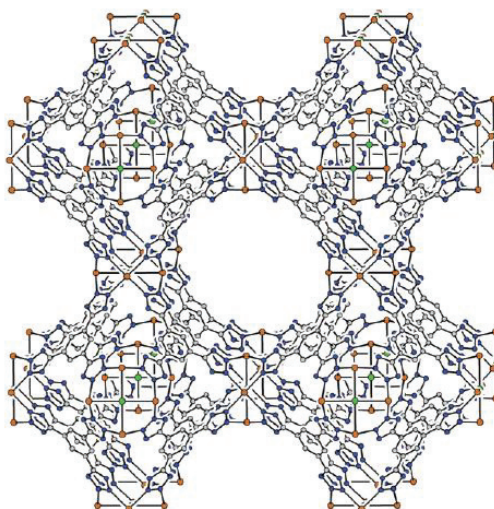
➤ Αποθήκευση H_2

Είναι γνωστό ότι τα υγρά καύσιμα που χρησιμοποιούνται σήμερα εκλείπουν σε γρήγορους ρυθμούς, κι έτσι πολλές ερευνητικές ομάδες ασχολούνται εντατικά με την εύρεση νέων εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Μία κατεύθυνση προς αυτό το στόχο είναι η χρήση του υδρογόνου το οποίο θεωρείται ως το καύσιμο του μέλλοντος αφού μπορεί να εύκολα να παρασκευαστεί και είναι το καθαρότερο καύσιμο επειδή το προϊόν καύσης του είναι το νερό. Ωστόσο, η αποθήκευση και η μεταφορά του υδρογόνου χρήζει βαθύτερης έρευνας. Αρχικά τα υδρίδια φάνηκαν ελκυστικά ως αποθηκευτικά υλικά, παρόλα αυτά η υψηλή πυκνότητά τους (που οδηγεί σε χαμηλή κατά βάρος αποθήκευση υδρογόνου) δεν τα καθιστούν ελκυστικά για βιομηχανική χρήση.

Τα MOFs δεν έχουν αυτούς τους περιορισμούς δεδομένου ότι, η πυκνότητά τους είναι πολύ χαμηλή ($<1 \text{ g/cm}^3$) και η αποθήκευση υδρογόνου γίνεται με φυσική προσρόφηση και άρα το H_2 μπορεί εύκολα να απελευθερωθεί από τα MOFs. Τα MOFs, λόγω της μεγάλης προσβάσιμης εσωτερικής επιφάνειάς τους και των μεγάλων πόρων τους, θεωρούνται ιδιαίτερα υποσχόμενα υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου. Μάλιστα, έχει αποδειχθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες ότι τα MOFs με μόνιμο πορώδες είναι χρήσιμα ως αποθηκευτικά υλικά για το H_2 .⁸⁰ Η αλληλεπίδραση μεταξύ των MOFs και των μορίων του υδρογόνου οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Από τα υπάρχοντα δεδομένα δεν υπάρχει συσχέτιση της ικανότητας των MOFs να αποθηκεύουν υδρογόνο με την

προσβάσιμη επιφάνειά τους ή τον όγκο των πόρων τους. Πρόσφατες θεωρητικές μελέτες υποδηλώνουν ότι σε χαμηλές πιέσεις το H₂ επιδρά με τα μεταλλοϊόντα, ενώ με αύξηση της πίεσης το H₂ προσροφάται στους αρωματικούς δακτυλίους των οργανικών υποκαταστατών. Επίσης, βάση κάποιων θεωρητικών μελετών υπολογίστηκε ότι τα MOFs με ελαφρύτερα μέταλλα π.χ Be και Mg και με μεγαλύτερους αρωματικούς υποκαταστάτες θεωρούνται κατάλληλα για αποθήκευση υδρογόνου.

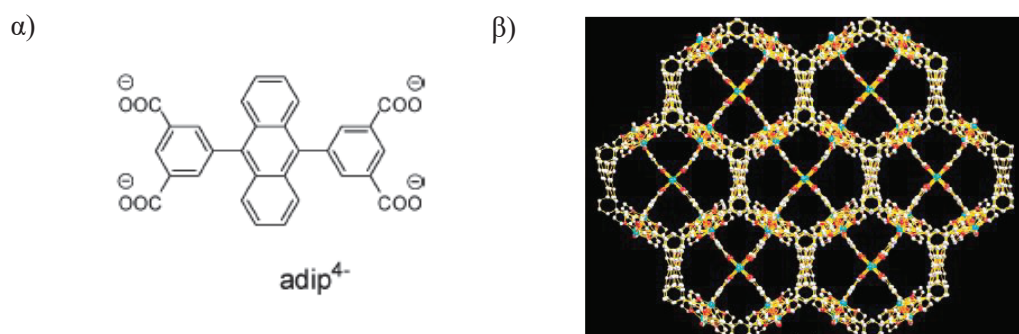
Θα πρέπει να αναφερθεί ότι ορισμένα MOFs έχουν παρουσιάσει ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες αποθήκευσης H₂. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ένωση $\{[\text{Mn}(\text{DMF})_6]_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2 \cdot 42\text{DMF} \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 20\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (H₃BTT = 1,3,5-τρις (2*H*-τετραζολ-5-υλ)βενζόλιο).⁸¹ (Σχήμα 1.1.5.1) Η συγκεκριμένη ένωση έδειξε σημαντική ικανότητα απορρόφησης H₂ (6.9 % κ.β.) στους 77 K και πίεση 90 bar. Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του υλικού σχετικά με την ικανότητα να αποθηκεύει H₂, αποτελεί η ενέργεια προσρόφησης H₂ από το υλικό. Αυτή υπολογίστηκε 10.1 kJ/mol, που αποτελεί τη μεγαλύτερη τιμή που έχει αναφερθεί για MOFs. Η αυξημένη ενέργεια προσρόφησης H₂ για τη θερμικά ενεργοποιημένη ένωση αποδόθηκε στο γεγονός ότι, κατά τη θερμική κατεργασία του υλικού απελευθερώνονται τερματικά ενταγμένα μόρια διαλύτη που αφήνουν κενές θέσεις ένταξης για τα κέντρα Mn, οι οποίες χρησιμεύουν ως θέσεις ένταξης μορίων H₂.



Σχήμα 1.1.5.1 Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2 \cdot 42\text{DMF} \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 20\text{CH}_3\text{OH}$. Τα άτομα Mn, Cl, N και C απεικονίζονται ως πορτοκαλί, πράσινες, μπλε και γκρι μπάλες αντίστοιχα.

➤ Αποθήκευση CO₂ και CH₄

Δύο αέρια σημαντικού περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος είναι τα CO₂ και CH₄. Το CO₂ θεωρείται ότι αποτελεί το βασικότερο ανθρωπογενές αέριο θερμοκηπίου με σημαντική συμβολή στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη και κατ' επέκταση των κλιματικών αλλαγών που αυτή επιφέρει. Το μεθάνιο είναι υποψήφιο για ένα εναλλακτικό καύσιμο επειδή είναι φθινό με σχετικά καθαρή καύση. Επιπλέον, τα τεράστια αποθέματα του φυσικού αερίου (>95% CH₄, με λίγο αιθάνιο, άζωτο, ανώτερους υδρογονάνθρακες, και διοξείδιο του άνθρακα) σε όλο τον κόσμο, καθιστούν επιτακτική την εκμετάλλευσή του. Τα MOFs αποτελούν μια εναλλακτική λύση για την προσρόφηση και αποθήκευση αυτών των αερίων. Σε αντίθεση με το υδρογόνο και τα δυο αυτά αέρια προσροφούνται σε θερμοκρασία δωματίου. Εντούτοις, το μεθάνιο προσροφάται λιγότερο ισχυρά από το διοξείδιο του άνθρακα. Ακόμη δεν έχει γίνει κατανοητό γιατί ακριβώς συμβαίνει αυτό, αλλά φαίνεται ότι η διαφορά τους έγκειται στην ύπαρξη μεγαλύτερης τετραπολικής ροπής για το διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με το μεθάνιο.

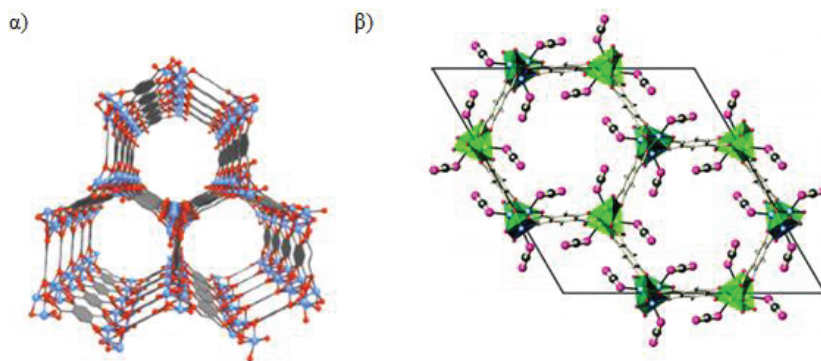


Σχήμα 1.1.5.2 α) Ο υποκαταστάτης H₄adip, β) Το τρισδιάστατο πλέγμα του Cu₂(H₂O)₂(adip)·2DMF.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι μέχρι σήμερα έχουν συντεθεί ορισμένα MOFs τα οποία παρουσιάζουν σημαντική ικανότητα αποθήκευσης CH₄ αλλά και CO₂. Χαρακτηριστικό παράδειγμα MOF με ικανότητα αποθήκευσης CH₄ αποτελεί η ένωση Cu₂(H₂O)₂(adip)·2DMF ή αλλιώς PCN-14.^{82,83} (Σχήμα 1.1.5.2 α, β) Το συγκεκριμένο υλικό έχει ξεπεράσει ακόμα και τον στόχο που έχει τεθεί από το τμήμα ενέργειας των Η.Π.Α (DOE: Department of Energy) κατά 18%, ο οποίος ήταν η παρασκευή υλικού με ικανότητα προσρόφησης 180 cm³CH₄/cm³ του υλικού σε T= 298 K, P= 1 atm). Το συγκεκριμένο MOF έδειξε προσρόφηση 230 cm³ CH₄/cm³ του υλικού.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα MOFs που επιδεικνύουν μεγάλη ικανότητα πρόσληψης CO₂, είναι το Mg-MOF-74.⁸⁴(Σχήμα 1.1.5.3 α) Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι η Mg₂-dobdc (dobdc=3,6-διυδροξυ-τερεφθαλικό οξύ). Το χαρακτηριστικό της δομής αυτής είναι ότι διαθέτει ελεύθερες θέσεις ένταξης στο μαγνήσιο στις οποίες μπορεί να ενταχθεί το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα κατά την προσρόφηση του, με επακόλουθο την παρατηρούμενη μεγάλη ικανότητα πρόσληψης του συγκεκριμένου μορίου. (Σχήμα 1.1.5.3 β) Η πρόσληψη CO₂ στους 298K και σε πίεση 1 bar μετρήθηκε 8.61 mmol/g, (37.8 wt.%), τιμή η οποία είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτές που έχουν παρατηρηθεί σε άλλα προσροφητικά υλικά όπως για παράδειγμα οι ζεόλιθοι.

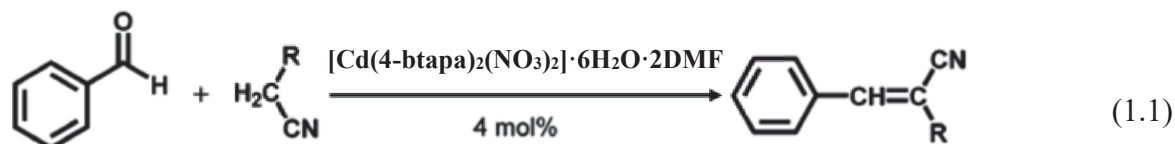


Σχήμα 1.1.5.3 α) Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης Mg-MOF-74, β) Η ένταξη του ατόμου του οξυγόνου του διοξειδίου του άνθρακα στις ελεύθερες θέσεις ένταξης του ιόντος.

1.1.5.2 Καταλύτες

Τα MOFs μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για εφαρμογές στο πεδίο της κατάλυσης όχι μόνο λόγω της μεγάλης πορώδους επιφάνειας που επιδεικνύουν, αλλά και λόγω της παρουσίας μεταλλοϊόντων μετάπτωσης, τα οποία πιθανόν να μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν.

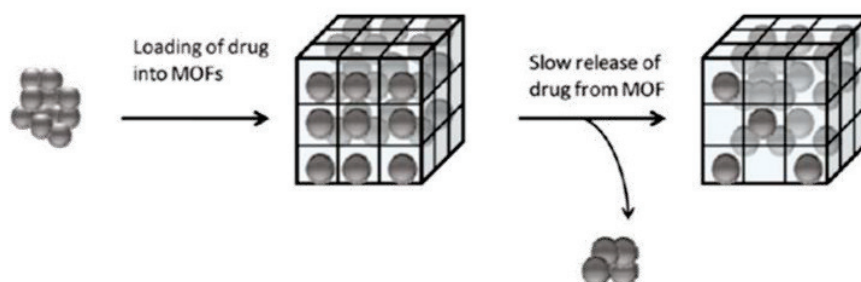
Έτσι, για παράδειγμα, το τρισδιάστατο MOF, $\{[\text{Cd}(4\text{-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$, όπου 4-btapa=1,3,5-benzenetricarboxylicacidtris[N-(4-pyridyl)amide], βρέθηκε να καταλύει την αντίδραση συμπύκνωσης Knoevenagel (Εξίσωση 1.1.5.2) της βενζαλδεΐδης με το μαλονονιτρίλιο σε υψηλή απόδοση (98%) χωρίς να καταρρεύσει η δομή του MOF.⁸⁵ Επομένως, τα MOFs αποτελούν νέα υλικά με ενδιαφέρουσες καταλυτικές ιδιότητες και όπως αποδεικνύεται χρησιμοποιούνται επιτυχώς στην ετερογενή κατάλυση.



Σχήμα 1.1.5.4 Η αντίδραση συμπύκνωσης Knoevenagel της βενζαλδεΐδης με το μαλονονιτρίλιο καταλυόμενη από το $\{[\text{Cd}(4\text{-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$.⁸⁵

1.1.5.3 Απορρόφηση μορίων

Η δυνατότητα απομόνωσης MOFs με διάφορα μεγέθη πόρων επιτρέπει απορρόφηση πολύ μικρών ως αρκετά μεγάλων μορίων. Για παράδειγμα, έχουν ανακαλυφθεί μεσοπορώδη MOFs, που επιτρέπουν την εισαγωγή μορίων με μεγάλα μοριακά βάρη. Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή τέτοιων MOFs είναι η αποθήκευση και μεταφορά φαρμάκων. Τα MOFs, επιτρέπουν τόσο την εισαγωγή όσο και την αποδέσμευση συγκεκριμένων μορίων με ελεγχόμενο τρόπο.



Σχήμα 1.1.5.5 Ελεγχόμενη αποθήκευση και αποδέσμευση μορίων στα MOFs.

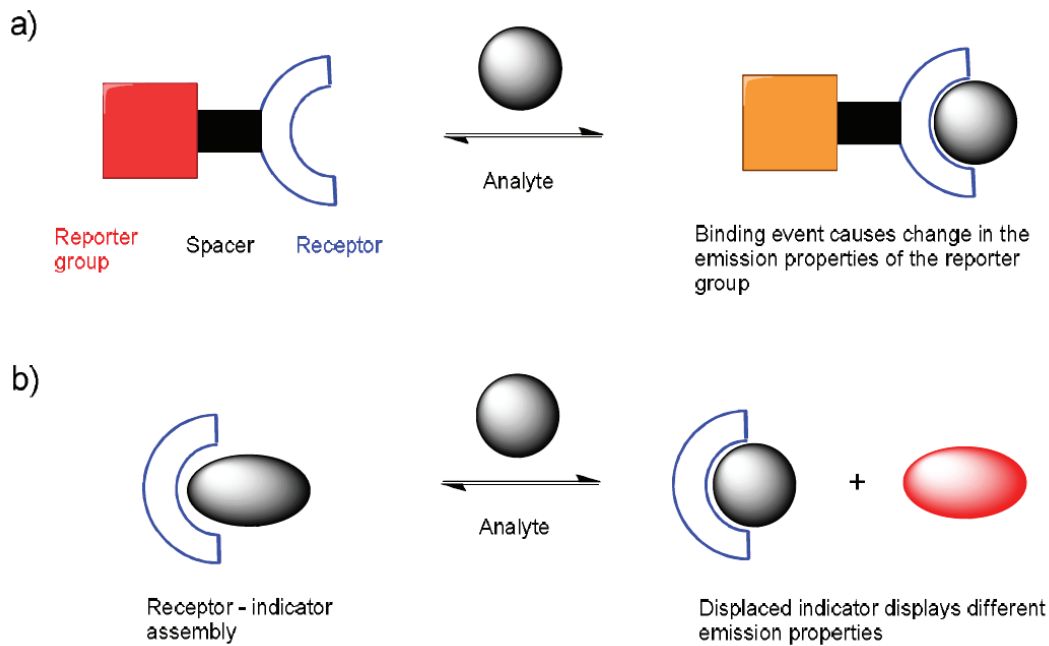
Ένα τέτοιο παράδειγμα, αποτελεί το MIL-101⁸⁶ (Σχήμα 1.1.5.5), το οποίο έχει διάμετρο πόρων από 29-34 Å. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η ικανότητα μεταφοράς του φαρμάκου *ibuprofen* (παυσίπονο-αντιφλεγμονώδες). Το MIL-101 διαπιστώθηκε ότι έχει την ικανότητα να αποθηκεύει το συγκεκριμένο φάρμακο σε ποσότητα 1.4 g *ibuprofen*/g MIL-101. Η απελευθέρωση του φαρμάκου παρατηρείται με την πάροδο οκτώ ωρών, ενώ απελευθερώνεται πλήρως από το πλέγμα με την πάροδο έξι ημερών. Ο σχετικά μεγάλος αυτός χρόνος μπορεί να αποδοθεί στις π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη στο πλέγμα και του *ibuprofen*.

1.1.5.4 Αισθητήρες φωτοφωταύγειας

Στη συγκεκριμένη διατριβή παρουσιάζονται παραδείγματα MOFs με ιδιότητες ανίχνευσης ιόντων μέσω φωτοφωταύγειας. Κατά συνέπεια κρίνεται σκόπιμο να περιγράψουν οι γενικές αρχές των MOFs ως αισθητήρων φωτοφωταύγειας μαζί με κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων αισθητήρων.

Τα MOFs όπως και γενικά τα πορώδη υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή ευαισθησία σε μικρές αλλαγές στο περιβάλλον (θερμοκρασία, ατμόσφαιρα, υγρασία, φως) θα μπορούσαν να έχουν εφαρμογές σε συσκευές ανίχνευσης π.χ. για εύφλεκτα αέρια, αιθανόλη και υδρογονάνθρακες. Η ανίχνευση επιτυγχάνεται λόγω της μεταβολής κάποιας ιδιότητας του MOF (πχ. χρώμα, φθορισμός κλπ) εξαιτίας της παρουσίας κάποιας εξωτερικής επίδρασης (π.χ. ενός οργανικού μορίου, ενός μεταλλοϊόντος, κ.ά.) (Σχήμα 1.1.5.6). Μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα κατηγορία αισθητήρων είναι τα φωταυγή MOFs (Luminescent MOFs – LMOFs), τα οποία παρουσιάζουν μεταβολές στην φωτοφωταύγεια (Photoluminescence) τους, παρουσία διαφορετικών αναλυτών.

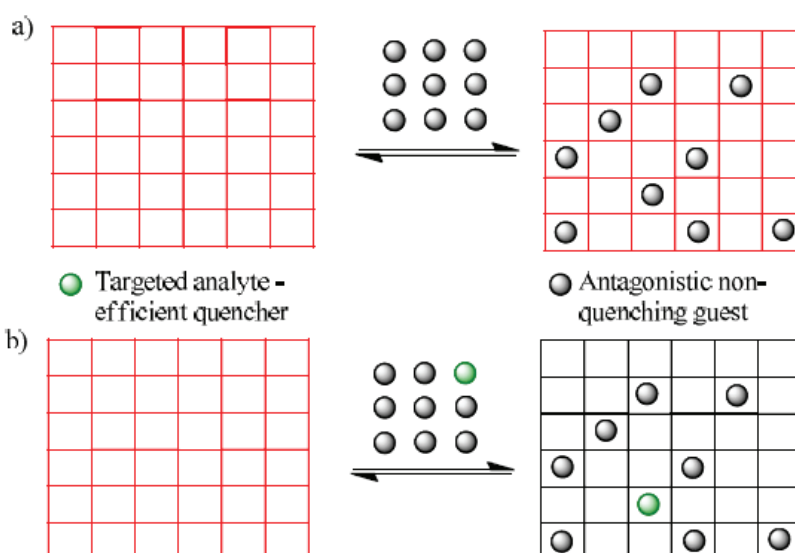
Η φωτοφωταύγεια των LMOFs προκύπτει γενικά από τα δομικά χαρακτηριστικά τους: τους ενταγμένους οργανικούς υποκαταστάτες ή τα μεταλλικά ιόντα/ τις πολυμεταλλικές πλειάδες, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις τα ροφημένα φιλοξενούμενα μόρια μπορούν επίσης να συμβάλουν στην εκπομπή φωτός. Οι οργανικοί υποκαταστάτες με αρωματικές χαρακτηριστικές ομάδες ή εκτεταμένα π συστήματα είναι που χρησιμοποιούνται συνήθως για την δημιουργία πορωδών LMOFs λόγω της άκαμπτης μοριακής ραχοκοκαλιάς τους.



Σχήμα 1.1.5.6 Η αρχή λειτουργίας των αισθητήρων φωτοφωταύγειας βασίζεται στην a) προσέγγιση receptor-spacer-reporter και b) στην προσέγγιση μετατόπισης δείκτη.⁸⁷

Το μόνιμο πορώδες των LMOFs, τα καθιστά ως μια μοναδική οικογένεια λειτουργικών υλικών. Η δέσμευση των φιλοξενούμενων μορίων στους πόρους, τα επιτρέπει να είναι σε στενή γειτνίαση με τους οργανικούς υποκαταστάτες ή τα μεταλλικά κέντρα, και ως εκ τούτου, τα φιλοξενούμενα μόρια αλληλεπιδρούν ισχυρά με το LMOF. Η διαταραχή που προκαλείται από αυτά τα φιλοξενούμενα μόρια μπορεί να αλλάξει πολλαπλές πτυχές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της ένωσης, συμπεριλαμβανομένων της απορρόφησης του φωτός και των προφίλ εκπομπών. Η αλλαγή του χρώματος που είναι ορατή με γυμνό μάτι είναι αναμφισβήτητα το πιο προτιμώμενο σήμα για την ανίχνευση, αλλά επειδή δεν απαιτεί όργανα μέτρησης και αποτελεί την πιο εύκολη μέθοδο ανίχνευσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πραγματοποιώντας μια ανταλλαγή φιλοξενούμενων μορίων διαλύτη θα μετατοπίσει το φάσμα εκπομπής και θα αλλάξει το χρώμα της ένωσης. Το μέγεθος και σχήμα του πόρου, η χημική σύσταση, και οι λειτουργικές ομάδες των LMOFs μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα, και ενδεχομένως να διευκολύνουν την εκλεκτική πρόσληψη ορισμένων φιλοξενούμενων μορίων, καθιστώντας τα υλικά αυτά εξαιρετικούς υποψηφίους για χημική ανίχνευση.⁸⁸

Τα LMOFs συχνά συγκρίνονται με οργανικά συζευγμένα πολυμερή κατά την αξιολόγηση των επιδόσεών τους ως υλικά ανίχνευσης. Η κρυσταλλική φύση τους, οι ποικιλόμορφες και εύκολα τροποποιήσιμες δομές και τοπολογίες, το μόνιμο πορώδες, και ένα ευρύ φάσμα φυσικοχημικών ιδιοτήτων, είναι μερικά από τα πλεονεκτήματά τους. Η δέσμευση των φιλοξενούμενων μορίων στους πόρους του πλέγματος, όχι μόνο αυξάνει τις πιθανότητες host-guest αλληλεπιδράσεων, αλλά επίσης και προ-συγκεντρώνει το φιλοξενούμενο μόριο. Επιπλέον, λειτουργικές ομάδες εντός του πλέγματος, όπως Lewis όξινες ή βασικές θέσεις στους υποκαταστάτες, και/ή μεταλλικά ιόντα με κενές θέσεις ένταξης, προωθούν περαιτέρω την επιθυμητή δέσμευση του αναλυτή και την εκλεκτική ανίχνευση (Σχήμα 1.1.5.7). Επίσης, η ακινητοποίηση των οργανικών υποκαταστατών σε ένα



Σχήμα 1.1.5.7 Απεικόνιση της αρχής ανίχνευσης του αναλυτή από LMOFs μέσω της ιδιότητας του πρώτου να οδηγεί σε απόσβεση εκπομπής, a) απουσία αναλυτή, ανταγωνιστικά είδη διαχέονται στους πόρους του LMOF και δεν δίνουν σήμα ανίχνευσης, b) παρουσία αναλυτή δημιουργείται ενισχυμένο σήμα.⁸⁷

άκαμπτο πλέγμα, μπορεί δυνητικά να μειώσει την μη-ακτινοβόλα χαλάρωση που προκαλείται από την ελεύθερη περιστροφή και δόνηση του υποκαταστάτη, και ως εκ τούτου να οδηγήσει σε ισχυρότερες εκπομπές. Επιπλέον, αρκετά LMOFs έχουν σχετικά υψηλή θερμική σταθερότητα και μπορούν να παραμείνουν κρυσταλλικά σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Αρκετά LMOFs έχουν αναφερθεί ότι διατηρούν το φθορισμό τους σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, και ως εκ τούτου καθίσταται δυνατή η αξιοποίηση του

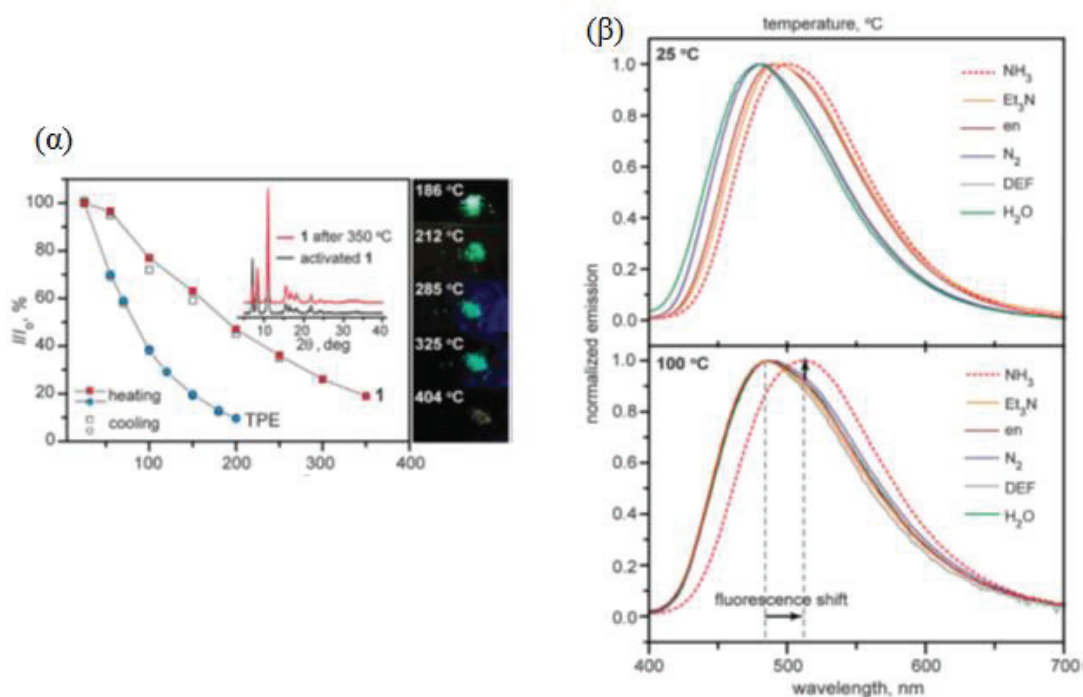
φθορισμού τους, όταν ένας συγκεκριμένος δεσμός αναλυτή - LMOF απαιτεί αυξημένη θερμοκρασία. Τέλος, σε σύγκριση με άμορφα υλικά, η ιδιαίτερα κρυσταλλική φύση των MOFs επιτρέπει την ακριβή και εύκολη ταυτοποίηση και χαρακτηρισμό των δομών τους (π.χ. με τις μεθόδους περίθλασης ακτίνων - X), καθιστώντας τα ιδανικά συστήματα για τη διερεύνηση της συσχέτισης δομής - ιδιοτήτων και των host - guest αλληλεπιδράσεων. Αυτή το πλεονέκτημα έχει σημαντικές επιπτώσεις τόσο στις εφαρμογές όσο και τις μελέτες. Συνολικά, τα LMOFs έχουν μεγάλες δυνατότητες ως μια μοναδική κατηγορία αισθητήρων.

Στη συνέχεια, αναφέρονται χαρακτηριστικά παραδείγματα LMOFs ως αισθητήρες, για διαφορετικές κατηγορίες αναλυτών.

- **Ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων και μικρών μορίων**

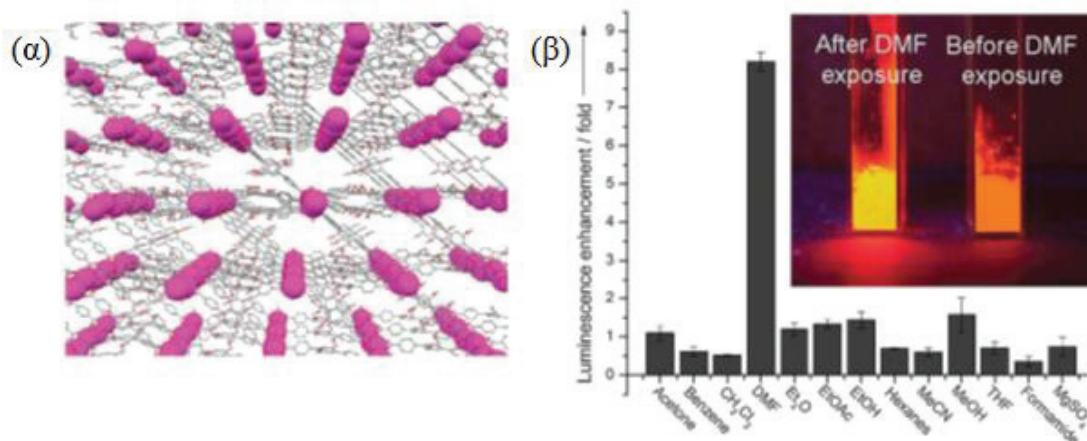
Δύο τέτοια LMOFs είναι τα $Zn_2(tcpe)$ ($tcpe=tetrakis(4-carboxyphenyl)ethylene$) και $[Eu_2(L^{33})_3(H_2O)_4] \cdot 3DMF, (L^{33}=2',5' -bis(methoxymethyl)-[1,1':4',1''terphenyl]-4,4''-dicarboxylate)$.

Για το $Zn_2(tcpe)$, η έκθεση του σε μια σειρά αναλυτών (αμμωνία (NH_3), τριαιθυλαμίνη (Et_3N), αιθυλενοδιαμίνη (en), άζωτο (N_2), N, N-δισυλοφορμαμίδιο (DEF) και H_2O σε θερμοκρασία δωματίου, μετατοπίζει το μέγιστο εκπομπής σε διαφορετικά μήκη κύματος.⁸⁹ Είναι ενδιαφέρον ότι η εκλεκτικότητα αυτού του LMOF ενεργοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία. Στους $100^\circ C$ το υλικό αυτό παρουσιάζει αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα για την NH_3 . Μόνο η NH_3 είναι σε θέση να μετατοπίσει το μέγιστο μήκος κύματος εκπομπής κατά 24 nm, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.5.8.



Σχήμα 1.1.5.8 (α) Μείωση της έντασης φθορισμού του Zn₂(tcpe) (τετράγωνο) και του TPE (κύκλοι) με την αύξηση της θερμοκρασίας. PXRD του Zn₂(tcpe) μετά την ενεργοποίηση του και μετά τη θέρμανση του στις 350 °C. Στις φωτογραφίες φαίνεται ο φθορισμός του Zn₂(tcpe) ($\lambda_{exc}=350\text{nm}$) σε διαφορετικές θερμοκρασίες στον αέρα. (β) Τα φάσματα εκπομπής του Zn₂(tcpe) ($\lambda_{exc}=350\text{nm}$) μετά από έκθεση σε αναλυτές στους 25 και 100°C.⁸⁹

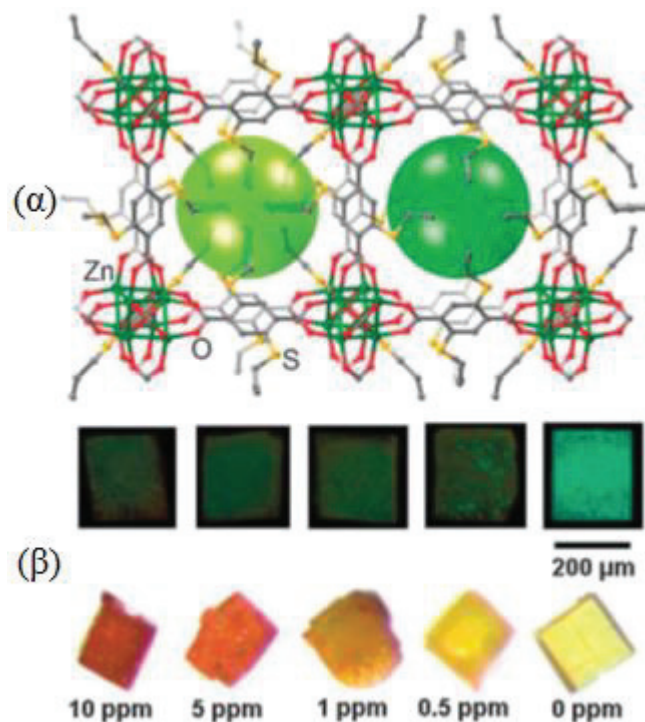
Το [Eu₂(L³³)₃(H₂O)₄]·3DMF ενεργοποιείται μετά από την εμβάπτιση του σε νερό για τρεις μέρες. Η ένταση εκπομπής του ανταλλαγμένου με νερό πλέγματος ενισχύθηκε κατά την έκθεσή του σε διάφορους ατμούς διαλυτών, μεταξύ των οποίων το DMF, που οδηγεί στην μεγαλύτερη ενίσχυση του φθορισμού: περισσότερο από οκταπλάσια ενίσχυση της έντασης εκπομπής του (Σχήμα 1.1.5.9).⁹⁰



Σχήμα 1.1.5.9 (α) η 3D δομή του $[\text{Eu}_2(\text{L}^{33})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{DMF}$ με ανοιχτά κανάλια. (Τα άτομα υδρογόνου και μόρια του διαλύτη δεν απεικονίζονται), (β) η ενίσχυση φθορισμού του ανταλλαγμένου με νερό Eu-MOF μετά από έκθεση σε αναλυτές. Στην εικόνα απεικονίζεται ο φθορισμός του MOF πριν και μετά την έκθεση του σε DMF κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία.⁹⁰

- **Ανίχνευση κατιόντων**

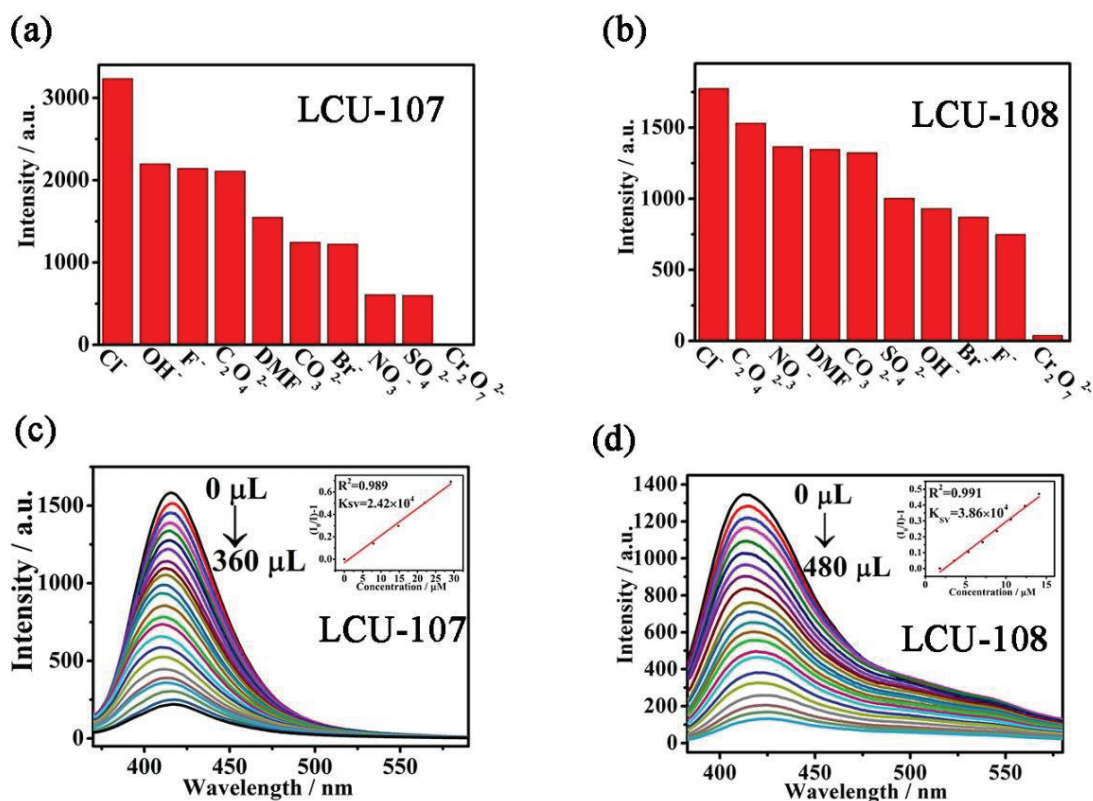
Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το $\text{Zn}_4\text{O} \cdot \text{L}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (ASMOF-5) που παρασκευάζεται από Zn^{2+} και 2,5-dithioalloyterephthalic acid.⁹¹ Κατά την έκθεση του σε Pd^{2+} (συγκέντρωσης της τάξεως των ppm) το ASMOF-5 αλλάζει χρώμα από ανοιχτό κίτρινο σε πορτοκαλί-κόκκινο όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.5.10β. Άλλα μεταλλικά ιόντα δεν επηρεάζουν το χρώμα του κρυστάλλου σε χαμηλές συγκεντρώσεις (5ppm), και αλλάζουν το χρώμα του κρυστάλλου σε καφετί - γκρι (ή πράσινο για Cu^{2+}) σε υψηλές συγκεντρώσεις (1.500ppm). Το μοναδικό χρώμα που προκαλείται από το Pd^{2+} διακρίνεται εύκολα από τις λιγότερο χαρακτηριστικές χρωματικές αλλαγές που προκαλούνται από άλλα μεταλλικά ιόντα. Με το συνδυασμό ομάδων θειο-αιθέρα και αλκενίου, το ASMOF-5 αποδεικνύεται ότι είναι ένας εξαιρετικός χρωματομετρικός αισθητήρας για Pd^{2+} .



Σχήμα 1.1.5.10 (α) Μια απεικόνιση των πόρων του ASMOF-5. (β) Φωτογραφίες κρυστάλλων του ASMOF-5 μετά από έκθεση σε Pd(II) σε διάφορες συγκεντρώσεις στους 80°C, υπό υπεριώδη ακτινοβολία (365nm) (πάνω σειρά) και φυσικό φως (κάτω σειρά).⁹¹

- **Ανίχνευση ανιόντων**

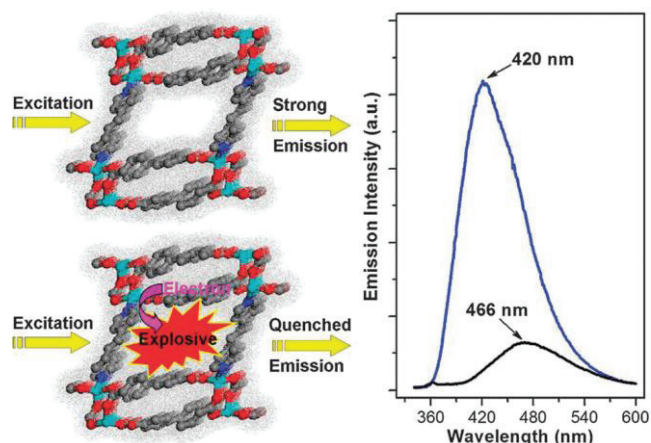
Δύο Cd-MOFs τα οποία έχουν αναφερθεί ως ανιχνευτές ανιόντων και συγκεκριμένα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντων μέσω φωταύγειας είναι το LCU-107 ($[\text{Cd}(\text{HL})(\text{bpy})] \cdot 1.25\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{DMF}$, όπου $\text{H}_3\text{L}=5$ - $(4$ -καρβοξυβενζυλαμινο)ισοφθαλικό οξύ και $\text{bpy}=4$, 4'-διπυριδίνη) και το LCU-108 ($[\text{Cd}(\text{HL})(\text{brea}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$, όπου $\text{H}_3\text{L}=5$ - $(4$ -καρβοξυβενζυλαμινο)ισοφθαλικό οξύ και $\text{brea}=1,2$ -δι $(4$ -πυριδυλ)αιθάνιο).⁹² Όσον αφορά το LCU-107 πρόκειται για ένα 3D μεταλλοργανικό πολυμερές pcu τοπολογίας, ενώ το LCU-108 παρουσιάζει μία ενδιαφέρουσα 2D→2D αλληλένδετη δομή. Η ευκαμψία και των δύο μεταλλοργανικών πολυμερών οφείλεται στους εύκαμπτους καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, λόγω της περιστροφής της $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ομάδας. Οι μετρήσεις φωταύγειας που πραγματοποιήθηκαν για τα δύο Cd-MOFs όπως φαίνονται στο Σχήμα 1.1.5.11, έδειξαν ότι τα περισσότερα από τα ανιόντα που μελετήθηκαν δεν είχαν σχεδόν καμία επίδραση στην ένταση φθορισμού των MOFs σε αντίθεση με τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντα, στα οποία παρουσίασαν αξιοσημείωτη απόσβεση έως και σβήσιμο του φθορισμού τους. Το LCU-107 και το LCU-108 παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα και ευαισθησία για $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντα με όρια ανίχνευσης 0.823 και 0.244 ppm, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.1.5.11 Μείωση της έντασης φθορισμού για τα δύο Cd-MOFs (a) LCU-107 και (b) LCU-108 παρουσία ποικιλίας ανιόντων (10^{-3} M). Φάσματα φθορισμού των δύο Cd-MOFs (c) LCU-107 και (d) LCU-108 με διαφορετικές συγκεντρώσεις $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντων.

- **Ανίχνευση εκρηκτικών**

Ανίχνευση εκρηκτικών ουσιών μπορεί να γίνει στην αέρια και στην υγρή φάση. Μετά την έκθεση του $[\text{Zn}(\text{bpdcc})_2(\text{bpee}) \cdot 2\text{DMF}]$ (LMOF-111), [bpdcc=4,4'-biphenyldicarboxylate - bpee=1,2-δισ(4-πυριδυλο)αιθυλένιο] σε ατμούς του δινιτροτολουολίου (DNT) [0.18 ppm, ένα υποπροϊόν από την κατασκευή τρινιτροτολουολίου (TNT)] και DMNB ((2,3-διμεθύλο-2,3-δινιτροβουτάνιο) (2.7 ppm, ένας εκρηκτικός ιχνηθέτης) σε θερμοκρασία δωματίου, προκαλείται δραματική απόσβεση του φθορισμού ενός ενεργοποιημένου δείγματος περισσότερο από το 80% εντός 10 s, καθώς επίσης παρουσιάζει και μετατόπιση στην περιοχή του κόκκινου (Σχήμα 1.1.5.12).



Σχήμα 1.1.5.12 Αριστερά: μια απεικόνιση της απόσβεσης φθορισμού λόγω της απορρόφησης του αναλυτή και η επακόλουθη μεταφορά ηλεκτρονίων. Δεξιά: φάσματα φθορισμού πριν (μπλε) και μετά (μαύρο) την έκθεση στον ατμό του DMNB σε θερμοκρασία δωματίου για 10 s.⁹³

Το LMOF-111 επιδεικνύει εξαιρετική ευαισθησία στην ανίχνευση DNT, και παρουσιάζει τόσο μεγαλύτερη απόσβεση όσο και ταχύτερο χρόνο απόκρισης από τους αισθητήρες που βασίζονται σε οργανικά πολυμερή σύζευξης.⁹³ Τέλος, ως υλικό ανίχνευσης, το LMOF-111 είναι πλήρως ανακυκλώσιμο: ο φθορισμός του μπορεί άνετα να ανακτηθεί με θέρμανση στους 150°C για ένα λεπτό.

1.2 MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής-ρόφησης ανιόντων

Στην παρούσα διατριβή παρουσιάζεται μια λεπτομερής μελέτη των ιδιοτήτων ανταλλαγής-ρόφησης ανιόντων μιας σειράς από MOFs Zr^{4+} . Κατά συνέπεια κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με MOFs ως ροφητές ανιόντων.

Η συνήθης συνθετική στρατηγική για την απομόνωση MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής ανιόντων περιλαμβάνει την χρήση ουδέτερων πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών όπως 4,4'-διπυριδίνη, DABCOH (1,8-διαζαδικυκλοοκτανίου), και διάφορα οργανικά μόρια πολυ-πυριδινών ή πολυ-ιμιδαζολίων.⁹⁴ Υπάρχουν, ωστόσο, υλικά που βασίζονται σε πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι είναι αποτελεσματικοί ανταλλάκτες ανιόντων. Στην προσεχή ενότητα, θα συζητήσουμε κατηγορίες MOFs, 3D, 2D, 1D, και πολυμερή με δεσμούς υδρογόνου που δείχνουν ιδιότητες ανταλλαγής ανιόντων.

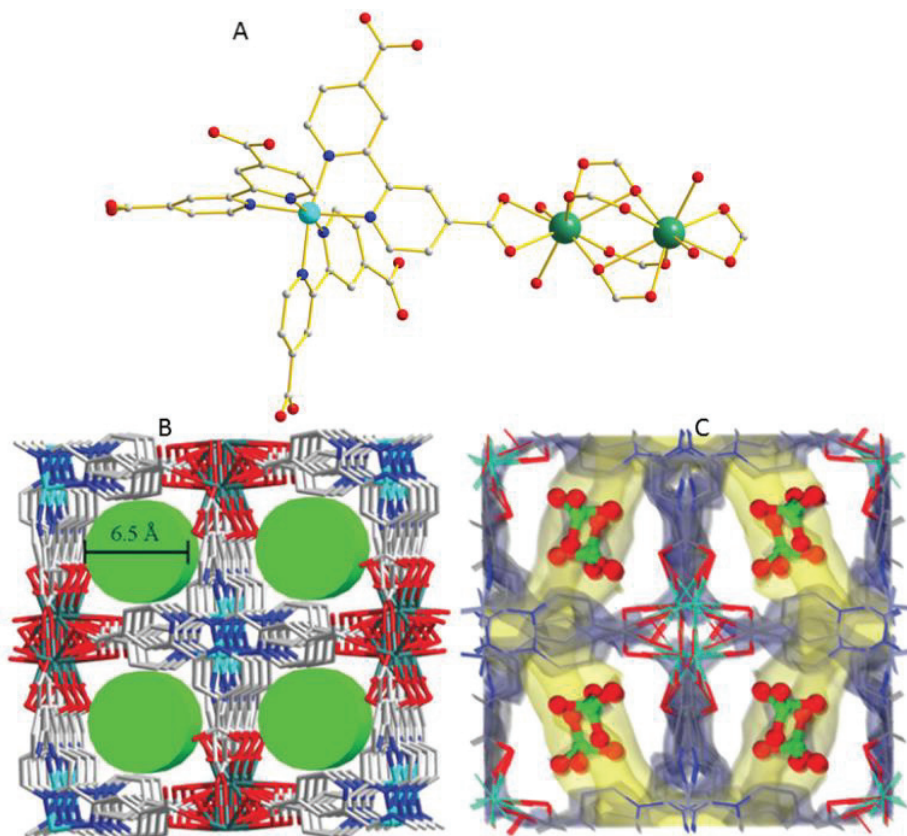
1.2.1 MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων Cr(VI)

➤ 3D MOFs

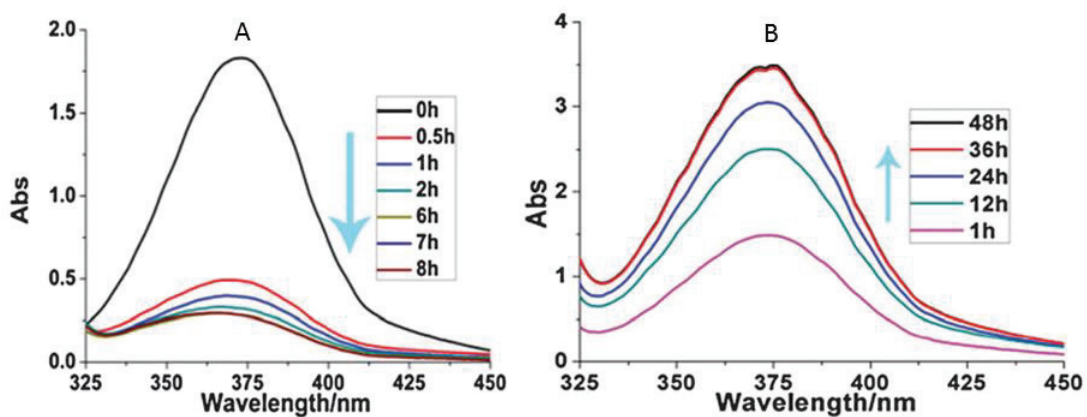
Το πρώτο 3D MOF το οποίο μελετήθηκε για ανταλλαγή ιόντων Cr(VI), ήταν το $[\text{Dy}_2\text{Zn}(\text{BPDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1-ClO₄) με (BPDC²⁻ = 4,4-δικαρβοξυλικό -2,2'-διπυριδίνη ανιόν).⁹⁵ Αυτή η ένωση παρασκευάστηκε μέσω μίας διαλυτοθερμικής αντίδρασης των μεταλλικών αλάτων και του υποκαταστάτη H₂BPDC σε EtOH-H₂O. Η δομή του 1-ClO₄ περιέχει δύο διαφορετικές δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs), δηλαδή το διπυρηνικό $[\text{Dy}_2(\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ και το μονοπυρηνικό $[\text{Zn}(\text{BPDC})_3]$ SBUs (Σχήμα 1.2.1.1A). Ο συνδυασμός αυτών των SBUs οδηγεί σε μία 3D δομή (Σχήμα 1.2.1.1B), που μπορεί να περιγραφεί ως ένα 6,6-συνδεδεμένο δίκτυο. Υπάρχουν σχετικά μεγάλοι πόροι (μεγέθους ~ 6.5 Å) στη δομή, η οποία είναι γεμάτη από ανιόντα ClO₄⁻ (Σχήμα 1.2.1.1C).

Τα ανιόντα ClO₄⁻ είναι εύκολα ανταλλάξιμα με μια ποικιλία ανιόντων (π.χ. Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻). Οι ιδιότητες ανταλλαγής χρωμικών του 1-ClO₄ μελετήθηκαν με περισσότερη λεπτομέρεια. Η διαδικασία ρόφησης παρακολούθηθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis (Σχήμα 1.2.1.2A), η οποία αποκάλυψε ότι ~ 70% της αρχικής συγκέντρωσης χρωμικών (~ 580 ppm) απορροφήθηκε μέσα σε 30 λεπτά, ενώ επιτεύχθηκε ισορροπία μετά από ~ 6 ώρες με 85% απομάκρυνση CrO₄²⁻.

Η συνολική ικανότητα ρόφησης των χρωμικών υπολογίζεται σε ~ 63 mg/g. Το 1-ClO₄ ελέγχθηκε επίσης για ανταλλαγή χρωμικών ιόντων χρησιμοποιώντας σχετικά χαμηλή αρχική συγκέντρωση CrO₄²⁻ (~ 9.5 ppm) και τα αποτελέσματα έδειξαν σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του χρωμικού από το διάλυμα. Επιπλέον, η ένωση 1-ClO₄ φαίνεται να είναι εκλεκτική για το χρωμικό ανιόν έναντι των ανιόντων αλογονιδίων, δεδομένου ότι οι αντιδράσεις ανταλλαγής ιόντων με ένα διάλυμα που περιέχει μικτά ανιόντα απέδωσε μία ένωση μόνο με CrO₄²⁻. Ο λόγος πίσω από αυτή την εκλεκτικότητα του 1-ClO₄ για χρωμικά δεν είναι σαφής, αλλά θα μπορούσε να οφείλεται στο μέγεθος των πόρων. Το 1-ClO₄ μπορεί να αναγεννηθεί μερικώς (~ 57% απελευθέρωση του CrO₄²⁻). Αυτή η διαδικασία εκροφήσεως παρακολούθηθηκε με UV-Vis φασματοσκοπία (Σχήμα 1.2.1.2B).

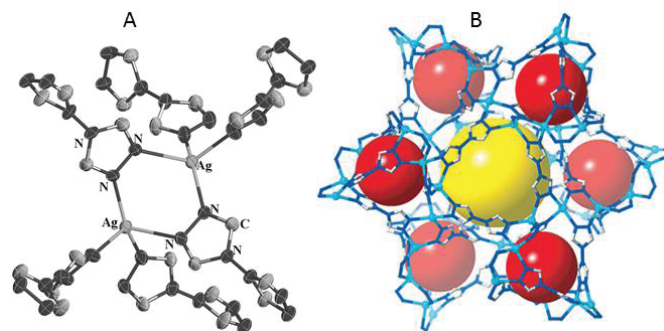


Σχήμα 1.2.1.1 Α) Βασικά δομικά στοιχεία του 1-ClO₄, Β) η 3D δομή του 1-ClO₄ με υποδεικνυόμενο μέγεθος πόρου, C) Τοποθεσία ClO₄ στις κοιλότητες της ένωσης. (C: γκρι, N: μπλε, O: το κόκκινο, Cl: πράσινο, Zn: κυανό και Dy: πράσινο-μπλε)⁹⁵

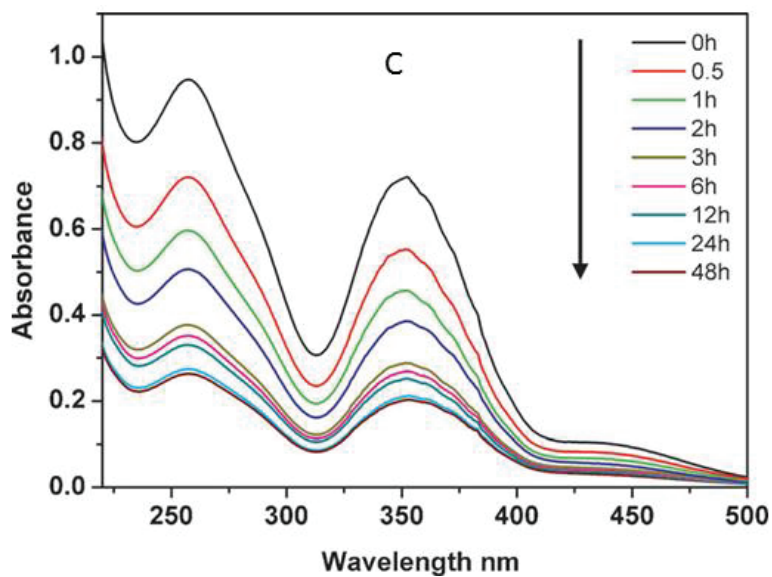


Σχήμα 1.2.1.2 Α) Φάσματα UV-Vis του διαλύματος CrO₄²⁻ (με αρχική συγκέντρωση = 580 ppm) αποκαλύπτοντας την κινητική ανταλλαγής χρωμικών ιόντων του 1-ClO₄, Β) Φάσματα UV-Vis που δείχνουν την εκρόφιση CrO₄²⁻ από την επεξεργασία του υλικού με ανθρακικά ανιόντα.⁹⁵

Ένα άλλο 3-D MOF που έχει διερευνηθεί για ανταλλαγή ιόντων Cr(VI) είναι το $[Ag_2(btr)_2] \cdot 2ClO_4 \cdot 3H_2O (ABT \cdot 2ClO_4)$, $btr = 4,4'$ -δισ (1,2,4-τριαζόλιο).⁹⁶ Αυτό το υλικό απομονώθηκε με αργή εξάτμιση διαλύματος $AgClO_4$ και btr σε νερό-ακετονιτρίλιο. Η δομή του βασίζεται σε ένα διπυρηνικό SBU με καθένα από τα Ag^+ να υιοθετεί παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία και να συνδέεται με τέσσερα άτομα N από διαφορετικούς υποκαταστάτες btr (Σχήμα 1.2.1.3A). Δύο τύποι κλωβών βρέθηκαν στη δομή της $ABT \cdot 2ClO_4$, οι οκταεδρικοί που δημιουργούνται από την σύνδεση 6 Ag_2 SBUs και οι τετραεδρικοί σχηματιζόμενοι από 4 μονάδες Ag_2 . Η σύνδεση των εν λόγω κλωβών οδήγησε στο σχηματισμό του 3D κατιονικού πλέγματος (Σχήμα 1.2.1.3B). Ανιόντα ClO_4^- και μόρια του διαλύτη γεμίζουν τους πόρους του $ABT \cdot 2ClO_4$. Οι σχετικά μεγάλοι πόροι (μεγέθη $\geq 4A$) και τα σχετικά ευκίνητα ιόντα ClO_4^- της δομής του $ABT \cdot 2ClO_4$ οδήγησαν στην πραγματοποίηση μελετών ιδιοτήτων ανταλλαγής ιόντων και συγκεκριμένα διχρωμικών. Η ανταλλαγή $Cr_2O_7^{2-}$ παρακολούθηθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis, η οποία έδειξε μια σχετικά αργή διαδικασία επίτευξης ισορροπίας μετά από 48 ώρες (Σχήμα 1.2.1.4). Το μέγιστο ποσό ρόφησης διχρωμικών για το $ABT \cdot 2ClO_4$ βρέθηκε να είναι 0.73 έως 0.93 mol/mol ή 213-271 mg/g. Είναι ενδιαφέρον ότι η διαδικασία ανταλλαγής ανιόντων μπορεί να πραγματοποιηθεί και με μονοκρυστάλλους της ένωσης. Ωστόσο, η ακριβής θέση των διχρωμικών ανιόντων στους πόρους του υλικού δεν μπόρεσε να καθοριστεί από δεδομένα ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Μελέτες εκλεκτικότητας για την ανταλλαγή $Cr_2O_7^{2-}$ με $ABT \cdot 2ClO_4$ διεξήχθησαν επίσης, αποκαλύπτοντας μια προτίμηση του υλικού για διχρωμικά έναντι άλλων ανιόντων όπως NO_3^- και BF_4^- .

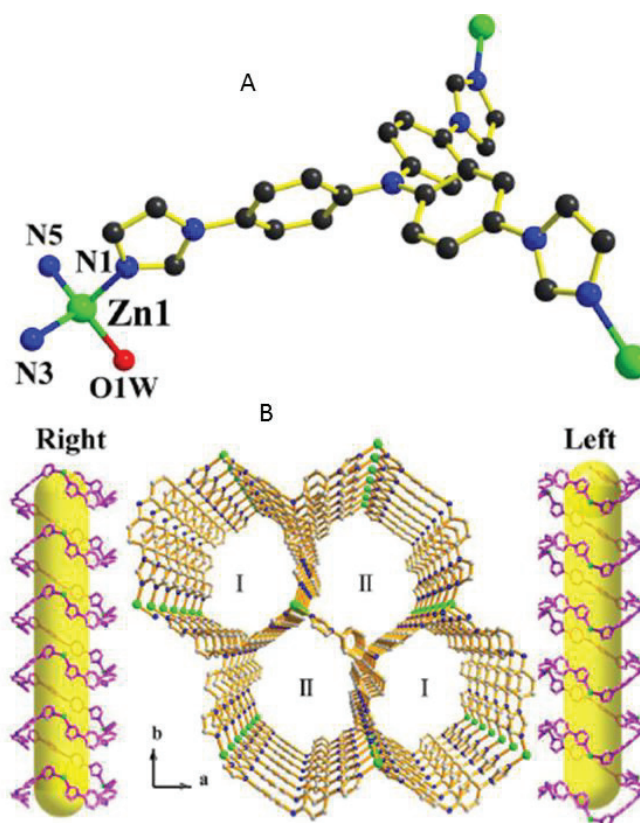


Σχήμα 1.2.1.3 A) Η επαναλαμβανόμενη μονάδα στη δομή της $ABT \cdot 2ClO_4$, B) Η 3D δομή της $ABT \cdot 2ClO_4$. Οι κίτρινες και κόκκινες σφαίρες δείχνουν το μέγεθος των οκταεδρικών και τετραεδρικών κλωβών (C: λευκό, N: μπλε και Ag: γαλάζιο).



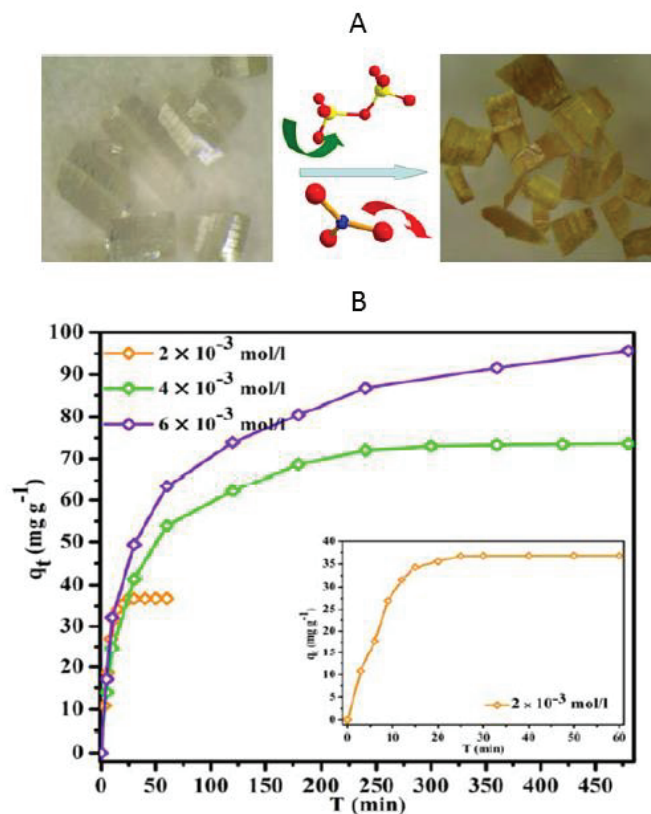
Σχήμα 1.2.1.4 Φάσματα UV-Vis διαλύματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (αρχική συγκέντρωση = 540 ppm) αποκαλύπτοντας την κινητική ανταλλαγής διχρωμικών ιόντων με την $\text{ABT} \cdot 2\text{ClO}_4$.

Ένα 3D MOF Zn^{2+} εξετάστηκε πρόσφατα για τις ιδιότητες ρόφησης Cr(VI) , πιο συγκεκριμένα το υλικό $[\text{Zn}(\text{TIPA})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (FIR-54), [Tira = τρις (4- (1H-ιμιδαζολ 1-υλ)φαινυλ)αμίνη].⁹⁷ Αυτή η ένωση παρασκευάστηκε μέσω μίας διαλυτοθερμικής αντίδρασης $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ και Tira σε $\text{DMF}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$. Τα ιόντα Zn^{2+} ενώνονται με τρία άτομα N και ένα διαλύτη νερού (Σχήμα 1.2.1.5A).⁹⁸ Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό αυτής της δομής είναι η παρουσία δεξιόστροφων και αριστερόστροφων ελίκων που συνδέονται μεταξύ τους για τη δημιουργία του 3D κατιονικού πλέγματος (Σχήμα 1.2.1.5B). NO_3^- ανιόντα και μόρια νερού γεμίζουν τα κενά στη δομή.



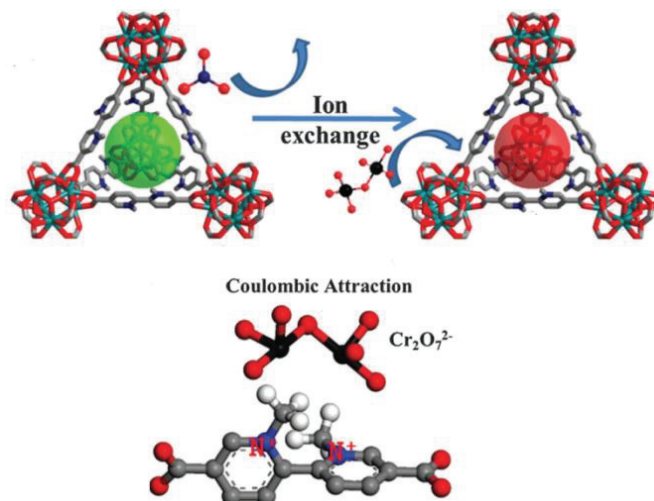
Σχήμα 1.2.1.5 A) Η ασύμμετρη μονάδα στο FIR-54, B) Η 3D δομή του FIR-54 σχηματίζεται από την διασύνδεση της δεξιόστροφης και αριστερόστροφης έλικας.⁹⁸

Το FIR-54 εμφανίζει ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων με ανιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Η αντικατάσταση των NO_3^- με $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ μπορεί να παρατηρηθεί οπτικά με μια μεταβολή χρώματος στους κρυστάλλους του FIR-54 (από άχρωμο σε πορτοκαλί) (Σχήμα 1.2.1.6.A).⁹⁸ Η κινητική της ρόφησης διχρωμικού με FIR-54 μελετήθηκε για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (2, 4, και 6 mM) και τα αποτελέσματα έδειξαν σχετικά γρήγορη ανταλλαγή ιόντων (Σχήμα 1.1.2.6B). Στην περίπτωση της μικρότερης αρχικής συγκέντρωση (2 mM), η ισορροπία επιτεύχθηκε εντός 30 λεπτών. Η συνολική ρόφηση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για το FIR-54 βρέθηκε να είναι 103 mg/g. Είναι σημαντικό ότι το υλικό μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί, αν και με κάποια απώλεια της ικανότητας ανταλλαγής του (~ 40% μείωση της ικανότητας ανταλλαγής μετά από πέντε κύκλους ρόφησης/εκρόφησης).⁹⁸



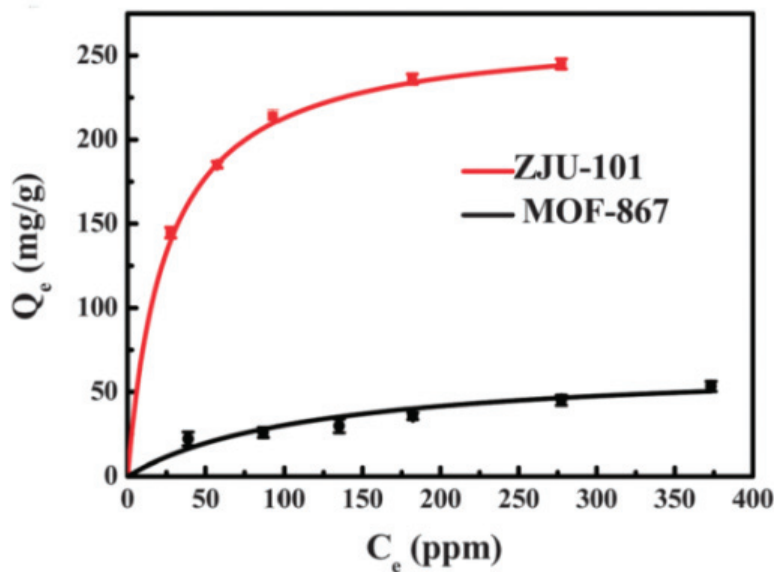
Σχήμα 1.2.1.6 Α) Η αλλαγή του χρώματος των κρυστάλλων του FIR-54 κατά τη διχρωμική ανταλλαγή ιόντων, Β) Ρόφηση διχρωμικών συναρτήσει του χρόνου για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις διχρωμικών.

Ένα MOF τύπου UiO-67, το ZJU-101 μελετήθηκε επίσης για την ανταλλαγή ιόντων Cr(VI).⁹⁵ Αυτό το υλικό συντέθηκε μέσω μετα-συνθετικής μεθυλίωσης της πυριδίνης των ατόμων N του 2,2-διπυριδίνη-5,5-δικαρβοξυλικού υποκαταστάτη της αρχικής ένωσης MOF-867.⁹⁹ Με τον τρόπο αυτό, κατιονικό φορτίο εισάγεται στην ένωση και το θετικό φορτίο αυτό αντισταθμίζεται από NO₃⁻ ανιόντα (Σχήμα 1.2.1.7). Τα τελευταία είναι εύκολα ανταλλάξιμα από διχρωμικά ανιόντα.



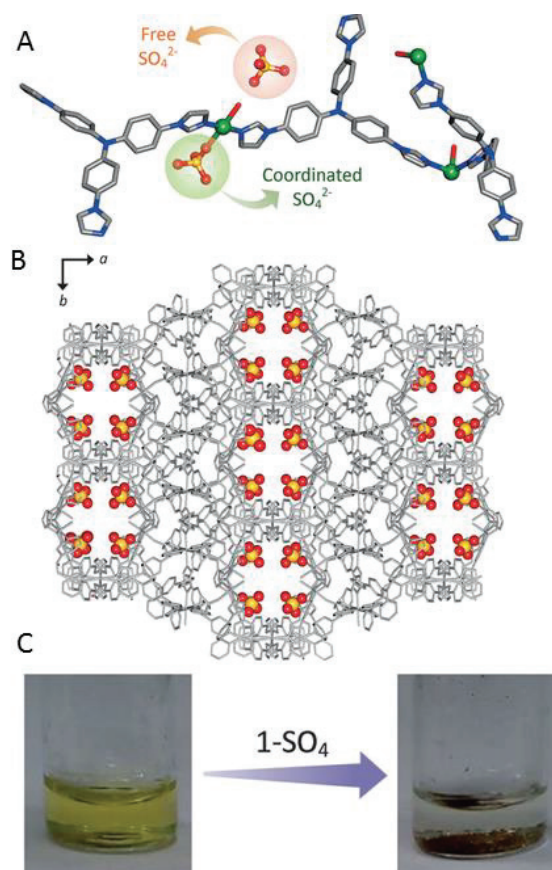
Σχήμα 1.2.1.7 Αναπαράσταση της ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ από ZJU-101 και απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διχρωμικών και του θετικά φορτισμένου υποκαταστάτη.

Από την ισόθερμη ρόφησης αποκαλύπτεται ότι το ZJU-101 παρουσιάζει μια υψηλή ικανότητα ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ίση με 245 mg/g, ενώ το μη μεθυλιωμένο υλικό MOF-867 παρουσιάζει μια ικανότητα ρόφησης μόνο 53 mg/g (Σχήμα 1.2.1.8). Η κινητική της ανταλλαγής διχρωμικών με το ZJU-101 μπορεί να περιγραφεί με το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και η εκτιμώμενη σταθερά ταχύτητας βρίσκεται 18 φορές υψηλότερη από εκείνη για το MOF-867. Παρά το γεγονός ότι το MOF-867 δείχνει σημαντικά υψηλότερο πορώδες (1862 m²/g) από εκείνο του ZJU-101 (561 m²/g), το τελευταίο είναι πολύ καλύτερο ροφητικό υλικό για Cr(VI), το οποίο οφείλεται στις σημαντικές αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ διχρωμικών ανιόντων και του υποκαταστάτη. Η ανταλλαγή $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ με το ZJU-101 επηρεάζεται ελαφρώς μόνο από την παρουσία περισσειας ανταγωνιστικών ανιόντων όπως Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , και I^- . Αυτή η εκλεκτικότητα του ZJU-101 για διχρωμικά εξηγήθηκε βάση των ισχυρών αλληλεπιδράσεων υποκαταστάτη-διχρωμικών και με το γεγονός ότι τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ μπορούν να σταθεροποιηθούν καλύτερα στους πόρους (έχουν κατάλληλο μέγεθος για τους συγκεκριμένους πόρους) σε σχέση με τα άλλα ανιόντα.



Σχήμα 1.2.1.8 Σύγκριση δεδομένων ισόθερμης ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για το ZJU-101 και το αρχικό MOF-867.

Ένα άλλο 3-D MOF (Ni^{2+}) με ικανότητα ανταλλαγής διχρωμικών ιόντων αναφέρθηκε πρόσφατα, συγκεκριμένα είναι η ένωση $[\{\text{Ni}_2(\text{L})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3\} \cdot (\text{SO}_4) \cdot x(\text{G})]_n$ (1-SO₄), L= τρεις (4- (1H-ιμιδαζολ-1-υλ) φαινυλ) αμίνη και G=DMF, H₂O).¹⁰⁰ Αυτό το MOF απομονώθηκε μέσω διαλυτοθερμικής αντίδρασης του υποκαταστάτη L και του άλατος NiSO₄. Η δομή του 1-SO₄ περιέχει δύο τύπους ιόντων Ni^{2+} , το καθένα από αυτά οκταεδρικά ενταγμένα με τέσσερα άτομα N και δύο μόρια νερού ή ένα μόριο νερό και ένα SO_4^{2-} (Σχήμα 1.2.1.9A). Οι πόροι της ένωσης φιλοξενούν SO_4^{2-} (Σχήμα 1.2.1.9B) και μόρια διαλύτη. Τα τελευταία μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν και με αυτόν τον τρόπο απομονώνεται η ένωση χωρίς διαλύτες πλέγματος (1-SO₄). Η ένωση 1-SO₄ δείχνει ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων με $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντα (Σχήμα 1.2.1.9C).

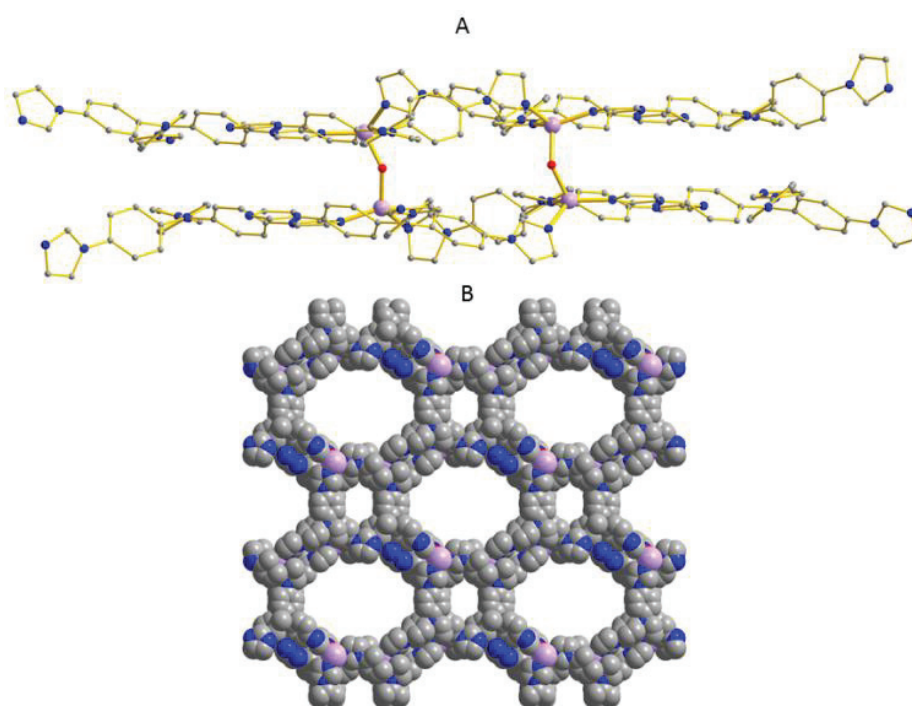


Σχήμα 1.2.1.9 A) Η δομική μονάδα της 1'-SO₄, B) Αναπαράσταση της 3-D δομής του 1-SO₄ και τα ανιόντα SO₄²⁻ εντοπισμένα στους πόρους, C) Αποχρωματισμός του διχρωμικού διαλύματος μετά την επαφή του με το 1-SO₄.¹⁰⁰

Ο χαρακτηρισμός του υλικού με διχρωμικά πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία IR και EDS και αποκάλυψε ότι το ενταγμένο SO₄²⁻ παραμένει στην δομή και μόνο τα μη ενταγμένα SO₄²⁻ ανιόντα μπορούν να ανταλλαχθούν με Cr₂O₇²⁻. Η μέγιστη ρόφηση Cr₂O₇²⁻ από το 1-SO₄ βρέθηκε 166 mg/g. Η κινητική της ρόφησης είναι σχετικά αργή και η ανταλλαγή των SO₄²⁻ από Cr₂O₇²⁻ μπορεί να ολοκληρωθεί μετά από 72 ώρες. Πειράματα ανταλλαγής με την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων αποκάλυψαν ότι το MOF έχει προτίμηση για Cr₂O₇²⁻ έναντι ClO₄⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻. Ωστόσο, πειράματα ανταλλαγής Cr₂O₇²⁻ παρουσία MnO₄²⁻, έδειξαν υψηλότερη εκλεκτικότητα του MOF για MnO₄²⁻, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην προτίμηση της δομής για τετραεδρικά ανιόντα. Τέλος, το υλικό μπορεί να αναγεννηθεί με κατεργασία της ένωσης με Na₂SO₄ και το αναγεννημένο υλικό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί διατηρώντας την ικανότητα ανταλλαγής διχρωμικών του αρχικού υλικού.

➤ 2-D MOFs

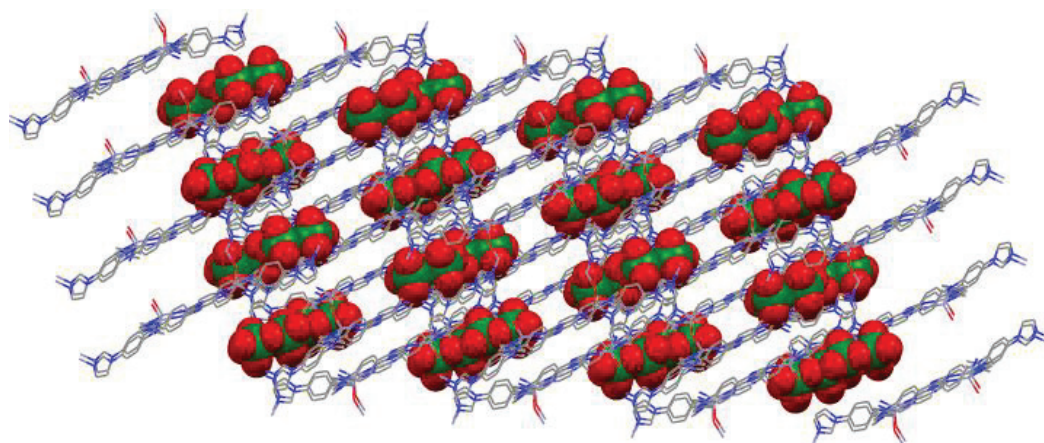
Ένα παράδειγμα MOF με δισδιάστατη πολυμερική δομή το οποίο δοκιμάστηκε για ανταλλαγή ιόντων Cr(VI) ήταν το $[Zn_2(TiPa)_2(OH)](NO_3)_3 \cdot 12H_2O$ (FIR-53), που απομονώνεται παρόμοια με το FIR-54, αλλά με τη χρήση διαφορετικού διαλύτη στην αντίδραση.⁹⁸ Τα ιόντα Zn^{2+} στο FIR-53 ενώνονται με 3 άτομα N και μία ομάδα μ_2-OH . Οι υδροξυ-ομάδες γεφυρώνουν δύο δισδιάστατα πλέγματα Zn-TiPA σχηματίζοντας ένα διπλό φύλλο (Σχήμα 1.2.1.10A). Οι π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διπλών φύλλων οδηγούν στο σχηματισμό μεγάλων καναλιών (Σχήμα 1.2.1.10B).⁹⁸



Σχήμα 1.2.1.10 A) Η διπλή πολυεπίπεδη διάρθρωση του FIR-53, B) Τα κανάλια νανοσωλήνων που προκύπτουν από το πακετάρισμα των στρωμάτων (Zn: μωβ, N: μπλε, C: γκρι και O: κόκκινο).

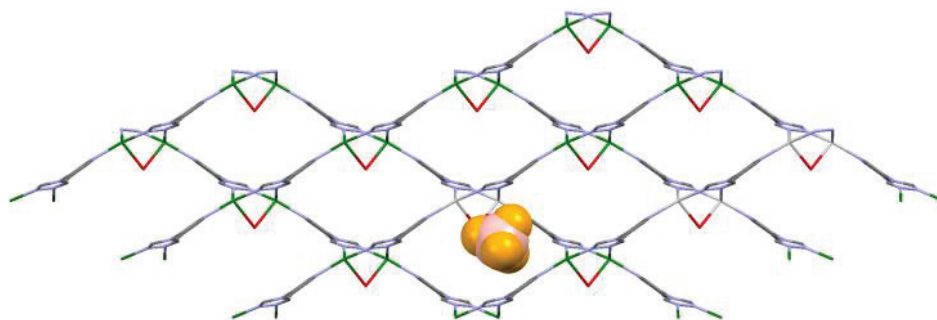
Το FIR-53 δείχνει σχετικά υψηλή ικανότητα ανταλλαγής διχρωμικών ιόντων (~ 74 mg/g) και πολύ ταχεία κινητική ρόφησης, με την ισορροπία ανταλλαγής να επιτυγχάνεται εντός 10 λεπτών για χαμηλή αρχική συγκέντρωση $Cr_2O_7^{2-}$.⁹⁸ Η ένωση FIR-53 παρουσιάζει εκλεκτικότητα για $Cr_2O_7^{2-}$ έναντι Cl^- , Br^- , και NO_3^- , όπως αποκαλύπτεται από τα πειράματα ανταλλαγής ιόντων παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Είναι σημαντικό επίσης ότι η κατεργασία του υλικού, κορεσμένου σε διχρωμικά ιόντα, με μεγάλη περίσσεια νιτρικών ανιόντων οδηγεί σε αναγέννηση του FIR-53. Οι μελέτες επαναχρησιμοποίησης

έδειξαν ότι το υλικό διατηρεί σε μεγάλο βαθμό την αρχική ικανότητα ανταλλαγής ιόντων του ακόμα και μετά από πέντε κύκλους αναγέννησης/επαναχρησιμοποίησης. Είναι επίσης ενδιαφέρον ότι η ανταλλαγή διχρωμικών ιόντων του FIR-53 μπορεί να προχωρήσει ακόμα και με τη χρήση μονο-κρυστάλλων αντί για πολυκρυσταλλική σκόνη. Η ακριβής δομή του υλικού με $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X αποκαλύπτοντας ότι διχρωμικά ιόντα εντοπίζονται μέσα στα διπλά φύλλα, όπως παρατηρήθηκε επίσης για τα ανιόντα NO_3^- στη δομή του αρχικού υλικού FIR-53 (Σχήμα 1.2.1.11).



Σχήμα 1.2.1.11 Η δομή του FIR-53 με $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Zn: μωβ, N: μπλε, C: γκρι και O: κόκκινο).

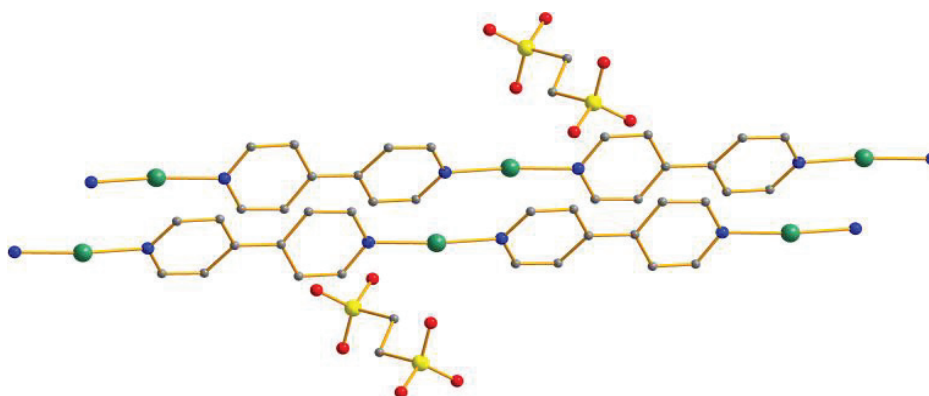
Ένα άλλο παράδειγμα 2-D MOF ιοντο-ανταλλάκτη είναι η ένωση $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{L}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (Ag-3), το οποίο παρασκευάστηκε με την αντίδραση του AgBF_4 και 4-(5-μεθυλ-3-πυριδινο)-1,2,4-τριαζόλης (L) σε CH_3CN σε θερμοκρασία δωματίου.¹⁰¹ Το Ag-3 υλικό εμφανίζει μια δισδιάστατη δομή, η οποία βασίζεται σε μονάδες διπυρηνικών μονάδων Ag_2 , οι οποίες συνδέονται μέσω των υποκαταστατών L (Σχήμα 1.2.1.12). Υπάρχουν ανιόντα BF_4^- που βρίσκονται στα κανάλια 1-D των κατιονικών στρωμάτων. Αυτά τα ανιονικά είδη μπορούν να ανταλλάσσονται εν μέρει από ανιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Η συνολική ικανότητα ρόφησης διχρωμικών από το Ag-3 βρέθηκε 0.56 mol/mol ή 167 mg/g. Επιπλέον, τα πειράματα ανταλλαγής ιόντων με διαλύματα που περιέχουν μικτά ανιόντα (SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) αποκάλυψε ότι μόνο τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ μπορούν να ανταλλάξουν τα είδη BF_4^- .



Σχήμα 1.2.1.12 Ένα μέρος της δομής του Ag-3 με τα ανιόντα BF_4^- να απεικονίζονται με ένα μοντέλο πλήρωσης χώρου (Ag: πράσινο, N: μπλε, C: γκρι, O: κόκκινο, B: ροζ και F: πορτοκαλί).

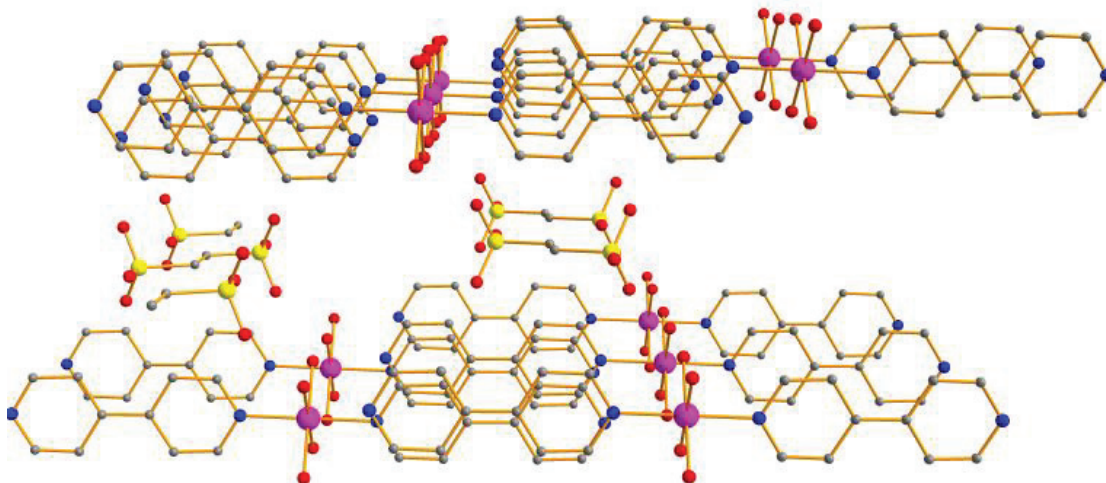
➤ MOFs με 1D δομή και πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου

Το πρώτο μεταλλοργανικό υλικό που μελετήθηκε για την ανταλλαγή Cr(VI) ήταν η 1-D ένωση $[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bipy})_2](\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (SLUG-21), που συντέθηκε μέσω μιας υδροθερμικής αντίδρασης.¹⁰² Η ένωση αυτή παρουσιάζει μια δομή με κατιονικές αλυσίδες που βασίζεται σε δύο γραμμικά ενταγμένα ιόντα Ag^+ (Σχήμα 1.2.1.13). Τα ανιόντα αιθανο-δισουλφονικού μπορούν να ανταλλάσσονται με μία ποικιλία ανιόντων, συμπεριλαμβανομένων και των CrO_4^{2-} . Η ικανότητα ρόφησης χρωμικών του SLUG-21 βρέθηκε 60 mg/g. Η ισορροπία ανταλλαγής χρωμικών ιόντων με το SLUG-21 επιτεύχθηκε μέσα σε 48 ώρες, ενώ ανταγωνιστικά πειράματα ανταλλαγής ιόντων έδειξαν ότι το SLUG-21 είναι εκλεκτικό για CrO_4^{2-} εναντίον NO_3^- και CO_3^{2-} .



Σχήμα 1.2.1.13 Η δομή αλυσίδας του SLUG-21 (Ag: πράσινο, N: μπλε, C: γκρι, S: κίτρινο και O: κόκκινο).

Επιπρόσθετες μεταλλοργανικές ενώσεις που σχετίζονται με SLUG-21 έχουν επίσης μελετηθεί για ρόφηση Cr(VI). Οι ενώσεις αυτές $[M(H_2O)_4(4,4'\text{-bipy})_2](O_3SCH_2CH_2SO_3)$ $[M = Co(II)$ ή $Zn(II)]$ (Co-SLUG-35, Zn-SLUG-35) βασίζονται σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα, που διευθετούνται σε 2D δομές μέσω δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 1.2.1.14).¹⁰³ Τα αιθανο-δισουλφονικά ανιόντα σε αυτές τις ενώσεις μπορούν να ανταλλάσσονται με CrO_4^{2-} .



Σχήμα 1.2.1.14 Διευθέτηση μονοπυρηνικών $[Co(H_2O)_4(4,4'\text{-bipy})]$ μορίων στο Co-SLUG-35 με αποτέλεσμα ένα 2D πολυμερές μέσω δεσμών υδρογόνου (Co: ροζ, N: μπλε, C: γκρι, O: κόκκινο και S: κίτρινο).

Επιπλέον, τα υλικά με μικτά ιόντα Zn^{2+}/Co^{2+} παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν για ρόφηση χρωμικών. Βρέθηκε ότι η ένωση που περιέχει Zn-Co με μοριακή αναλογία 1: 1 ($[Zn_{0.5}Co_{0.5}(H_2O)_4(4,4'\text{-bipy})_2]^{2+}$) εμφάνισε βέλτιστη ιδιότητα ανταλλαγής CrO_4^{2-} , με την υψηλότερη ικανότητα ρόφησης (68.5 mg/g). Επιπλέον, αυτό το υλικό έδειξε υψηλή εκλεκτικότητα προς CrO_4^{2-} δεδομένου ότι η 50-φορές περίσσεια NO_3^- και SO_4^{2-} δεν είχε καμία επίδραση στη ρόφηση χρωμικών από την ένωση αυτή.

1.2.2 MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων Tc(VII)/Re(VII)

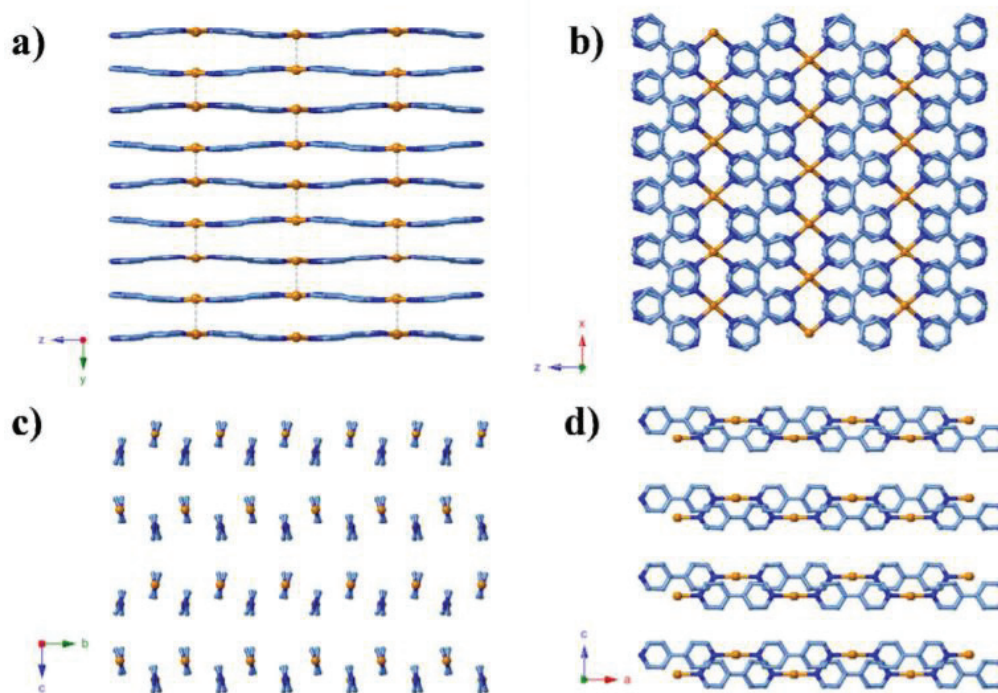
Τα πυρηνικά απόβλητα παράγονται κυρίως από πυρηνικά εργοστάσια, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την κατασκευή πυρηνικών όπλων ενώ αποτελούν παγκόσμιο οικολογικό πρόβλημα.¹⁰⁴ Τα προϊόντα αυτά είναι εξαιρετικά επικίνδυνα για τους ζωντανούς οργανισμούς λόγω της ραδιενέργειας που παράγουν και του μεγάλου χρόνου ημιζωής. Τα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

συγκεκριμένα απόβλητα δεν μπορούν να καταστραφούν και μέχρι σήμερα η απόρριψή τους γίνεται σε προσωρινά μέρη φύλαξης ή ως μόνιμη λύση θεωρείται η ταφή τους σε υπόγειους χώρους και σε ακατοίκητες περιοχές. Ωστόσο αυτός ο τρόπος διάθεσης των πυρηνικών αποβλήτων μπορεί να είναι καταστροφικός για πολλές μορφές ζωής, διότι μπορεί να ρυπαίνει υπόγεια νερά με καταστροφικές συνέπειες τόσο στο τοπικό οικοσύστημα όσο και στον ντόπιο πληθυσμό.

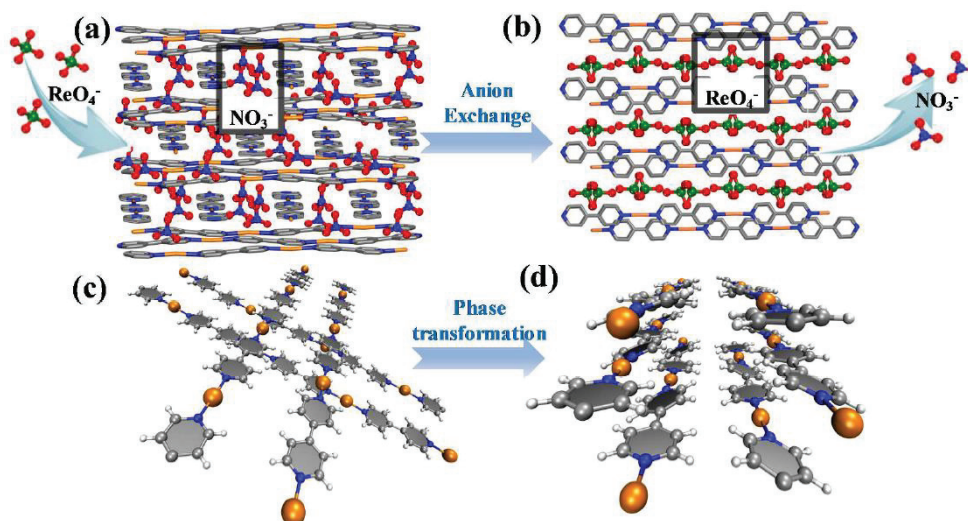
Το τεχνητό θεωρείται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους που υπάρχουν στα πυρηνικά απόβλητα λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής του ($t_{1/2} = 2.13 \times 10^5$ χρόνια) ενώ συναντάται κυρίως στην οξοανιονική του μορφή ως TcO_4^- .¹⁰⁵ Μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους απομάκρυνσης TcO_4^- είναι η ιοντοανταλλαγή και μέχρι στιγμής έχουν αναφερθεί αρκετά υλικά ανταλλαγής ιόντων TcO_4^- όπως οργανικές ρητίνες/πολυμερή αλλά και ανόργανα ροφητικά.¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ Αρκετές φορές οι μελέτες ιοντοανταλλαγής γίνονται με το μη ραδιενεργό ReO_4^- το οποίο είναι το πιο κοντινό ανάλογο του ραδιενεργού TcO_4^- . Ωστόσο, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι οι ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων ενδέχεται να χάσουν την ικανότητά τους όταν εκτεθούν σε υψηλές δόσεις ακτινοβολίας. Από την άλλη πλευρά τα μεταλλοργανικά πολυμερή (MOFs), με κατάλληλες λειτουργικές ομάδες (μεγάλης δεσμευτικής τάσης για τα συγκεκριμένα ιόντα) θα μπορούσαν να θεωρηθούν η νέα γενιά ροφητών TcO_4^- ,^{110,111} διότι συνδυάζουν όχι μόνο τις οργανικές λειτουργίες των άμορφων οργανικών ρητινών (ομάδες με ισχυρή δεσμευτική τάση) αλλά και την πορώδη δομή των ανόργανων υλικών.

Ένα από τα MOFs που έχουν αναφερθεί για την ρόφηση μεταλλικών ιόντων Tc(VII)/Re(VII) και το οποίο παρουσιάζει υψηλή ικανότητα ρόφησης είναι το SBN.¹¹³ Το SBN συντέθηκε υδροθερμικά και η δομή του αποτελείται από μονοδιάστατες αλυσίδες $[Ag(bipy)]^+$ (όπου bipy= 4,4'-διπυριδίνη), οι οποίες στοιβάζονται μαζί κατά μήκος του άξονα b με διασταυρούμενο τρόπο (Σχήμα 1.2.2.1). Κάθε μεταλλικό ιόν Ag^+ συνδέεται με δύο ουδέτερους υποκαταστάτες 4,4'-διπυριδίνης και ο κάθε υποκαταστάτης 4,4'-διπυριδίνης γεφυρώνει δύο ιόντα Ag^+ εντός της αλυσίδας με τον δεσμό Ag-N να είναι 2.163 Å. Τα NO_3^- ανιόντα βρίσκονται στον ελεύθερο χώρο της δομής ως αντισταθμιστικά για την εξισορρόπηση φορτίου. Επίσης, οι κρύσταλλοι SBN είναι σταθεροί σε ένα εύρος pH από 3 έως 10, ενώ σε pH~2 διαλύονται πλήρως.



Σχήμα 1.2.2.1 Κρυσταλλική δομή των φύλλων $[Ag-4,4-bipy]^+$ του SBN a,b και c,d του $[Ag(bipy)]ReO_4$ (SBR) με οπτική από δύο διαφορετικούς άξονες. (Ag: πορτοκαλί, N: μπλε και C: γαλάζιο)¹¹²

Τα πειράματα ρόφησης για το SBN πραγματοποιήθηκαν σε 12 ώρες και έδειξαν εντυπωσιακά αποτελέσματα με μέγιστη απόδοση ρόφησης 714 mg ReO_4^-/g του ροφητικού υλικού.¹¹² Αυτή η τιμή είναι αισθητά υψηλότερη από τα περισσότερα ροφητικά υλικά που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα, συμπεριλαμβανομένων όλων των ανόργανων κατιονικών υλικών και των οργανικών πολυμερών ανταλλαγής ιόντων (ωστόσο μικρότερη από αυτή ενός MOF που παρουσιάζεται στην παρούσα διατριβή).

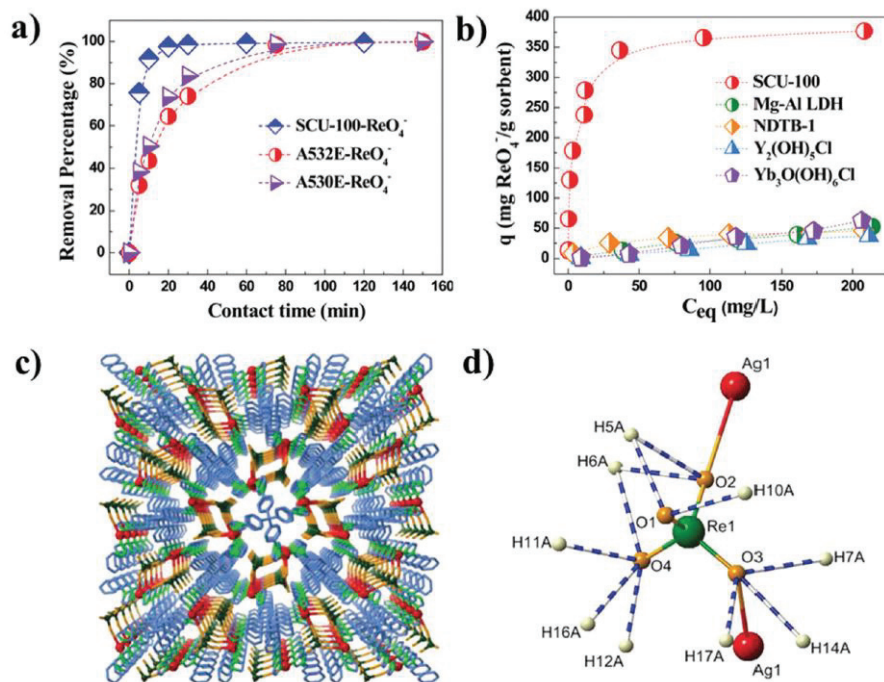


Σχήμα 1.2.2.2 Κρυσταλλικές δομές του SBN (a) και του $[Ag(bipy)]ReO_4$ (SBR). (b) και η απεικόνιση του μηχανισμού μετασχηματισμού (το μαύρο τετράγωνο δείχνει τις περιοχές NO_3^- (a) και ReO_4^- (b) ανιόντων). Και οι τρόποι πακεταρίσματος των αλυσίδων $[Ag(bipy)]^+$ του SBN (c) και SBR (d) στον τρισδιάστατο χώρο.¹¹²

Ένα ιδιαίτερο στοιχείο για την εύρεση του μηχανισμού μετασχηματισμού φάσης είναι η επίλυση της κρυσταλλικής δομής του $[Ag(bipy)]ReO_4$ (SBR). Πολλές φορές η κρυσταλλικότητα των υλικών ανταλλαγής ιόντων καταστρέφεται κατά την διαδικασία ανταλλαγής, ωστόσο στο συγκεκριμένο υλικό η κρυσταλλικότητα του διατηρήθηκε και έτσι επιλύθηκε η δομή του μέσω περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Παρατηρήθηκε ότι η δομή του SBR αποκλίνει σημαντικά από την δομή του αρχικού SBN κάτι το οποίο δικαιολογείται με την αλλαγή στον τρόπο πακεταρίσματος από την διασταυρούμενη διευθέτηση για το SBN σε παράλληλη για το SBR. (Σχήμα 1.2.2.2) Εάν παρατηρηθεί καλύτερα το περιβάλλον των NO_3^- ανιόντων στο SBN και των ReO_4^- ανιόντων στο SBR είναι εμφανές ότι αυτή η αλλαγή στη δομή του πολυμερούς προκαλείται από την ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ανιόντων με τα ReO_4^- ανιόντα.

Το $[Ag_2(tipm)]^{2+}$ (SCU-100), όπου tipm= (τετράκις [4- (1-ιμιδαζολυλ) φαινυλ] - μεθάνιο) είναι ένα 3D κατιονικό MOF με εξαιρετική αντοχή στην ακτινοβολία β και γ, το οποίο αναφέρθηκε για απομάκρυνση ανιόντων ReO_4^- .¹¹³ Το SCU-100 συντέθηκε διαλυτοθερμικά και κρυσταλλώνει στην τετραγωνική ομάδα χώρου $P4_2/nbc$. Αποτελείται από ένα τρισδιάστατο κατιονικό δίκτυο με νιτρικά ανιόντα ως αντισταθμιστικά ανιόντα φορτίου στους πόρους. Κάθε άτομο Ag εντάσσεται με δύο υποκαταστάτες tipm με μέσο μήκος δεσμού Ag–N 2.094 Å και η γωνία N–Ag–N που σχηματίζεται είναι 175.7°, με

σχεδόν γραμμική ένταξη του αργύρου, ενώ ο κάθε υποκαταστάτης tripm συνδέεται με τέσσερα άτομα Ag για την κατασκευή του 3D κατιονικού πολυμερούς. Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 1.2.2.3α το SCU-100 παρουσίασε ταχύτερη κινητική ρόφησης ReO_4^- από τις εμπορικές ρητίνες A532E και A530E λόγω των 1D καναλιών που διαθέτει το υλικό, τα οποία διευκολύνουν την διάχυση των ανιόντων ReO_4^- . Η μέγιστη απόδοση του ήταν 541 mg/g, υψηλότερη από αυτές των Mg-Al LDH, NDTB-1, $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ και $\text{Yb}_3\text{O}(\text{OH})_6\text{Cl}$ (Σχήμα 1.2.2.3β) με τον συντελεστή κατανομής K_d να είναι 1.9×10^5 mL/g.



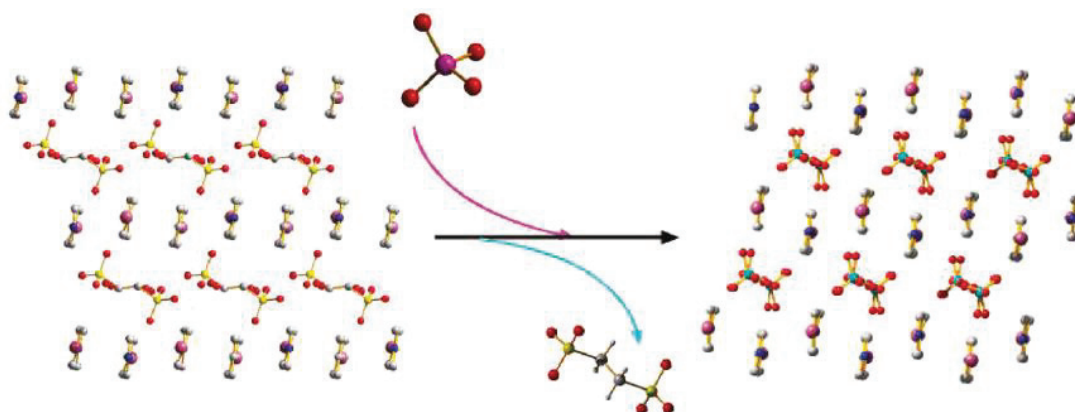
Σχήμα 1.2.2.3 (α) Σύγκριση της κινητικής ρόφησης του ReO_4^- του SCU-100 με τα εμπορικά A532E και A530E. (β) Ισόθερμες ρόφησης του ReO_4^- από κατιονικό SCU-100 σε σύγκριση με τα υλικά Mg-Al LDH, NDTB-1, $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ και $\text{Yb}_3\text{O}(\text{OH})_6\text{Cl}$. (γ) Απεικόνιση της δομής του SCU-100-Re κατά μήκος του άξονα c. (δ) Απεικόνιση των δεσμών υδρογόνου στο SCU-100-Re (Ag: κόκκινο, N: πράσινο, C: γαλάζιο και Re: πράσινο).¹¹³

Μετά την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του SCU-100-Re, διαπιστώθηκε ότι τα ροφημένα ανιόντα ReO_4^- παγιδεύτηκαν στους κενούς χώρους των 1D καναλιών στο SCU-100 (Σχήμα 1.2.2.3c). Κάθε ανιόν ReO_4^- εντάσσεται με δύο κατιόντα Ag^+ σχηματίζοντας δεσμούς Ag-O-Re (Σχήμα 1.2.2.3d). Τα σχετικά μαλακά μεταλλικά κέντρα Ag^+ προσδέθηκαν κατά προτίμηση με τα σχετικά μαλακά ανιόντα, με χαμηλότερες πυκνότητες φορτίου, γεγονός που οδήγησε στην εξαιρετική εκλεκτικότητα του SCU-100 για ανιόντα ReO_4^- έναντι των SO_4^{2-} και PO_4^{3-} ανιόντων.¹¹³ Ένα από τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει το SCU-100 είναι ότι οι

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

μεγάλοι κρύσταλλοι του μετατρέπονται σε μικροκρυσταλλικά υλικά μετά την ανταλλαγή των ανιόντων. Επιπλέον περιέχει το υψηλού κόστους Ag^+ και η διαδικασία παρασκευής του είναι περίπλοκη. Έτσι υπάρχει η ανάγκη να παρασκευαστεί το SCU-100 σε μεγαλύτερη κλίμακα, με χαμηλότερο κόστος, με μία απλή μέθοδο για πρακτικές εφαρμογές.

Άλλο ένα υλικό το οποίο έχει αναφερθεί για την ρόφηση μεταλλικών ιόντων με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σύγκριση με τα παραδείγματα άλλων αναφερθέντων κατιονικών MOF που έχουν δοκιμαστεί για απομάκρυνση $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$ είναι το SLUG-21. Στο SLUG-21, αναφερθήκαμε και παραπάνω καθώς ήταν το πρώτο μεταλλοργανικό υλικό που μελετήθηκε για την ανταλλαγή Cr(VI) , είναι μία 1-D ένωση $[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bipy})_2](\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (SLUG-21), που συντέθηκε υδροθερμικά σε θερμοκρασία δωματίου.¹¹⁴ Η κρυσταλλική δομή του SLUG-21 (Σχήμα 1.2.2.4) αποτελείται από ένα κατιονικό στρώμα π-π πακεταρισμένων αλυσίδων Ag-bipy, όπου το φορτίο εξισορροπείται από τα ενδιάμεσα 1,2-αιθανοδισουλφονικού (EDS) ανιόντα.



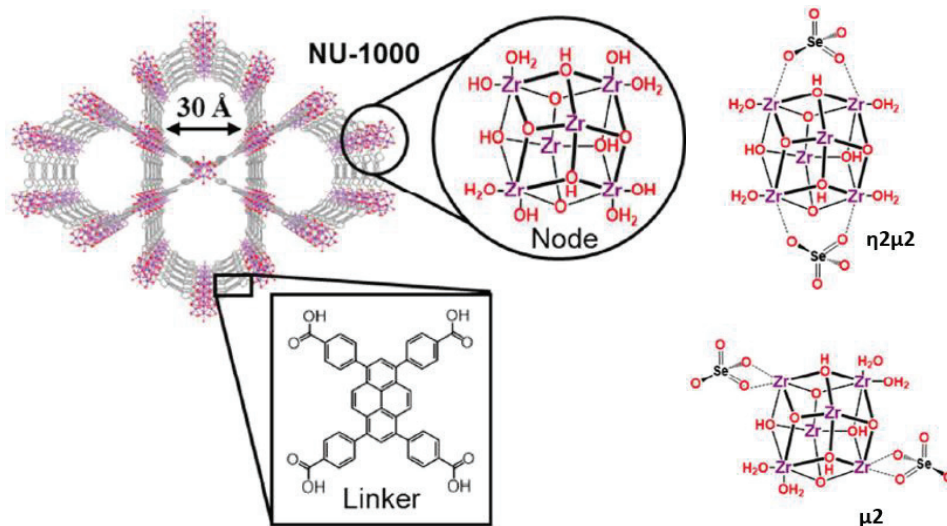
Σχήμα 1.2.2.4 (Αριστερά) Απεικόνιση της δομής του SLUG-21 κατά μήκος του [10-1]. (Δεξιά) Απεικόνιση της δομής του SLUG-21 μετά την ιοντοανταλλαγή κατά μήκος του [01-1], τα άτομα Υδρογόνου παραλείπονται. Απεικόνιση της ιοντοανταλλαγής μέσω της παγίδευσης οξοανιόντων και την απώλεια των EDS ανιόντων (Ag: μωβ, C: γκρι, S: κίτρινο, O: κόκκινο, N: μπλε και Cl: πράσινο).¹¹⁴

Τα ανιόντα αιθανο-δισουλφονικού μπορούν να ανταλλάσσονται με μία ποικιλία ανιόντων, συμπεριλαμβανομένων και των ReO_4^- . Η ικανότητα ρόφησης ReO_4^- ανιόντων του SLUG-21 βρέθηκε 602 mg/g .¹¹⁴ Η ισορροπία ανταλλαγής των ιόντων με το SLUG-21 επιτεύχθηκε μέσα σε 48 ώρες, ενώ ανταγωνιστικά πειράματα ανταλλαγής ιόντων έδειξαν ότι το SLUG-21 είναι εκλεκτικό για ReO_4^- έναντι NO_3^- και CO_3^{2-} ανιόντων ακόμα και σε μεγάλη περίσσεια (100 φορές).

Η υψηλή εκλεκτικότητα και ικανότητα ρόφησης οφείλεται σε ένα μετασχηματισμό της δομής κατά την πρόσληψη του οξομεταλλικού ανιόντος. Έτσι με τον σχηματισμό μιας νέας κρυσταλλικής δομής μετά την ιοντοανταλλαγή, τα ανιόντα παγιδεύονται μόνιμα.

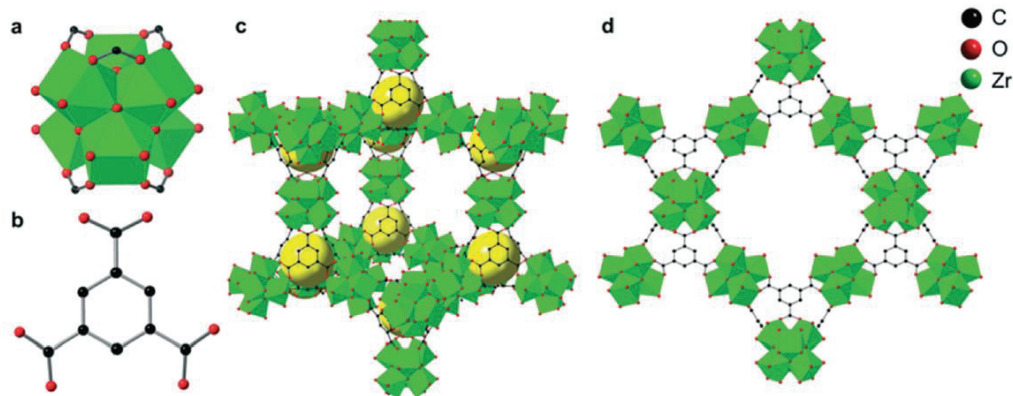
1.2.3 MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής τοξικών ιόντων Se (SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} & SeCN^-)

Τα οξοανιόντα σεληνίου υπάρχουν κατά κύριο λόγο ως Se(IV) (με τη μορφή HSeO_3^- σε $\text{pH} < 7$, SeO_3^{2-} σε $\text{pH} > 9$) και Se(VI) (με τη μορφή SeO_4^{2-} σε $\text{pH} > 2$) στο νερό. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις σεληνίου είναι πολύ σημαντικές για την υγεία του ανθρώπου (< 40 μg ημερησίως) και η διαφορά μεταξύ της διατροφικής ανεπάρκειας και της τοξικότητας (> 400 μg ημερησίως) είναι μικρή.^{115,116} Η μέγιστη περιεκτικότητα σε σελήνιο στο πόσιμο νερό καθορίζεται από την U.S. EPA στα 50 ppb, ενώ στην Ευρωπαϊκή Ένωση το αντίστοιχο όριο είναι μόλις 10 ppb. Κάποια από τα υλικά που έχουν αναφερθεί ως δυνητικοί ροφητές ανιόντων Se(IV) και Se(VI) είναι αργιλοπυριτικά υλικά,^{117,118} οξειδία μετάλλων,¹¹⁹⁻¹²¹ LDHs,¹²² λειτουργικά υλικά πυριτίας,^{123,124} ιοντοανταλλακτικές ρητίνες¹²⁵ και υλικά με βάση το οξείδιο γραφενίου.¹²⁶ Μια σειρά από μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για ρόφηση ιόντων σεληνίου με MOFs.



Σχήμα 1.2.3.1 (Αριστερά) Η κρυσταλλική δομή του NU-1000 με το εξαγωνικό μέγεθος πόρου, τον τετρατοπικό υποκαταστάτη και τη δομή των 8-συνδεδεμένων κόμβων Zr_6 . (Δεξιά) Πιθανοί τρόποι δέσμευσης των ανιόντων SeO_3^{2-} και SeO_4^{2-} στον κόμβο του NU-1000.¹²⁷

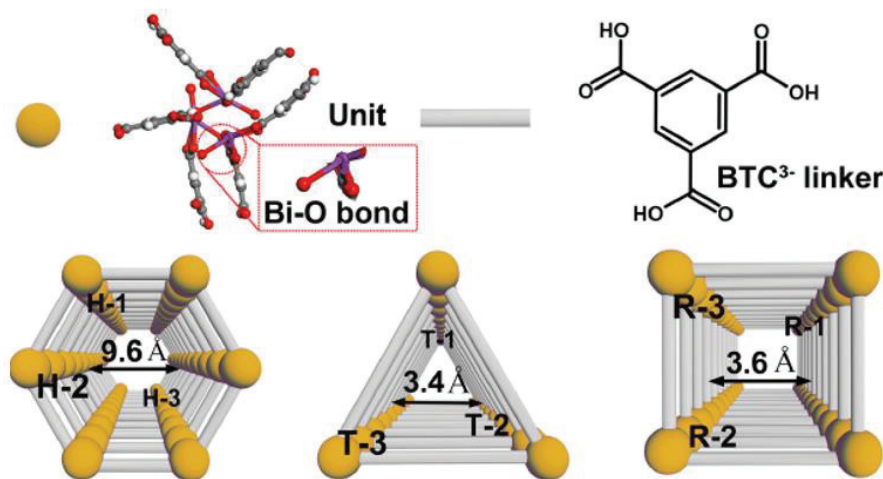
Ένα από τα MOFs Zr^{4+} που μελετήθηκαν για ρόφηση $Se(IV)$ και $Se(VI)$ από υδατικά διαλύματα είναι το NU-1000.¹²⁷ Το NU-1000 $\{[Zr_6(\mu_3-OH)_8(OH)_8(TBAPy)_2]\}$, όπου $TBAPy = 1,3,6,8$ -τετρακίς(π-βενζοϊκό οξύ) πυρένιο} είναι ένα 3-D MOF που συντίθεται διαλυτοθερμικά. Η δομή του NU-1000 βασίζεται σε οκτώ συνδεδεμένους κόμβους Zr_6 που γεφυρώνονται από τον $TBAPy^{4+}$. Το MOF NU-1000 εμφανίζει κάποιες από τις υψηλότερες αποδόσεις ρόφησης (102 και 62 mg/g για SeO_3^{2-} και SeO_4^{2-} , αντίστοιχα) και μπορεί να ροφήσει έως και δύο SeO_3^{2-} ή SeO_4^{2-} ανιόντα ανά ομάδα Zr_6 . Οι μελέτες κινητικής ρόφησης έδειξαν ότι το NU-1000 ήταν ικανό να απομακρύνει το 88% των SeO_4^{2-} και το 90% των ιόντων SeO_3^{2-} από ένα διάλυμα 100 ppm Se εντός 3 ωρών. Επίσης σημαντικό είναι ότι το NU-1000 απομάκρυνε το 98% του $Se(IV/VI)$ από διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης Se (~1 ppm) σε λιγότερο από 5 λεπτά. Η υψηλή ικανότητα ρόφησης μπορεί να αποδοθεί στην αφθονία των τερματικών μορίων νερού και των υδροξυλομάδων στους κόμβους Zr_6 (Σχήμα 1.2.3.1), οι οποίοι μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν από τα ανιόντα SeO_3^{2-} και SeO_4^{2-} .



Σχήμα 1.2.3.2 Το MOF-808 αποτελείται από (a) κόμβους Zr_6 και (b) υποκαταστάτες τριμεσικού οξέος, (c) οι μεγάλοι πόροι του που απεικονίζονται με κίτρινες σφαίρες και (d) η τοπολογία sp1 της δομής του MOF-808.¹²⁸

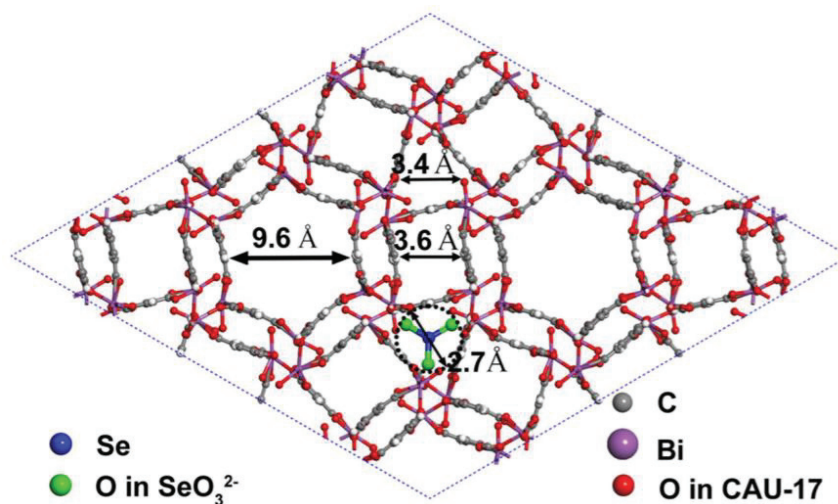
Άλλο ένα MOF Zr^{4+} που έχει μελετηθεί ως προς την ρόφηση $Se(IV)$ και $Se(VI)$ από υδατικά διαλύματα είναι το MOF-808.¹²⁸ Το MOF αυτό αποτελείται από 6-συνδεδεμένους κόμβους Zr_6 και υποκαταστάτη το τριμεσικό οξύ ενώ έχει μικρότερο μέγεθος πόρου στα ~17 Å, σε σύγκριση με το NU-1000 (Σχήμα 1.2.3.2). Παρόλα αυτά, η μέγιστη απόδοση ρόφησης του βρέθηκε εξαιρετικά υψηλή στα 133 mg/g για ανιόντα SeO_3^{2-} και στα 118 mg/g για SeO_4^{2-} . Επιπλέον, η διάχυση των ιόντων διευκολύνεται από το μέγεθος πόρου του MOF-808 και ο κορεσμός επέρχεται σε λιγότερο από 5 λεπτά.

Άλλο ένα MOF το οποίο μελετήθηκε για την αποτελεσματικότητα του στην απομάκρυνση ανιόντων SeO_3^{2-} και SeO_4^{2-} από το νερό ήταν το $[\text{Bi}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]$ (CAU-17).¹²⁹ Πρόκειται για ένα Bi-MOF, το οποίο συντέθηκε διαλυτοθερμικά. Το CAU-17 διαθέτει περίπλοκη 3D κρυσταλλική δομή με ασύμμετρες δομικές μονάδες, οι οποίες αποτελούνται από εννέα Bi^{3+} , εννέα υποκαταστάτες BTC^{3-} και εννέα ενταγμένα μόρια νερού⁷⁹, όπου κάθε Bi^{3+} μοιράζεται τέσσερα άτομα οξυγόνου με δύο γειτονικά Bi^{3+} . Ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης των υποκαταστατών BTC^{3-} μπορούν να δημιουργηθούν τρία διαφορετικά κανάλια, εξαγωνικά H, ορθογώνια R και τριγωνικά κανάλια T (Σχήμα 1.2.3.3). Τα ανιόντα Se(IV) (με μέγεθος 2.7 Å) έχουν πρόσβαση και στα τρία κανάλια που δημιουργούνται εφόσον οι διάμετροι τους είναι 9.6 Å για το εξαγωνικό, 3.6 Å για το ορθογώνιο και 3.4 Å για το τριγωνικό (Σχήμα 1.2.3.4).

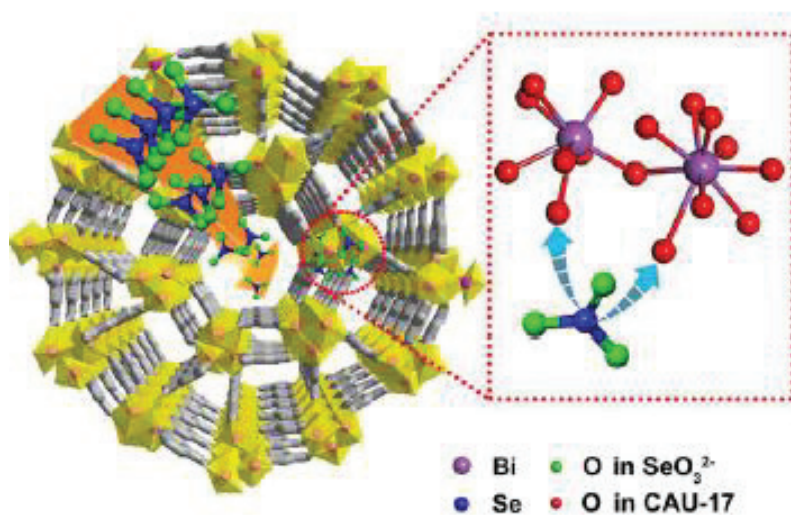


Σχήμα 1.2.3.3 Η δομή του CAU-17 με τα τρία είδη καναλιών (H για τα εξαγωνικά, T για τα τριγωνικά και R για τα ορθογώνια κανάλια).¹²⁹

Το συγκεκριμένο MOF παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση ανιόντων Se(IV) από το νερό. Η μέγιστη ικανότητα ρόφησης του βρέθηκε να είναι 255.3 mg/g με γρήγορη κινητική και είναι ιδιαίτερα εκλεκτικό έναντι υψηλών συγκεντρώσεων ανταγωνιστικών ιόντων. Αυτή η ιδιαίτερα αποτελεσματική ρόφηση του CAU-17 για τα ανιόντα Se(IV) αποδίδεται στα ενεργά κέντρα των εννέα μεταλλικών κέντρων Bi^{3+} , όπου οι δεσμοί O-Bi-O διασπώνται και σχηματίζουν δεσμούς Bi-O-Se (Σχήμα 1.2.3.5). Αυτά τα χαρακτηριστικά του, είναι που κάνουν το CAU-17 ένα από τα πιο αποτελεσματικά ροφητικά υλικά ανιόντων Se(IV) που έχουν αναφερθεί.



Σχήμα 1.2.3.4 Διάγραμμα όπου γίνεται αντιπαροβολή του μεγέθους του SeO_3^{2-} σε σύγκριση με τα κανάλια του CAU-17.¹²⁹



Σχήμα 1.2.3.5 Απεικόνιση του τρόπου ρόφησης Se(IV) από τα μεταλλικά κέντρα του CAU-17.¹²⁹

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονίσουμε ότι δεν υπάρχουν αναφορές για την ρόφηση SeCN^- ανιόντων από τα MOFs και στην παρούσα εργασία είναι η πρώτη φορά που θα αναφερθούν δεδομένα ρόφησης SeCN^- για κάποιο MOF.

1.3 Υδρόφοβα Μεταλλοργανικά Πολυμερή

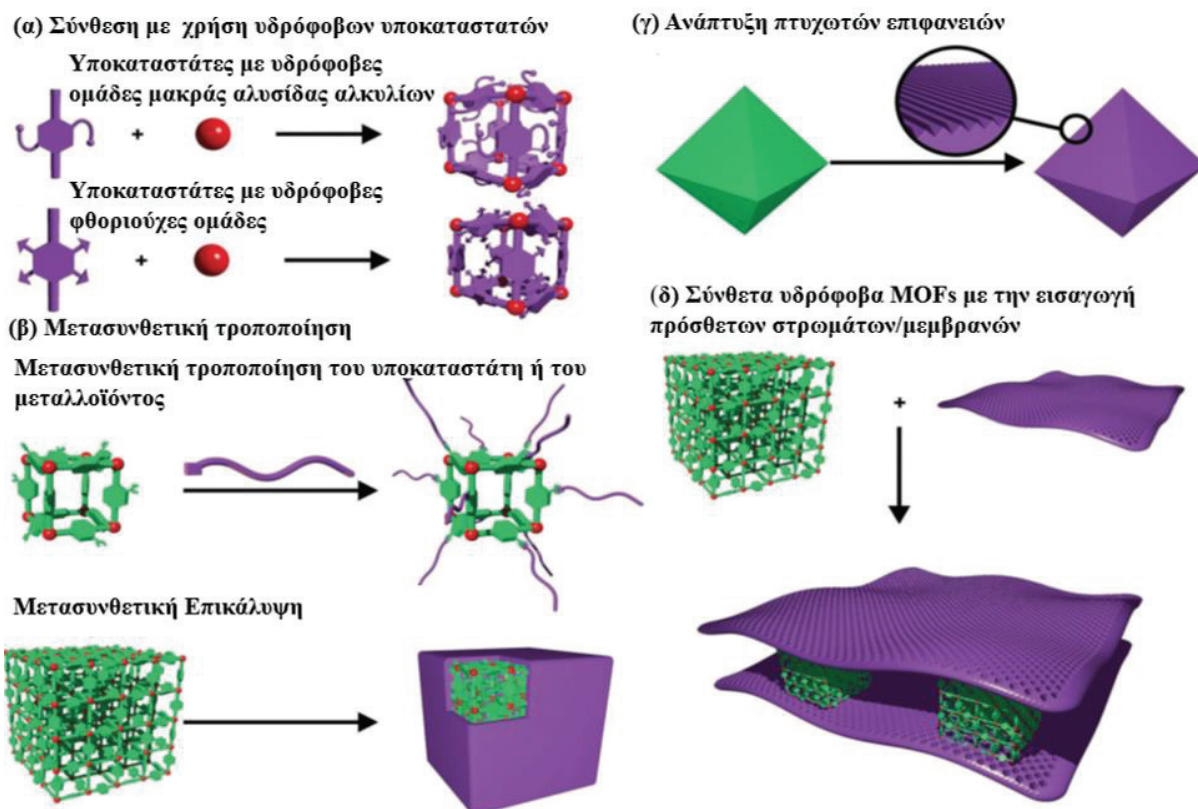
Όπως είδαμε παραπάνω, τα MOFs είναι ελκυστικά υλικά για μελλοντικές εφαρμογές σε πολλά πεδία όπως η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων, στην ανίχνευση και ρόφηση μορίων ή ιόντων κ.α.¹³⁰⁻¹⁴⁴ Ωστόσο, τα μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά των MOFs, ακόμα και ορισμένων με τις καλύτερες επιδόσεις υποβαθμίζονται εύκολα λόγω της υψηλής ευαισθησίας που παρουσιάζουν στην υγρασία, περιορίζοντας έτσι τις πρακτικές τους εφαρμογές.¹⁴⁵⁻¹⁴⁸

Συνεπώς, υπάρχει μια συνεχής έρευνα-αναζήτηση για εξαιρετικά υδρόφοβα, πορώδη, και ροφητικά υλικά με την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές μεγάλης κλίμακας στη βιομηχανία, όπως στον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων, στην αποθήκευση και τον διαχωρισμό υδρογονανθράκων ή και τον καθαρισμό νερού από αυτούς.¹⁴⁹⁻¹⁵³ Η έρευνα που διεξάγεται για την δημιουργία υπερυδρόφοβων επιφανειών, στρέφεται κυρίως στην υδρόφοβη τροποποίηση των επιφανειών και τη δημιουργία τραχύτητας στις επιφάνειες σε κλίμακα μικρομέτρων ή τη νανομέτρων. Υδρόφοβες επιφάνειες ορίζονται ως οι επιφάνειες με γωνία επαφής μεγαλύτερη από 90° σε σχέση με το νερό. Στα υπερυδρόφοβα υλικά, οι σταγόνες νερού έχουν γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 150°, ενώ παρουσιάζουν πολύ χαμηλή προσκόλληση επειδή οι σταγόνες ουσιαστικά κάθονται σε ένα στρώμα αέρα. Ουσιαστικά η επιφανειακή ενέργεια και η τραχύτητα είναι αυτές που καθορίζουν την διαβρεξιμότητα των υδρόφοβων επιφανειών. Γενικά, οι χαμηλές επιφανειακές ενέργειες και η υψηλότερη τραχύτητα συνδέονται με μεγαλύτερες γωνίες επαφής, χαμηλότερη γωνία υστέρησης και ισχυρή υπερ-υδροφοβικότητα. Οι αλκυλιωμένες και οι φθοριωμένες ενώσεις χρησιμοποιούνται συνήθως ως υδρόφοβοι τροποποιητές για την παρασκευή επιφανειών με γωνίες διαβρεξιμότητας > 90°, ¹⁴⁹⁻¹⁵⁸ λόγω των πολύ χαμηλών επιφανειακών ενεργειών που παρουσιάζουν (10-20 mN m⁻¹). Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για τη σύνθεση υδρόφοβων MOFs είτε σε ένα στάδιο σύνθεσης είτε μετασυνθετικά.¹⁵⁸⁻¹⁸⁰

1.3.1 Μέθοδοι Σύνθεσης Υδρόφοβων MOFs

Σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί για την σύνθεση υδρόφοβων μεταλλο-οργανικών πολυμερών και σύνθετων υλικών, με αποτέλεσμα την εύρεση στρατηγικών για τη σύνθεση τους. Η πρώτη προσέγγιση περιλαμβάνει τη χρήση

υποκαταστατών με υδρόφοβες φθοριούχες ομάδες ή ομάδες μακράς αλυσίδας αλκυλίων, για να μεταβάλλουν τις επιφανειακές ιδιότητες του MOF (Σχήμα 1.3.1α).^{181,182} Αυτή η στρατηγική διασφαλίζει σταθερότητα στο νερό, δημιουργώντας μία υδρόφοβη εξωτερική επιφάνεια που αναστέλλει τη διάχυση μορίων του νερού στους πόρους του MOF. Η δεύτερη προσέγγιση αφορά τις λεγόμενες μετασυνθετικές στρατηγικές, όπου υδρόφοβες ομάδες ενσωματώνονται στα ήδη προσχηματισμένα MOFs (Σχήμα 1.3.1β).^{162,175}



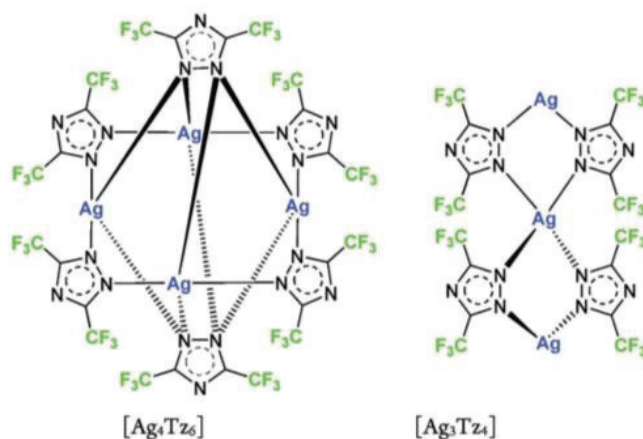
Σχήμα. 1.3.1 Στρατηγικές σύνθεσης υδρόφοβων MOFs και σύνθετων υλικών (α) Σύνθεση με χρήση υδρόφοβων υποκαταστατών, (β) Μετασυνθετική τροποποίηση, (γ) Ανάπτυξη πτυχωτών επιφανειών και (δ) Σύνθετα υδρόφοβα MOFs με την εισαγωγή πρόσθετων στρωμάτων/μεμβρανών.¹⁸³

Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι και οι δύο στρατηγικές σύνθεσης οδηγούν στην επιτυχή σύνθεση υδρόφοβων MOFs και οι δύο παρουσιάζουν ένα μειονέκτημα. Το μειονέκτημα αυτό είναι ότι φράζουν ουσιαστικά τους πόρους από το νερό και καθιστούν με αυτό τον τρόπο τους πόρους των MOFs απρόσιτους σε μεγάλο βαθμό. Αυτό οφείλεται στον μεγάλο όγκο των ομάδων που συνδέονται με τον υποκαταστάτη ή την εξωτερική επιφάνεια. Μια εναλλακτική προσέγγιση που δημιουργεί εξαιρετικά υδρόφοβες εξωτερικές επιφάνειες και

ταυτόχρονα διατηρεί το εσωτερικό πορώδες είναι η δημιουργία υψηλής τραχύτητας επιφανειών σε κλίμακα νάνο και μικρο (Σχήμα 1.3.1γ).^{164,172,184} Αν και αυτή η προσέγγιση είναι εύκολη και εφαρμόσιμη σε πολλά MOFs, αποδείχθηκε αποτελεσματική κυρίως σε μικροπορώδη υλικά, ενώ για μεσοπορώδη υλικά οι αναφορές επιτυχημένης εφαρμογής είναι λιγοστές. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος σύνθεσης μεσοπορωδών MOFs περιλαμβάνει τη χρήση μεγάλων οργανικών υποκαταστατών, αλλά αυτού τους είδους τα μεταλλοργανικά πολυμερή πάσχουν συχνά από χαμηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα καθώς και από αυτό-κατακερματισμό.^{165,170,175,185-189} Οι στρατηγικές σύνθεσης υδρόφοβων MOFs και σύνθετων υλικών παρουσιάζεται παρακάτω αναλυτικά.

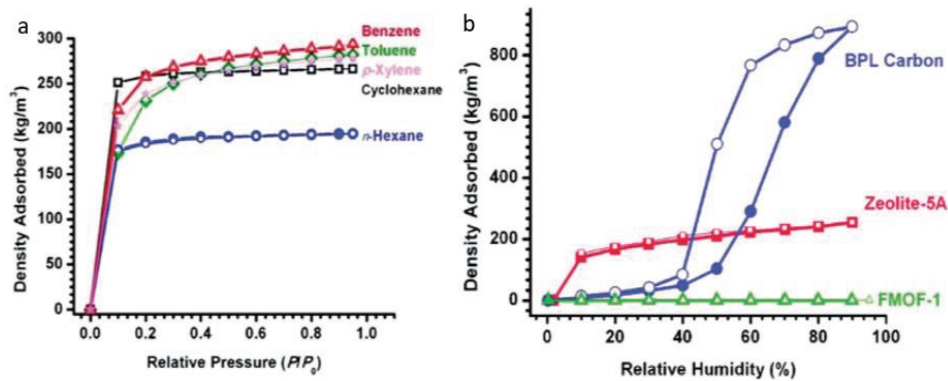
1.3.1.1 Υδρόφοβα Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή βασισμένα σε Υδρόφοβους Υποκαταστάτες

Με βάση την αρχή ισοπλεγματικής σύνθεσης¹⁹⁰ γνωρίζουμε ότι πολυμερή με ταυτόσημες τοπολογίες, αλλά διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, μπορούν να συντεθούν χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους υποκαταστάτες. Έτσι υπάρχει μια πληθώρα διαφορετικών υποκαταστατών που έχουν παρασκευαστεί και χρησιμοποιηθεί για την *de novo* σύνθεση MOFs με καθορισμένες ιδιότητες. Μεταξύ άλλων, η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή θέσεων ή μεταλλο-χηλικών ομάδων για κατάλυση, για να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες προσρόφησης αερίων κλπ.^{191,192} Ωστόσο, η προσθήκη υπερβολικά ογκωδών ομάδων συχνά μεταβάλλει την τοπολογία του μεταλλοργανικού πολυμερούς. Έχουν γίνει κάποιες προσπάθειες για την δημιουργία υδροφοβικότητας με ενσωμάτωση υποκαταστατών που είναι υπερφθοριωμένα, έχουν φθοριωμένες ή αλκυλομάδες ως πλευρικές αλυσίδες ή απλά αυξάνουν την επιφανειακή αλάκωση και την ενέργεια. Η παρασκευή υποκαταστατών με αλυσίδες αλκυλίων και η χρήση φθοριωμένων υποκαταστατών για την σύνθεση MOFs έχουν διερευνηθεί από διάφορες ομάδες.¹⁸³



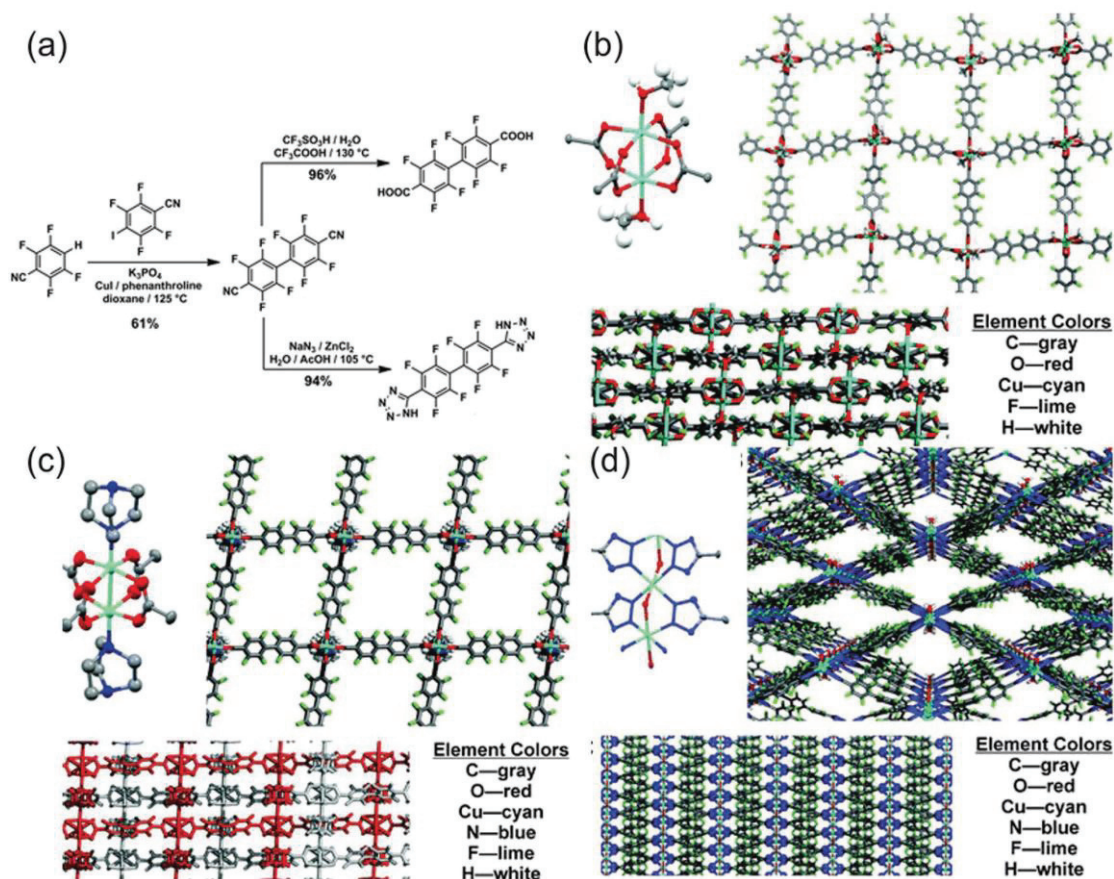
Σχήμα.1.3.1.1α Δομικές μονάδες των φθοριούχων MOFs: FMOF-1 (Ag_4Tz_6) και FMOF-2 (Ag_3Tz_4).

Ένα παράδειγμα υπερυδρόφοβου φθοριούχου μεταλλοργανικού πολυμερούς είναι το FMOF-1 (Ag_4Tz_6). Αυτό το πολυμερές, βασίζεται στους 3,5-δισ(τριφθορομέθυλ)-1,2,3-τριαζόλιο (Tz) οργανικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι περιέχουν εύκαμπτες ομάδες CF_3 (Σχήμα 1.3.1.1α). Επίσης, αναφέρθηκε και άλλο ένα υπερυδρόφοβο φθοριούχο μεταλλοργανικό πολυμερές, το FMOF-2 (Ag_3Tz_4).^{175,193} Η υδροφοβικότητα του FMOF-1 προσδιορίστηκε με ρόφηση νερού και σύγκριση με πορώδη υλικά όπως ο ζεόλιθος 5A και ο άνθρακας BPL (Σχήμα 1.3.1.1β α). Σε αντίθεση με τον ζεόλιθο 5A (που παρουσίασε σημαντική απορρόφηση νερού σε πολύ χαμηλή τιμή $P/P_0 < 0.1$) και τον άνθρακα BPL (με μικρή πρόσληψη μέχρι $P/P_0 = 0.4$ και σημαντική πρόσληψη σε $P/P_0 = 0.8$ με χαρακτηριστικό τύπο V βρόχο υστέρησης), το FMOF-1 παρουσίασε αμελητέα πρόσληψη νερού, ακόμη και σε πίεση κορεσμού. Παρά το γεγονός ότι τα μεγάλα κανάλια ($1.2 \text{ nm} \times 0.8 \text{ nm}$) του FMOF-1 δεν είναι προσβάσιμα στο νερό, το FMOF-1 προσροφά σημαντικές ποσότητες των υδρόφοβων υδρογονανθράκων όπως το βενζόλιο, το κυκλοεξάνιο, το εξάνιο, το τολουόλιο και το ξυλένιο (Σχήμα 1.3.1.1β b). Επίσης, το FMOF-1 διατηρεί την κρυσταλλικότητα του ακόμη και μετά από διαβροχή του σε νερό για αρκετές ημέρες, επιβεβαιώνοντας τη δομική του σταθερότητα.



Σχήμα 1.3.1.1β (a) Ρόφηση οργανικών διαλυτών (βενζόλιο, κυκλοεξάνιο, εξάνιο, τολουόλιο και ξυλένιο) του FMOF-1. (b) Ισόθερμες ρόφησης ύδατος των BPL άνθρακα, ζεόλιθου 5A και του FMOF-1.¹⁷⁵

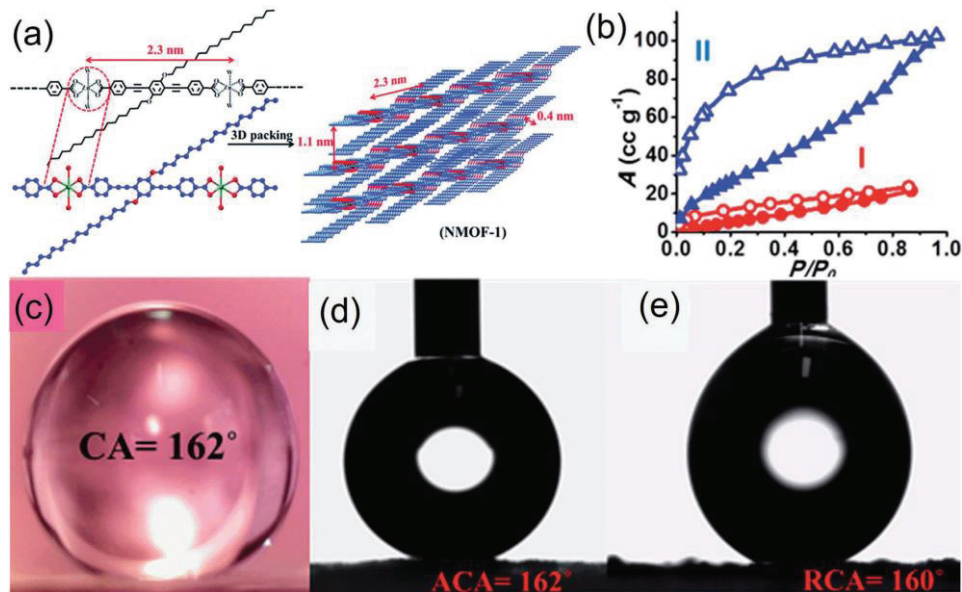
Τρία νέα υδρόφοβα MOFs Cu^{2+} αναφέρθηκαν με ενσωματωμένους φθοριωμένους υποκαταστάτες όπως οι H_2OFBPDC (2,2', 3,3', 5,5', 6,6'-οκταφθοροδιφαινυλ-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ) και H_2PFBPTZ (5,5'- (υπερφθοροδιφαινυλ-4,4'-διϋλ)δισ(1H-τετραζόλη)) (Σχήμα 1.3.1.1γ).^{181,194} Τα δύο πολυμερή με τον υποκαταστάτη H_2OPBPDC ήταν το MOFF-1 ($\text{Cu}_2(\text{OFBPDC})_2(\text{MeOH})_2$) και το MOFF-2 ($\text{Cu}_2(\text{OFBPDC})_2(\text{DABCO})$), όπου DABCO= διαζαδικυκλο[2.2.2]-οκτάνιο. Οι δομές αυτών των μεταλλοργανικών πολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.3.1.1γ α. Τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλων (XRD) αποκάλυψαν τον σχηματισμό 2D τετραγωνικών πλεγμάτων $\text{Cu}_2(\text{OFBPDC})_2$. Τα στρώματα ευθυγραμμίζονται με κλιμακωτό τρόπο, όπως συμβαίνει επίσης και στο μη φθοριωμένο υλικό MOF-118 (Εικόνα 1.3.1.1γ β).¹⁹⁵ Το MOFF-2 διαθέτει παρόμοια στρώματα $\text{Cu}_2(\text{OFBPDC})_2$ που διασυνδέονται από τους πυλώνες DABCO, δημιουργώντας ένα 3D πλέγμα (Σχήμα 1.3.1.1γ γ). Το MOFF-1 έχει γωνίες επαφής για το νερό από 0° έως $108^\circ \pm 2^\circ$ πριν και μετά την αφαίρεση του διαλύτη, αντίστοιχα. Το MOFF-2 κρυσταλλώνει χωρίς διαλύτη στους πόρους και έχει γωνία επαφής για το νερό $151^\circ \pm 1^\circ$. Τέλος, το MOFF-3 έχει παρόμοιες γωνίες επαφής μεταξύ $134^\circ \pm 1^\circ$ και $135^\circ \pm 2^\circ$ πριν και μετά την αφαίρεση του διαλύτη, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.3.1.1γ (a) Σύνθεση υποκαταστατών 3 και 4. Απεικόνιση των δευτεροταγών δομικών μονάδων και των κρυσταλλικών δομών των (b) MOFF-1 ($\text{Cu}_2(\text{OFBPDC})(\text{MeOH})$), (c) MOFF-2 ($\text{Cu}_2(\text{OFBPDC})_2(\text{DABCO})$) και (d) MOFF-3 ($\text{Cu}_2(\text{PFBPTZ})(\text{H}_2\text{O})$).¹⁸¹

Ένα παράδειγμα υπερυδρόφοβου πολυμερούς με υποκαταστάτη μακράς αλυσίδας αλκυλίων είναι το $\text{Zn}(\text{OPE-C}_{18})(\text{H}_2\text{O})_2$ (NMOF-1). Το NMOF-1 συντέθηκε χρησιμοποιώντας οκταδέκυλ-οργανικό υποκαταστάτη, το ολιγο(ρ-φαινυλενοαιθυλενο)δικαρβοξυλικό (OPE-C_{18}^{2-}) και Zn^{2+} . (Σχήμα 1.3.1.1δ a)¹⁸²

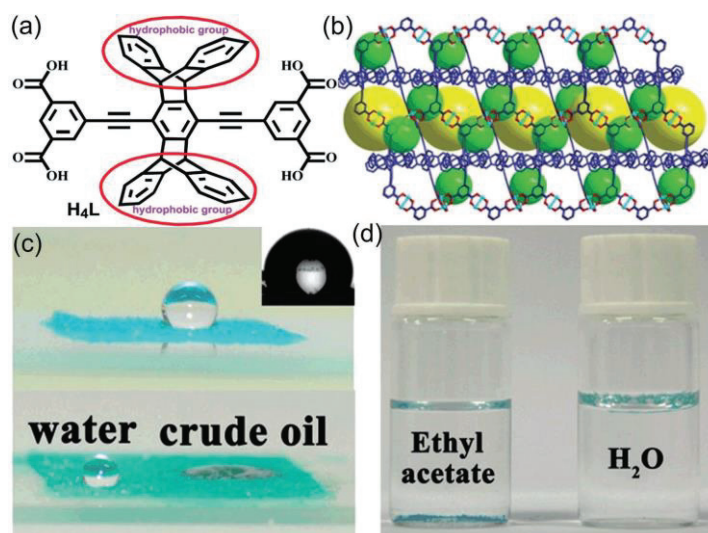
Χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, οι συγγραφείς έδειξαν ότι αυτό το υλικό σχηματίζει 3D υπερμοριακά πολυμερή μέσω αλληλεπιδράσεων van der Waals μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων αλκυλίου C_{18} . Για να διερευνηθεί η υδρόφοβη συμπεριφορά του NMOF-1, πραγματοποιήθηκαν ισόθερμες προσρόφησης βενζολίου και νερού σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 1.3.1.1δ b). Αξίζει να σημειωθεί ότι το NMOF-1 έχει γωνία επαφής 162° , που υποδεικνύει υπερ-υδροφοβικότητα. Αυτό φαίνεται και από τις μετρήσεις της προϊούσας (advancing) και οπισθοχωρούσας (receding) γωνιών επαφής (Σχήμα 1.3.1.1δ c-e).



Σχήμα 1.3.1.1δ (a) Η δομή του NMOF-1 που βασίζεται σε Zn^{2+} και $OPE-C_{18}^{2-}$, (b) Ισόθερμες προσρόφησης ατμών διαλυτών του NMOF-1 για νερό (κόκκινοι κύκλοι) και βενζόλιο (μπλε τρίγωνα) που μετρήθηκαν στους 298 K. (c) Το υλικό επιστρώθηκε πάνω σε γυάλινα υποστρώματα και η γωνία επαφής για το νερό βρέθηκε 160-162° (d) προϊούσα γωνία επαφής νερού και (e) οπισθοχωρούσα γωνία επαφής νερού για το NMOF-1.¹⁸²

Άλλο ένα υπερυδρόφοβο MOF είναι το UPC-21 ($[Cu_3(PEIP)_{1.5}(H_2O)_3]$), το οποίο συντέθηκε με τον 4,4'-(πεντυπτιδενο- 6,13-διυλ-δισ- (αιθυνο-2,1-διυλ)-ισοφθαλικό οξύ (H_4PEPI) υποκαταστάτη και νιτρικό χαλκό υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες. (Σχήμα 1.3.1.1ε a)¹⁹⁶ Η δομή του πολυμερούς αποτελείται από 6 $PEIP^{4-}$ υποκαταστάτες που συνδέονται με 12 δευτεροταγείς μονάδες Cu_2 , δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο ένα σωληνοειδές κλωβό $Cu_{24}(PEIP)_6$, όπου τοποθετούνται 6 SBUs στο ισημερινό επίπεδο και 3 Cu_2 στις πάνω και κάτω κορυφές του τριγώνου. (Σχήμα 1.3.1.1ε b). Πολλοί από τους βενζολικούς δακτυλίους του $PEIP^{4-}$ τοποθετούνται στον κλωβό δημιουργώντας μια υδρόφοβη κοιλότητα. Οι κλωβοί όπως είναι συνδεδεμένοι δημιουργούν ένα 3D πορώδες πολυμερές. Οι γωνίες επαφής για το UPC-21 είναι $145^\circ \pm 1^\circ$, γεγονός που υποδηλώνει έναν ιδιαίτερα υδρόφοβο/ελαιοφιλο χαρακτήρα λόγω των πολυαρωματικών μονάδων άνθρακα στο πολυμερές. (Σχήμα 1.3.1.1ε c). Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γωνίας τοποθετώντας νερό στάγδην στην επιφάνεια του UPC-21 μέσω σύριγγας. Μετά την τοποθέτηση μίας σταγόνας νερού στο υπόστρωμα σκόνης UPC-21, η σταγόνα καλύφθηκε με UPC-21 αφού κύλησε. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως "υγρό μάρμαρο" και συνηθίζεται σε υδρόφοβα υλικά που είναι σε μορφή σκόνης. Οι συγγραφείς

μέτρησαν επίσης τις γωνίες επαφής του UPC-21 με αργό πετρέλαιο αραιωμένο με εξάνιο. Το λάδι απορροφήθηκε γρήγορα, επιβεβαιώνοντας την ελαιοφιλία του υλικού (Σχήμα 1.3.1.1ε d).

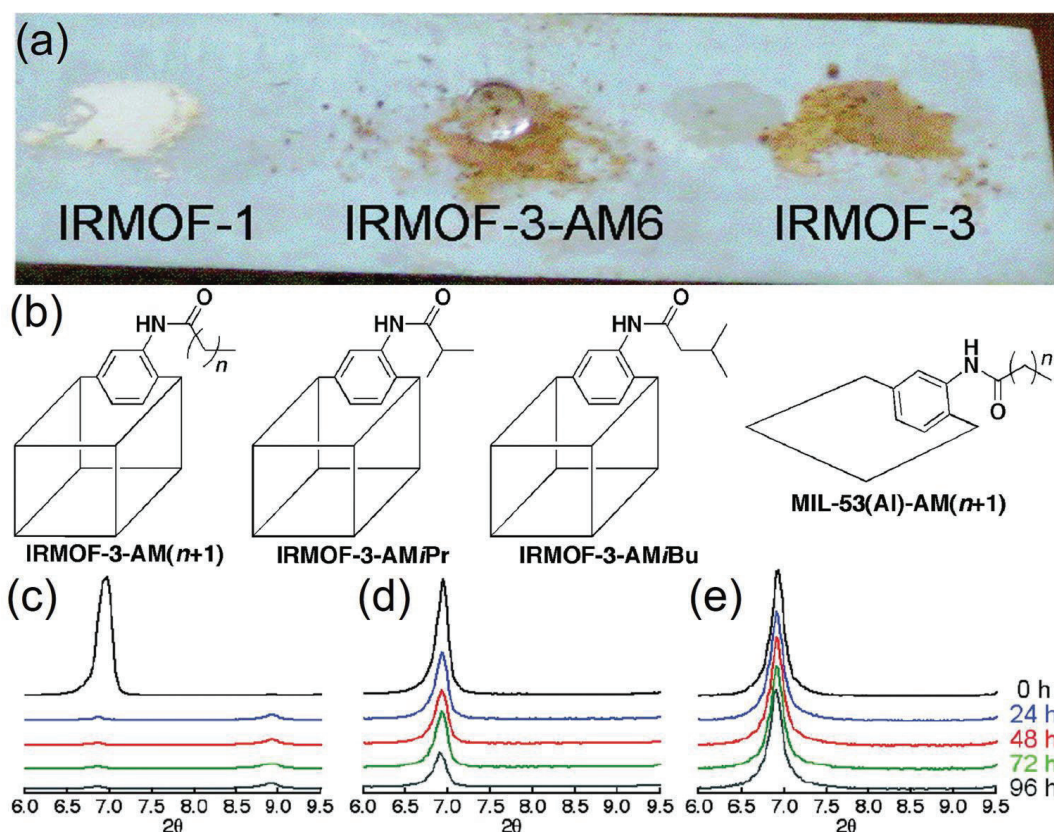


Σχήμα 1.3.1.1ε (a) Δομή υποκαταστάτη H_4PEIP του UPC-21. (b) Απεικόνιση της 3D πορώδους δομής του μεταλλοργανικού. (c) Ο υπερυδρόφοβος και ελαιοφίλος χαρακτήρας του UPC-21. (d) UPC-21 βυθίζεται σε οξικό αιθυλεστέρα, ενώ επιπλέει στο νερό.¹⁹⁶

1.3.1.2 Υδρόφοβα Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή με Μετασυνθετική Τροποποίηση

Ένας άλλος τρόπος για να ενισχυθεί η σταθερότητα των MOFs, τα οποία είναι ευαίσθητα στην υγρασία ή το νερό είναι η εισαγωγή σε αυτά υδρόφοβων ομάδων φθορίου, αλκυλίου ή και αρωματικών ομάδων. Αυτή η προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν γνωστές συνθετικές πορείες και ότι ορισμένες από τις ιδιότητες των MOFs διατηρούνται όταν αλλάξει η διαβρεξιμότητά τους.¹⁹⁷ Υπάρχουν δύο παραλλαγές αυτής της προσέγγισης, η μία είναι η τροποποίηση μέσω οργανικών υποκαταστατών και η δεύτερη, η επικάλυψη με υδρόφοβο στρώμα. Η πρώτη προσέγγιση απαιτεί το πολυμερές να έχει θέσεις ικανές να αλληλεπιδράσουν είτε με τους υποκαταστάτες υπό ήπιες συνθήκες (π.χ. $-NH_2$ ομάδες που μπορούν να υποστούν αντιδράσεις εστεροποίησης ή αντιδράσεις “κλικ”) ή να έχει μεταλλικά ιόντα με ακόρεστη σφαίρα ένταξης, που επιτρέπουν την σύνδεση οργανικών μορίων.¹⁹⁸ Η δεύτερη προσέγγιση αφορά την προσθήκη πολυμερικού στρώματος πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του MOF και απαιτεί το υλικό να είναι σταθερό προς την επικάλυψη.^{199,200} Και οι δύο μέθοδοι μπορούν να αυξήσουν ουσιαστικά την αντοχή στην υγρασία, ωστόσο έχουν το μειονέκτημα ότι μπορούν να αλλάξουν το πορώδες των υλικών.

Ένα παράδειγμα μετασυνθετικής τροποποίησης είναι η δημιουργία υδροφοβικότητας στο ευαίσθητο στην υγρασία IRMOF-3 ($Zn_4O(NH_2-BDC)_3$, όπου $NH_2-BDC^{2-} = 2$ -αμινο-1,4-βενζολοδικαρβοξυλικό ανιόν.¹⁷⁴ Οι εκτεθειμένες αμινομάδες του μεταλλοργανικού πολυμερούς εστεροποιήθηκαν με διάφορους ανυδρίτες καρβοξυλικού οξέος με διαφορετικά μήκη αλυσίδας αλκυλίου και διαφορετικούς βαθμούς διακλάδωσης. Τα αρχικά πολυμερή IRMOF-1 ($Zn_4O(BDC)_3$, όπου $BDC^{2-} = 1,4$ -βενζολοδικαρβοξυλικό) και το IRMOF-3 είναι υδρόφιλα, με γωνίες επαφής $\approx 0^\circ$ (Σχήμα 1.3.1.2a a). Η τροποποίηση με οξικό ανυδρίτη του IRMOF-3-AM1 (AM1= αμίδιο με αλυσίδα ενός άνθρακα), με προπιονικό ανυδρίτη του IRMOF-3-AM2 (AM2= αμίδιο με αλυσίδα με δύο άνθρακες) ή με βουτυρικό ανυδρίτη του IRMOF-3-AM3 (AM3= αμίδιο με αλυσίδα με τρεις άνθρακες) έδωσε επίσης υδρόφιλα υλικά με γωνίες επαφής $\approx 0^\circ$ (οι δομικές λεπτομέρειες των υλικών αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.3.1.2a b). Εν τούτοις, η τροποποίηση με βαλερικό ανυδρίτη, που έχει μακρύτερη πλευρική αλυσίδα $COOC_4H_9$, έδωσε το υλικό IRMOF-3-AM4 (AM4= αμίδιο με αλυσίδα με τέσσερις άνθρακες), το οποίο έχει γωνία επαφής μεγαλύτερη των 116° και επομένως είναι σχετικά υδρόφοβο. Η σταθερότητα αυτών των δειγμάτων εκτιμήθηκε με μετρήσεις XRD σε σκόνη μετά από έκθεση στον αέρα περιβάλλοντος (Εικόνα 1.3.1.2a c). Το μη τροποποιημένο IRMOF-1 παρουσίασε αξιοσημείωτη μείωση της κρυσταλλικότητας του μετά από μόλις 1 ημέρα, μαζί με τον σχηματισμό μίας παρασιτικής φάσης, το MOF-69. Η ύπαρξη υδρόφοβων μονάδων αυξάνει τη σταθερότητα της δομής IRMOF σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος. Αυτό επιβεβαιώνεται από το PXRD, το οποίο δείχνει τη διατήρηση της αρχικής κρυσταλλικότητας για τα εστεροποιημένα παράγωγα ακόμη και μετά από 4 ημέρες (Σχήμα 1.3.1.2a c-e). Η εφαρμογή αυτής της μεθοδολογίας σε άλλα συστήματα επιβεβαιώθηκε και στο MOF MIL-53(Al) (Al(OH)(BDC)). Το παράγωγο με αμινο-ομάδες MOF MIL-53(Al)-NH₂ (Al(OH)(NH₂-BDC)) τροποποιήθηκε με τη χρήση τριών διαφορετικών αλκυλ-ανυδριτών. Οι μετρήσεις των γωνιών επαφής έδειξαν ότι όλα τα μη τροποποιημένα MIL-53(Al), MIL-53(Al)-NH₂ και MIL-53(Al)-AM1 (AM1= αμίδιο με αλυσίδα ενός άνθρακα) ήταν υδρόφιλα (με γωνίες επαφής $\approx 0^\circ$) ενώ τα τροποποιημένα MIL-53(Al)-AM4 (AM4= αμίδιο με αλυσίδα με τέσσερις άνθρακες) και MIL-53(Al)-AM6 (AM6= αμίδιο με αλυσίδα με έξι άνθρακες) είχαν υπερυδρόφοβη συμπεριφορά (με γωνίες επαφής άνω των 150°).

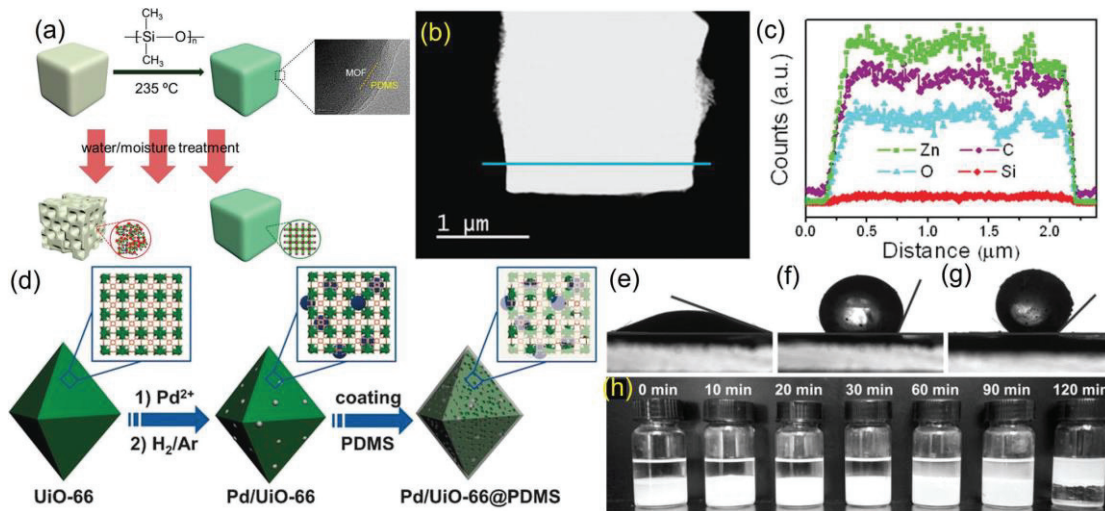


Σχήμα 1.3.1.2α (a) Εικόνες για τα IRMOF-1, IRMOF-3-AM6 και IRMOF-3, μετά την τοποθέτηση μίας σταγόνας νερού στους κρυστάλλους. (b) Σχηματικές αναπαραστάσεις των MOFs που παρασκευάστηκαν με μετασυνθετική τροποποίηση. Διαγράμματα XRD σε σκόνη μετά από διάστημα 4 ημερών έκθεσης στην ατμόσφαιρα για τα (c) IRMOF-1, (d) IRMOF-3 και (e) IRMOF-3-AM15.¹⁷⁴

Μία μέθοδος που ακολουθήθηκε για την δημιουργία υδρόφοβων επιφανειών με μετασυνθετική πορεία είναι με την τεχνική εναπόθεσης ατμού. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την τροποποίηση των επιφανειών των υλικών MOFs με υδρόφοβο πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS), για να ενισχύσουν την αντοχή τους στο νερό και την υγρασία (Σχήμα 1.3.1.2α a).¹⁷⁶ Το πτητικό πρόδρομο PDMS τοποθετείται σε έναν αντιδραστήρα με το αρχικό MOF σε σκόνη, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μίας υδρόφοβης επικάλυψης PDMS.

Εξετάστηκαν τρία αντιπροσωπευτικά MOFs που είχαν τρία διαφορετικά μεταλλικά SBUs, το IRMOF-1 με μεταλλική πλειάδα Zn_4O , το HKUST-1 ($Cu_3(BTC)$ όπου $H_3BTC = 1,3,5$ -βενζολοτρίκαρβοξυλικό) με Cu_2 SBUs και το $Zn_2(BDC)_2(DABCO)$ με Zn_2 SBUs. Τα συγκεκριμένα MOFs αρχικά (πριν την τροποποίηση) είναι υδρόφιλα και ευαίσθητα στο νερό, με γωνίες επαφής για το νερό κοντά στις 0° . Ωστόσο, τα επικαλυμμένα με PDMS

παράγωγα αυτών των MOFs εμφάνισαν όλα γωνίες επαφής $130^\circ \pm 2^\circ$, αποδεικνύοντας την υδροφοβικότητα τους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η υδρόφοβη συμπεριφορά που παρουσιάζουν τα MOFs, όταν η επικάλυψη μένει σταθερή, διατηρείται ακόμη και μετά από παρατεταμένη έκθεση στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 1.3.1.2β (α) Σχηματική αναπαράσταση της μετασυνθετικής επικάλυψης των MOFs με PDMS. (β,γ) Προφίλ σάρωσης γραμμής ενός κρυστάλλου MOF-5 επικαλυμμένου με PDMS. (δ) Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του σύνθετου Pd/Uio-66 τροποποιημένου PDMS. Γωνίες επαφής ύδατος για (ε) Pd/Uio-66, (φ) Pd/Uio-66@PDMS (10 λεπτά επικάλυψης) και (γ) Pd/Uio-66@PDMS (20 λεπτά επικάλυψης). (η) Εικόνες για τα υβριδικά Pd/Uio-66@PDMS επικαλυμμένα με PDMS για διαφορετικούς χρόνους ψεκασμού μίγματος νερού-οξικού αιθυλεστέρα.^{176,199}

Για την επαλήθευση της ύπαρξης του στρώματος PDMS σε αυτά τα αντιπροσωπευτικά MOFs, η κατανομή των στοιχείων εντός IRMOF-1 που είχε επικαλυφθεί με PDMS μελετήθηκε με απόκτηση του προφίλ γραμμής-σάρωσης (Σχήμα 1.3.1.2.β β,γ), που αποκάλυψε ομογενή κατανομή του πυριτίου στο επικαλυμμένο MOF, με ατομική αναλογία Si/Zn $\sim 4.1\%$. Επιπλέον, εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) έδειξαν ότι οι κρύσταλλοι IRMOF-1 έχουν κανονική κυβική μορφολογία με λεία επιφάνεια. Ωστόσο, μετά από έκθεση σε περιβάλλον με υγρασία για 2 ημέρες, το υλικό παρουσίασε σοβαρή φθορά. Οι επιφάνειες Brunauer-Emmet-Teller (BET) του αρχικού υλικού και του IRMOF-1 επικαλυμμένου με PDMS υπολογίστηκαν ότι είναι 3118 και $3159 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, αντίστοιχα. Το 2016, ο Jiang και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν αυτήν την διαδικασία επικάλυψης με PDMS, για να τροποποιήσουν την επιφάνεια του Pd/Uio-66 ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$), ένα

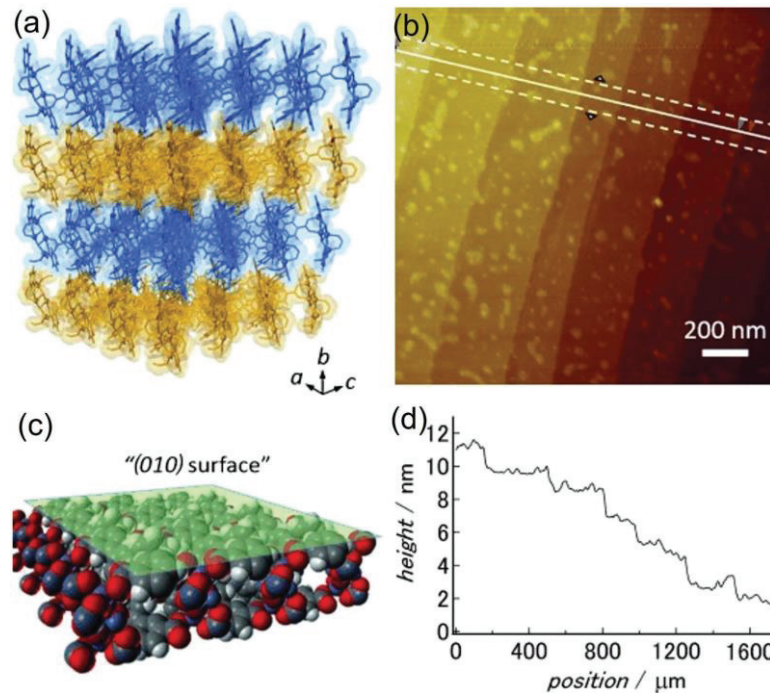
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

σύνθετο υλικό που περιέχει το MOF και σταθεροποιημένα νανοσωματίδια Pd (Σχήμα 1.3.1.2β d).²⁰¹ Η γωνία επαφής ύδατος του Pd/UiO-66 είναι 25° και αυξάνει σημαντικά κατά την επικάλυψη με PDMS σε 115° (επικάλυψη φάσης ατμού για 10 λεπτά) και 140° (επικάλυψη φάσης ατμού για 20 λεπτά) (Σχήμα 1.3.1.2 e-h).

1.3.1.3 Υδρόφοβα Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή με εισαγωγή εξωτερικών πτυχωτών επιφανειών

Παρά τη βελτίωση στην σταθερότητα των MOFs στο νερό, οι προσεγγίσεις που περιγράφηκαν προηγουμένως έχουν μερικά σημαντικά μειονεκτήματα, όπως μειωμένο πορώδες, σύνθετες παρασκευαστικές διαδικασίες κλπ. Μια εναλλακτική μέθοδος για τη δημιουργία εξαιρετικά υδρόφοβων εξωτερικών επιφανειών χωρίς να παρεμποδίζεται το εσωτερικό πορώδες του υλικού είναι η δημιουργία τραχιών επιφανειών, της λεγόμενης αulάκωσης, στην κλίμακα μήκους νανομέτρου έως μικρομέτρου.

Μία μέθοδος που αναφέρθηκε για την δημιουργία υπερυδρόφοβων MOFs, ήταν η δημιουργία εξωτερικών πτυχωτών επιφανειών από αρωματικές επιφανειακές ομάδες.^{164,184} Ένα παράδειγμα που αναφέρθηκε με τροποποίηση εξωτερικής επιφάνειας, ήταν το πορώδες πολυμερές ένταξης PESD-1, $[Zn_4(\mu_3-OH)_2(BTMB)_2(DMF)_3(MeOH)]$. Για το συγκεκριμένο υλικό χρησιμοποιήθηκε ο οργανικός υποκαταστάτης BTMB³⁻ (1,3,5-τρις (3-καρβοξυφαινυλ) βενζένιο), ο οποίος διαθέτει επιφάνεια με τερματικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Σχήμα 1.3.1.3 a). Η επιφάνεια του υλικού είναι 295 m² g⁻¹ και οι μετρήσεις XRD μονοκρυστάλλου αποκάλυψαν ότι η επιφάνεια (010) είναι η κυρίαρχη επιφάνεια του υλικού (Σχήμα 1.3.1.3 c). Οι υπολογισμοί που βασίστηκαν στα δεδομένα μονοκρυστάλλου και επιβεβαίωσαν την πτυχωτή μορφή κατά μήκος αυτής της επιφάνειας με περιοδικότητα 1.2 × 1.1 nm², που προκαλείται από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες του οργανικού υποκαταστάτη. Ο χαρακτηρισμός με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) υποδηλώνει ότι η επιφάνεια (010) είναι σχετικά επίπεδη σε μεγαλύτερη κλίμακα μήκους (Σχήμα 1.3.1.3 b, d).

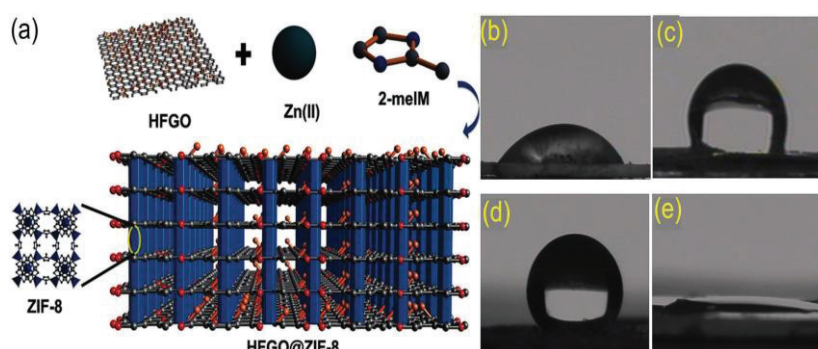


Σχήμα 1.3.1.3 (a) 3D πακετάρισμα των μεμονωμένων 2D στρωμάτων. (b) Εικόνα AFM της (010) επιφάνειας του PESD-1⊃Guest. (c) Η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια της επιφάνειας (010). (d) Μέσο τοπογραφικό προφίλ, που εξάγεται από την εικόνα AFM και παρουσιάζει δομές με πλάτος από 100 έως 400 nm.¹⁸⁴

Για να εξεταστούν οι υδρόφοβες ιδιότητες του υλικού, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαβρεξιμότητας. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε προσρόφηση διαλυτών στους 298 K για νερό, βενζόλιο, κυκλοεξάνιο και τολουόλιο. Στα πειράματα προσρόφησης νερού, για τα υδρόφοβα υλικά παρατηρείται μάλλον μία μη τυπική συμπεριφορά. Δύο σημαντικά στάδια παρατηρούνται στα 0.27 και 2.3 kPa. Αυτό δείχνει ότι ενώ η εξωτερική επιφάνεια είναι απωθητική προς το υγρό νερό, ο εσωτερικός χώρος των πόρων είναι πραγματικά υδρόφιλος και προσβάσιμος στους υδρατμούς. Οι υδρόφοβοι οργανικοί διαλύτες όπως το τολουόλιο και το βενζόλιο προσροφήθηκαν σε αντίθεση με το κυκλοεξάνιο που δεν προσροφήθηκε. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το PESD-1 έχει ελαστικότητα και πόρους εκλεκτικούς προς τα φιλοξενούμενα μόρια. Επίσης, αναφέρθηκε πρόσφατα μια *de novo* συνθετική μέθοδος για την παρασκευή άλλων MOFs με επιφανειακή πτυχωτή νανο-επιφάνεια. Επίσης συντέθηκαν και τα διμεταλλικά ανάλογα $[Zn_2M_2(\mu_3-OH)_2(BTMB)_2]$ ($M = Co$ και Ni).²⁰² Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αναφερθέντα διμεταλλικά MOFs παρουσιάζουν εξαιρετική υπερυδρόφοβη συμπεριφορά ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Το PESD-2(Co) παρουσιάζει ιδιαίτερα μεγάλη επιφάνεια και καλή πρόσληψη διαλυτών όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο και το κυκλοεξάνιο.

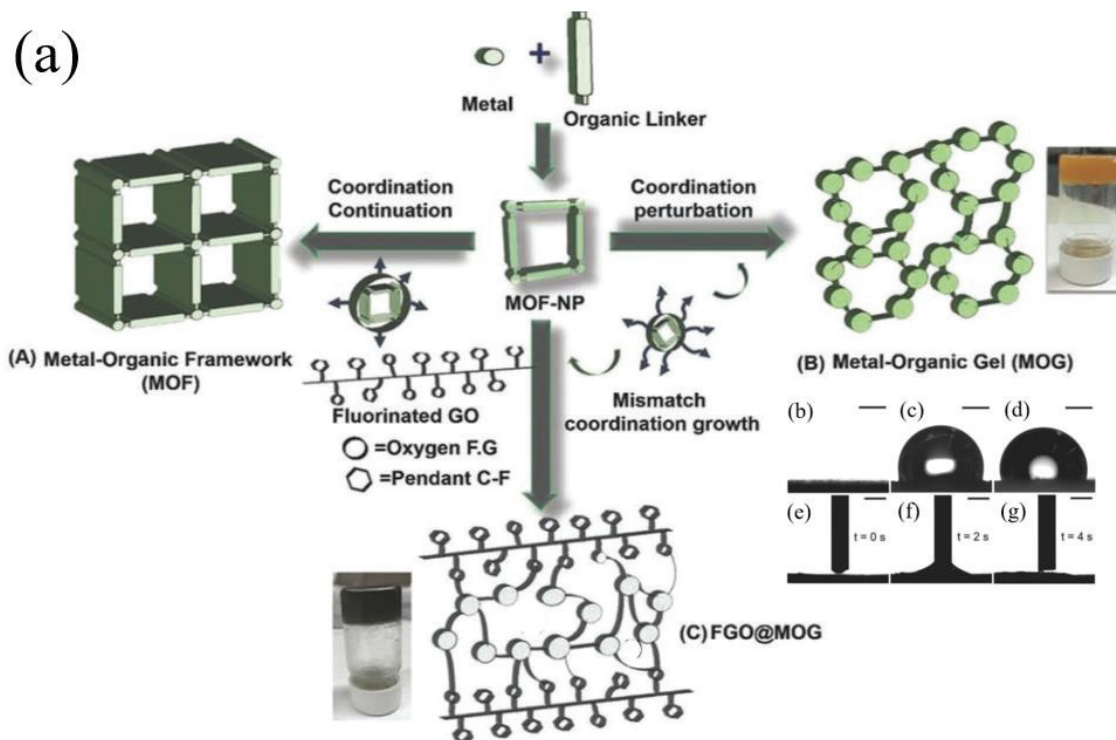
1.3.1.4 Υδρόφοβα Σύνθετα Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή

Παρά τον μεγάλο αριθμό υδρόφοβων MOFs βασισμένων σε φθοριωμένους υποκαταστάτες και υποκαταστάτες μακράς αλυσίδας αλκυλίων, έχει πραγματοποιηθεί μεγάλη έρευνα για την απομόνωση πορώδων MOFs με ιεραρχική διαβάθμιση πόρων (μικρο- και μεσοπόρους), με μεγάλες επιφάνειες και μεγάλο όγκο πόρων. Ιεραρχικά πορώδη υδρόφοβα σύνθετα MOFs μπορούν να συντεθούν, για παράδειγμα, με την ανάπτυξη νανοσωματιδίων MOFs σε μία ποικιλία υλικών γραφενίου με στρώματα φθορίου. Πρόσφατα αναφέρθηκε η σύνθεση διαφόρων σύνθετων MOFs με φθορογραφένιο (FG). Το FG χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή αυτών των σύνθετων υλικών, επειδή επιτρέπει στις λειτουργικές ομάδες να ενσωματωθούν στο βασικό επίπεδο του γραφενίου παρά στις άκρες των στρωμάτων.^{203,204} Το φθοριωμένο οξείδιο του γραφενίου (HFGO) συνδυάστηκε με ζεολιθικά ιμιδαζολικά πλέγματα (ZIFs) υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες (Σχήμα 1.3.1.4a) για την παραγωγή ενός σύνθετου MOF, του HFGO@ZIF-8 (ZIF-8 [Zn(MeIm)₂], όπου MeIm= 2-μεθυλ-ιμιδαζόλη), με υπερυδρόφοβες-υπερελαιόφιλες ιδιότητες.²⁰⁵ Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη αυτού του υβριδικού υλικού, παρατηρήθηκε πως παρουσίασε όλες τις κορυφές που αντιστοιχούσαν στο αρχικό υλικό, ZIF-8. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ισόθερμη προσρόφησης αζώτου, η οποία ήταν μικτού τύπου I και IV, υποδεικνύοντας έτσι την παρουσία μικροπόρων (προφανώς προερχόμενων από ZIF-8) αλλά και μεσοπόρων (λόγω του πακεταρίσματος των νανοκρυστάλλων ZIF-8 σε στρώματα HFGO), αντίστοιχα. Η τιμή της ειδικής επιφάνειας του HFGO@ZIF-8 υπολογίστηκε 590 m/g.



Σχήμα 1.3.1.4.a a) Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας υβριδικών υλικών HFGO@ZIF-8. Γωνίες επαφής με νερό b) ZIF-8 (56°), c) HFGO (125°) και d) HFGO@ZIF-8 (162°). e) Γωνία επαφής ελαίου HFGO@ZIF-8 (0°).²⁰⁵

Από τους υπολογισμούς κατανομής μεγέθους πόρων, χρησιμοποιώντας την μέθοδο μη εντοπισμένης πυκνότητας, βρέθηκε ότι το μέγεθος πόρων αντιστοιχεί τόσο σε μικροπορώδη όσο και σε μεσοπορώδη (2-3 nm). Από την ανάλυση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X επιβεβαιώθηκε ότι οι φθοριωμένες ομάδες δεν επηρεάστηκαν από την συνθετική διαδικασία, δηλαδή οι ομοιοπολικές ομάδες CFF του HFGO διατηρήθηκαν στο σύνθετο υλικό. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι νανοκρύσταλλοι ZIF-8 δρουν ως στύλοι παρεμβλλόμενοι μεταξύ των στιβάδων HFGO, παράγοντας μια ιεραρχική πορώδη δομή. Επιπλέον, οι τερματικές ομάδες $-CF_3$ των στρωμάτων HFGO προσδίδουν στο σύνθετο υλικό πολύ χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, η οποία είναι μια από τις προϋποθέσεις για υδροφοβικότητα. Οι μετρήσεις υδροφοβικότητας έδειξαν ότι η γωνία επαφής νερού του σύνθετου υλικού (162°) υπερβαίνει εκείνη των αρχικών υλικών ZIF-8 και HFGO (56° και 125° , αντίστοιχα) (Σχήμα 1.3.1.4a b-d). Επιπλέον, το σύνθετο απορρόφησε σταγονίδια ελαίου πολύ γρήγορα (μέσα σε 15 δευτερόλεπτα) ενώ η γωνία επαφής για το έλαιο είναι ουσιαστικά 0° , υποδηλώνοντας υπερελαιοφιλικότητα (Σχήμα 1.3.1.4a).



Σχήμα 1.3.1.4β a) Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού FGO@MOG. Φωτογραφίες γωνιών επαφής με το νερό b) του αρχικού MOG, c) του FGO, d) του FGO@MOG και e– g) Γωνίες επαφής εξαδεκανίου συναρτήσεως του χρόνου επαφής για το FGO@MOG.²⁰⁶

Άλλη μία οικονομική και εύκολη παρασκευή υδρόφοβων σύνθετων υλικών είναι η δημιουργία υδρόφοβων-ελαιόφιλων πορώδων γελών, με απλή ανάμιξη των μεταλλικών-οργανικών γελών (όπως η γέλη MOG που αποτελείται από μεταλλικά ιόντα Al^{3+} και τον υποκαταστάτη τριμεσικό BTC^{3-}) με φθοριούχο οξείδιο γραφενίου (FGO) υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες (Σχήμα 1.3.1.4β a).²⁰⁶ Η ανάλυση PXRD του σύνθετου υλικού έδειξε χαμηλή κρυσταλλικότητα διότι παρατηρήθηκαν λίγες ευρείες κορυφές. Ωστόσο, τα δεδομένα έδειξαν ότι η δομή του υλικού σχετίζεται αρκετά με εκείνη του MIL-100(Al) ($[Al_3(X)(H_2O)_{20}(BTC)_2]$, όπου $X = OH^-$ ή F^-). Το FGO@MOG παρουσιάζει χαρακτηριστική μορφή ισόθερμης προσρόφησης/εκρόφησης N_2 τύπου IV, αποδεικνύοντας μέσο-μακροπορώδη δομή, με μέγεθος πόρων 2-70 nm. Η υδροφοβικότητα του σύνθετου υλικού προσδιορίστηκε με μετρήσεις της προϊούσας και οπισθοχωρούσας γωνίας επαφής (Σχήμα 1.3.1.4β b-g). Η προϊούσα γωνία επαφής νερού του FGO@MOG βρέθηκε 126° , αποδεικνύοντας την υδρόφοβη φύση του, ενώ των αρχικών υλικών FGO και MOG βρέθηκαν να είναι 116° και 0° , αντίστοιχα. Η γωνία επαφής εξαδεκανίου με το FGO@MOG ήταν 0° , επιβεβαιώνοντας την υδρόφοβη-ελαιόφιλη συμπεριφορά του.

1.3.2 Ιδιότητες & Εφαρμογές Υδρόφοβων MOFs

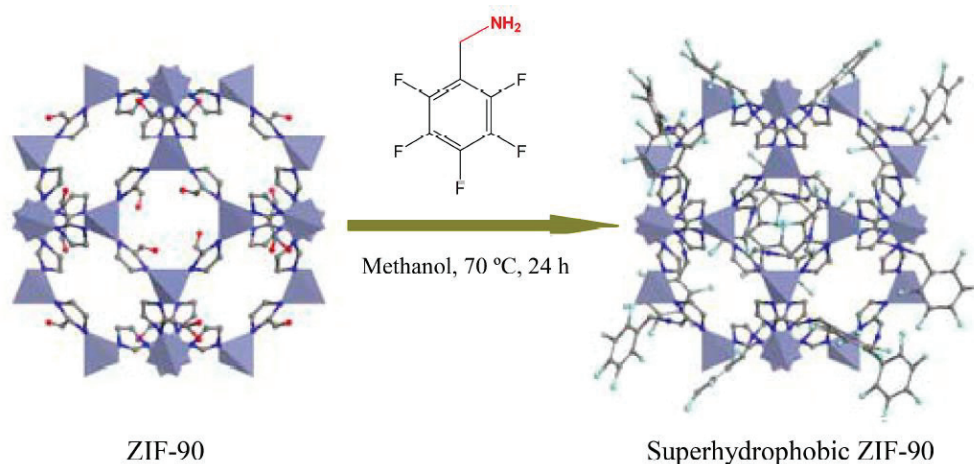
Τα υδρόφοβα MOFs αλλά και τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μία πληθώρα από πιθανές εφαρμογές όπως ο διαχωρισμός υδρογονανθράκων, ο καθαρισμός νερού, ο καθαρισμός πετρελαιοκηλίδων, η κατάλυση κ.ά. Παρακάτω αναφέρονται παραδείγματα υδρόφοβων MOFs με τέτοιες εφαρμογές.

1.3.2.1 Διαχωρισμός Ελαίων ή Αλκοολών από το νερό

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως οι βιοαλκοόλες έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον κυρίως λόγω της έλλειψης ορυκτών πόρων και των συνακόλουθων περιβαλλοντικών ζητημάτων που προκύπτουν από αυτό.²⁰⁷ Ο ροφητικός διαχωρισμός που πραγματοποιείται με πορώδη υλικά θεωρείται μία από τις οικονομικότερες και πιο φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους ανάκτησης των βιοαλκοολών από τα υγρά ζύμωσης που παράγονται στη βιομάζα. Η χρήση υδρόφοβων MOFs για ροφητικό διαχωρισμό μίγματος αλκοόλης/νερού είναι μια πιθανή λύση σε αυτό το πρόβλημα, καθώς έχουν λιγότερο ισχυρή συγγένεια με το νερό σε σύγκριση με άλλα πορώδη υλικά όπως

ενεργοποιημένους άνθρακες, ζεόλιθους και ρητίνες, τα οποία έχουν δοκιμαστεί για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.²⁰⁸⁻²¹² Τα χαρακτηριστικά της ειδικής επιφάνειας, του μεγέθους πόρων^{213,214} και της υδροφοβικότητας^{208,215} είναι σημαντικά κριτήρια για την απόδοση ρόφησης αυτών των υλικών.

Επιπλέον, τα υδρόφοβα MOFs λόγω της σταθερότητας τους στην υγρασία είναι πολλά υποσχόμενα υλικά για τον διαχωρισμό ελαίου/νερού σε σύγκριση με άλλα πορώδη ροφητικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό ελαίου/νερού όπως αργιλοπυριτικά, ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας, άμμος και βαμβακερές ίνες.²¹⁶⁻²¹⁸ Επιπλέον, τα τροποποιημένα υλικά είναι σημαντικά για την παρασκευή αποδοτικών υλικών ρόφησης ελαίου όπως μικροπορώδη πολυμερή,²⁰⁸ μακροπορώδεις γέλες,²¹⁹ πλέγματα/μεμβράνες,²²⁰ σπόγγους²²¹ και γραφένιο.²²² Αυτό επισημαίνει την αναγκαιότητα της χρήσης υδρόφοβων MOFs για την επίλυση τέτοιων προβλημάτων. Η διαβρεξιμότητα της επιφάνειας, η αντοχή στο νερό και η υδατική σταθερότητα είναι τα πιο σημαντικά κριτήρια για αυτήν την εφαρμογή.

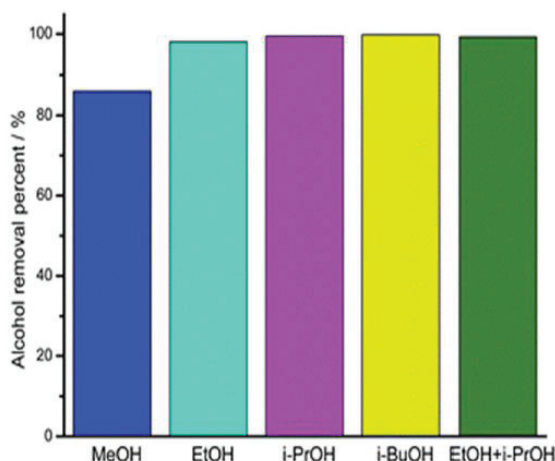


Σχήμα 1.3.2.1α Η σύνθεση του υπερυδρόφοβου ZIF-90 μέσω μίας αντίδρασης συμπύκνωσης της αμίνης.

Η εξωτερική επιφάνεια των υδρόφοβων MOFs και σε πολλές περιπτώσεις οι επιφάνειες των υπερυδρόφοβων MOFs έχουν χαμηλή επιφανειακή ενέργεια,^{223,224} το οποίο είναι ένα χαρακτηριστικό των υπερυδρόφοβων (SH)MOFs. Ο βασικός τομέας εφαρμογής αυτού του είδους MOFs είναι η προσρόφηση αλκοολών από υδατικά διαλύματα. Ένα χαρακτηριστικό (SH)MOF, το οποίο έχει αναφερθεί για τον διαχωρισμό αλκοόλης από το νερό είναι το φθοριωμένο ZIF-90 ($Zn(ICA)_2$, όπου ICA= ιμιδαζόλη-2-καρβοξαλδεϋδη).²²⁵ Το φθοριωμένο ZIF-90 παρασκευάστηκε μέσω μίας αντίδρασης συμπύκνωσης της αμίνης

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

με την πενταφθοροβενζυλαμίνη. Αυτός ο τρόπος εισαγωγής λειτουργικών ομάδων στο MOF ήταν εφικτός λόγω της παρουσίας των ομάδων αλδεϋδης στο μεταλλοργανικό πολυμερές (Σχήμα 1.3.2.1α). Η παρουσία τους αποδείχθηκε με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) και υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR). Ενώ, από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X παρατηρήθηκε ότι η κρυσταλλικότητα του φθοριωμένου ZIF-90 διατηρήθηκε και μετά τη φθορίωση. Η γωνία επαφής του φθοριωμένου ZIF-90 βρέθηκε να είναι 152°, η οποία αποδεικνύει τον υπερυδρόφοβο χαρακτήρα του.

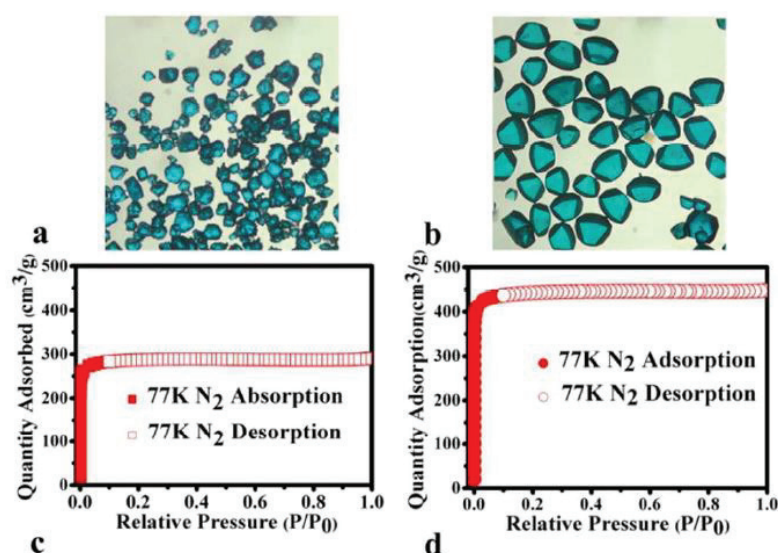


Σχήμα 1.3.2.1β Ροφητική ικανότητα του υπερυδρόφοβου ZIF-90 για διαχωρισμό-απομάκρυνση αλκοολών από μείγματα αλκοολών/νερού.

Το υπερυδρόφοβο ZIF-90 παρουσίασε ρόφηση αιθανόλης σε ποσοστό 98% από ένα μείγμα αιθανόλης/νερού μετά την επαφή 20 ωρών, ενώ το μη φθοριωμένο ZIF-90 ρόφησε μόνο το 7% της αιθανόλης από το αντίστοιχο μείγμα. Το υπερυδρόφοβο MOF παρουσίασε υψηλές ροφητικές ιδιότητες διαχωρισμού για την απομάκρυνση και άλλων βιοαλκοολών όπως μεθανόλη, ισοπροπανόλη, βουτανόλη καθώς και μείγματά τους (Σχήμα 1.3.2.1β). Το ενδιαφέρον σε αυτό το υλικό είναι ότι το μπορεί να αναγεννηθεί θερμικά υπό κενό και είναι ιδιαίτερα αποδοτικό στην ρόφηση ακόμη και μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους. Αυτές οι ιδιότητες του είναι που το καθιστούν κατάλληλο για ανάκτηση βιοαλκοολών από υδατικά διαλύματα και ικανό να χρησιμοποιηθεί στο εμπόριο για την παραγωγή βιοκαυσίμων.

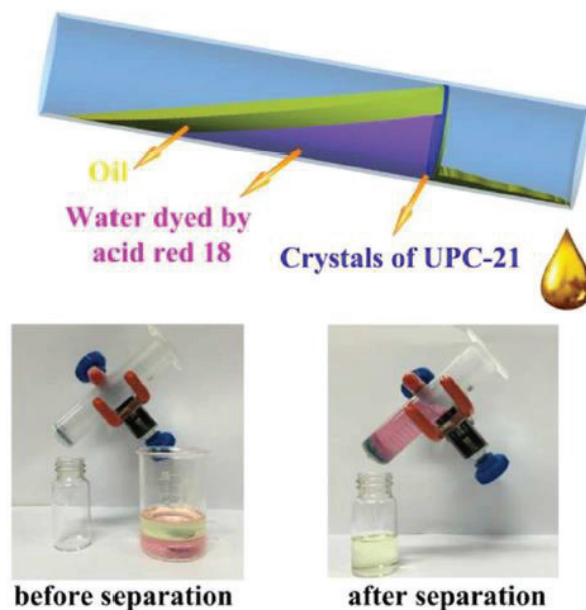
Ένα MOF το οποίο έχει μελετηθεί για τον διαχωρισμό ελαίου/νερού είναι το UPC-21 ($[\text{Cu}_3(\text{PEIP})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]$), όπου $\text{H}_4\text{PEPI} = 4,4'-(\text{πεντυπτιδενο}-6,13\text{-δυλ-δισ-}(\text{αιθυνο-2,1-δυλ})\text{-ισοφθαλικό οξύ όπως αναφέραμε και παραπάνω Σχήμα 1.3.1.1ε)$, το οποίο είναι υδρόφοβο με γωνία επαφής 145° και έχει ιδιαίτερα ελαιόφιλο χαρακτήρα.²²⁶ Η σύνθεση

αυτού του MOF πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Μετά την αρχική διαλυτοθερμική αντίδραση του υποκαταστάτη H₄L και του άλατος του μετάλλου Cu(NO₃)₂, το προϊόν το οποίο απομονώθηκε επανατοποθετήθηκε στο ίδιο διάλυμα για ακόμα 25 ώρες. Το υδρόφοβο UPC-21 που απομονώθηκε μετά την τροποποίηση παρουσίασε καλύτερα δομικά χαρακτηριστικά από αυτά του αρχικού (Σχήμα 1.3.2.1γ). Οι κρύσταλλοι που ελήφθησαν ήταν μεγαλύτεροι σε μέγεθος και υψηλότερης καθαρότητας ενώ οι μετρήσεις προσρόφησης N₂ (στους 77K και 1 bar) έδειξαν ικανότητα ρόφησης 288.6 cm³/g (με ειδική επιφάνεια BET 1253.6 m²/g) για το αρχικό UPC-21, ενώ για το UPC-21 μετά την τροποποίηση έδειξε ικανότητα ρόφησης 448.0 cm³/g (με ειδική επιφάνεια BET 1725.1 m²/g), αποδεικνύοντας έτσι ότι η ποιότητα του UPC-21 βελτιώνεται αρκετά μετά την τροποποίηση.



Σχήμα 1.3.2.1γ Σύγκριση του UPC-21 πριν και μετά την τροποποίηση, Εικόνα κρυστάλλων UPC-21 (a) πριν και (b) μετά την τροποποίηση. Οι ισόθερμες ρόφησης N₂ για το UPC-21 (c) πριν και (d) μετά την μετασυνθετική τροποποίηση του υλικού.

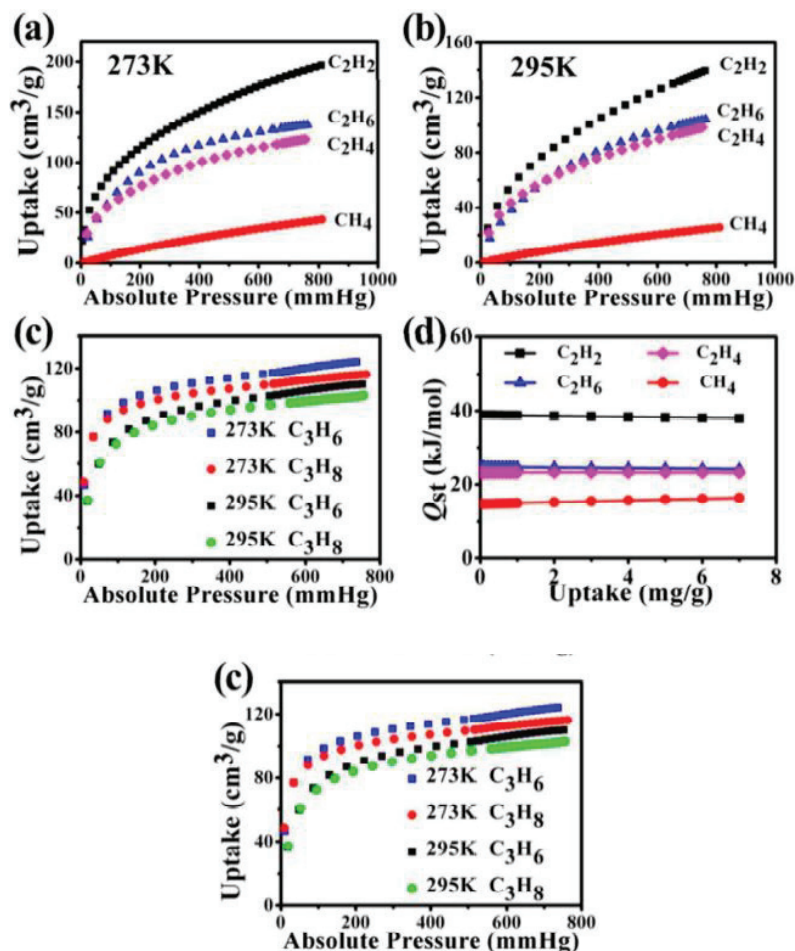
Ο κύριος παράγοντας που συμβάλλει στην υδροφοβικότητα αυτού του υλικού ήταν η επιλογή του συγκεκριμένου οργανικού υποκαταστάτη H₄L. Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης αποτελείται από πολυ-αρωματικούς υδρογονάνθρακες οι οποίοι είναι υδρόφοβοι και διατεταγμένοι σε ένα 2D στρώμα οδηγώντας στην υδρόφοβη συμπεριφορά του UPC-21. Το υδρόφοβο UPC-21 χρησιμοποιήθηκε πέραν από το διαχωρισμό ελαίων από το νερό και για άλλους διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες με μία απλή μέθοδο διήθησης (Σχήμα 1.3.2.1δ) και πέτυχε απόδοση απομάκρυνσης περίπου 99%. Είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την απομάκρυνση ελαίων κατά την εμφάνιση πετρελαιοκηλίδων.



Σχήμα 1.3.2.1δ Εικόνες από τα πειράματα απομάκρυνσης-διαχωρισμού ελαίου/νερού του UPC-21. (Το νερό χρωματίστηκε με κόκκινο χρώμα για να είναι ορατή η διαφορά από το έλαιο)

1.3.2.2 Διαχωρισμός και Αποθήκευση Αερίων

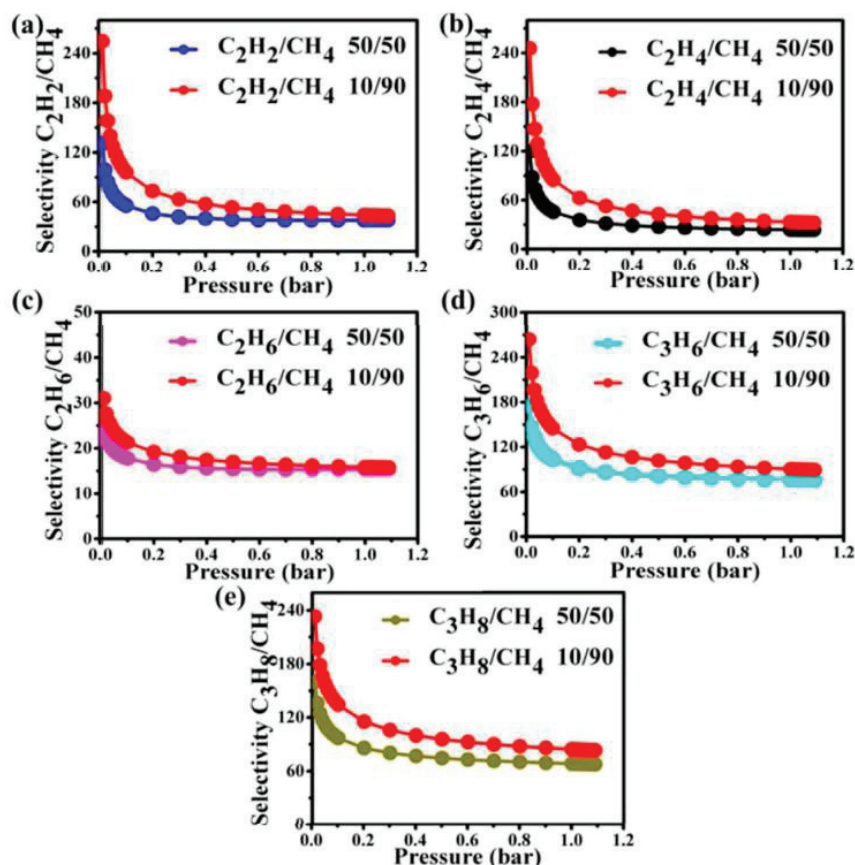
Ο διαχωρισμός και η αποθήκευση αερίων είναι ένας τομέας όπου τα MOFs έχουν δείξει αξιοσημείωτα αποτελέσματα. Οι ιδιαίτερες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα MOFs όπως τα πορώδη τρισδιάστατα δίκτυα με μεγάλους όγκους πόρων, οι υψηλές επιφάνειες, οι χαμηλές πυκνότητες, η καλή θερμική σταθερότητα κ.ά.²²⁷⁻²³⁰ είναι αυτές που τα καθιστούν τα πλέον κατάλληλα υλικά για διαχωρισμό και αποθήκευση αερίων.²³¹⁻²³⁴ Η εκλεκτικότητα και η μέγιστη ικανότητα ρόφησης είναι τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά για τον διαχωρισμό αερίων. Ο διαχωρισμός αερίων είναι μια σημαντική βιομηχανική διαδικασία²³⁵⁻²³⁹ λόγω της υψηλής ποιότητας και καθαρότητας που απαιτείται για την πρακτική χρήση τους.²⁴⁰⁻²⁴⁴ Όσον αφορά το διοξείδιο του άνθρακα, πρόκειται για το αέριο που ευθύνεται κυρίως για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και που πρέπει να μειωθεί στην ατμόσφαιρα για να αποφευχθούν οι επιβλαβείς συνέπειες της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Τα υδρόφοβα MOFs είναι υλικά με καλές προοπτικές για ρόφηση CO₂ λόγω της δομικής σταθερότητας που παρουσιάζουν σε συνθήκες υγρασίας.^{245,246}



Σχήμα 1.3.2.2α Οι ισόθερμες προσρόφησης C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ και CH₄ για το UPC-21 (a) στους 273 K και (b) στους 295 K. (c) Οι ισόθερμες προσρόφησης C₃H₆ και C₃H₈ για το UPC-21 στους 273 K και στους 295 K.²²⁶

Ένα από τα υδρόφοβα MOFs το οποίο μελετήθηκε επίσης και για τον διαχωρισμό αερίων (C₁-C₂) είναι το UPC-21. Το MOF αυτό παρουσιάζει σημαντική προσρόφηση ακετυλενίου και άλλων υδρογονανθράκων,²⁴⁷ με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης τα 196.5 cm³/g στους 273K και 139.5 cm³/g στους 295K. Επιπλέον, παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα πρόσληψης και άλλων υδρογονανθράκων όπως C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ και C₃H₈ με μέγιστες τιμές να είναι 123.1, 137.6, 124.1 και 116.2 cm³/g στους 273K και 1 bar, αντίστοιχα (Σχήμα 1.3.2.2α). Το UPC-21 σε σύγκριση με άλλα υποσχόμενα MOFs όπως το UTSA-67a²⁴⁸ ([Zn₂L]·2DMF·4H₂O, όπου L= 4,4'-διαμινοδιφαινυλ-3,3',5,5'-τετρα-(φαινυλ-4-καρβοξυλικό οξύ)) και το MAF-2²⁴⁹ ([Cu(etz)]_n, όπου Hetz= 3,5-διαιθυλ-1,2,4-τριαζόλη), έχει υψηλότερη ικανότητα πρόσληψης υδρογονανθράκων (C₂-C₃), όπως επίσης παρουσιάζει και μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για C₂H₆/C₂H₄ στους 295 K από τα συγκεκριμένα MOFs (Σχήμα 1.3.2.2β). Η μεγάλη πυκνότητα

των διαθέσιμων θέσεων ένταξης του Cu(II), το αυξημένο μέγεθος πόρου και οι πολυ-αρωματικοί δακτύλιοι είναι τα βασικά χαρακτηριστικά του UPC-21 που το κάνουν να πλεονεκτεί έναντι των άλλων υλικών που έχουν αναφερθεί για τον διαχωρισμό και την αποθήκευση αερίων.



Σχήμα 1.3.2.2β Εκλεκτική προσρόφηση του UPC-21 για τα μείγματα αερίων (a) C_2H_2/CH_4 , (b) C_2H_6/CH_4 , (c) C_3H_6/CH_4 και (d) C_3H_8/CH_4 στους 295 K.²²⁶

1.3.2.3 Αυτό-καθαρισμός

Η εφαρμογή της απομάκρυνσης ρύπων από υπερυδροφobes επιφάνειες με πτώση ή κύλιση σταγονιδίων νερού είναι ο λεγόμενος αυτό-καθαρισμός.²⁵⁰ Αυτό το φαινόμενο απαιτεί εξωτερικές δυνάμεις, όπως της βαρύτητα και συνήθως αναφέρεται ως "Lotus Effect".^{251,252} Η τραχύτητα της επιφάνειας σε μικρο και νάνο-κλίμακα, η οποία μειώνει την επιφανειακή ενέργεια είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τέτοιου είδους επιφάνειες ώστε να μην διαβρέχονται από το νερό.²⁵³⁻²⁵⁷ Η συνθετική πορεία που ακολουθείται για την δημιουργία αυτοκαθαριζόμενων υλικών συμπεριλαμβάνει τον σχεδιασμό του μεγέθους, του σχήματος

και την ακαμψία σε συνδυασμό με την επιφανειακή μικρο- και νανοδομή.²⁵⁸⁻²⁶¹ Έχουν συντεθεί με επιτυχία πολλά υλικά με υψηλές γωνίες διαβρεξιμότητας επιφανειών που θα ήταν κατάλληλα για την εφαρμογή του αυτό-καθαρισμού όπως οι πολυμερείς νανοϊνές,²⁶²⁻²⁶⁴ τροποποιημένες επιφάνειες με αυτό-συναρμολογημένες μονοστιβάδες (SAM),^{265,266} νανοσωλήνες άνθρακα (CNT)^{267,268} και λιθογραφικές διαμορφώσεις.²⁶⁹⁻²⁷² Για την συγκεκριμένη εφαρμογή δεν θα μπορούσαν παρά να μην είχαν δοκιμασθεί και υδρόφοβα υλικά MOFs, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν αυτά τα υλικά όπως το πορώδες τους και η επιφανειακή μη διαβροχή.²⁷³⁻²⁸⁴



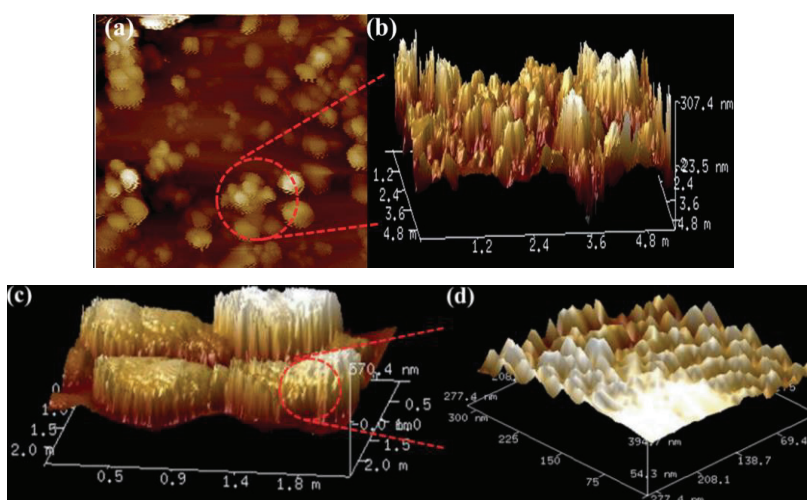
Σχήμα 1.3.2.3a Εικόνες κατά την διαδικασία αυτό-καθαρισμού της επιφάνειας με NMOF-1 (a) πριν τον καθαρισμό, (b) προσθήκη σταγόνας νερού και (c) καθαρισμός της επιφάνειας μετά την απομάκρυνση της σταγόνας νερού.

Ένα παράδειγμα υδρόφοβου MOF το οποίο έχει αναφερθεί για την εφαρμογή του αυτό-καθαρισμού είναι το NMOF-1($[Zn-OPE-C_{18}] \cdot 2H_2O$)²⁸⁵. Η σύνθεση και η δομή του συγκεκριμένου MOF περιεγράφηκε παραπάνω (Σχήμα 1.3.1.1δ) Η περιοδική διάταξη των αλυσίδων 1D Zn-OPE-C₁₈ με αλυσίδες οκταδεκυλ-αλκυλίου που προεξέχουν προς τα έξω,) μειώνουν την επιφανειακή ενέργεια που οδηγεί στην υπερ-υδροφοβικότητα του (με γωνία επαφής: 162°). Η ιεραρχική επιφανειακή δομή που δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο, επιτρέπει στο NMOF-1 να μιμείται το φύλλο λωτού στην ιδιότητα του αυτό-καθαρισμού. Επιπλέον, η υπερ-υδροφοβικότητα παραμένει άθικτη σε μεγάλο εύρος pH (1-9) και σε υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων. Επίσης, πρέπει να τονίσουμε πως το συγκεκριμένο MOF είναι θερμικά σταθερό ακόμα και σε θερμοκρασία 300 °C.

Για την εφαρμογή του αυτό-καθαρισμού με το NMOF-1, μία γυάλινη επιφάνεια επικαλύφθηκε με τα σωματίδια του και δοκιμάστηκε με σταγόνες νερού (Σχήμα 1.3.2.3a). Τα σταγονίδια νερού απομακρύνθηκαν από την επιφάνεια παρασύροντας μαζί τους και την σκόνη (ρύπους) που είχε πάνω η επιφάνεια. Αυτή η διαδικασία απεικονίζει την αυτό-καθαριζόμενη φύση του NMOF-1. Με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπών

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

πεδίου (FE-SEM) και με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) επιβεβαιώθηκε από κοινού η φύση της επιφάνειας του NMOF-1 (Σχήμα 1.3.2.3β), η οποία είναι κύρια ιδιότητα αυτού του MOF που συμβάλλει στην υπερ-υδροφοβικότητα του και στην ικανότητα αυτόκαθαρισμού του. Αυτό το καθιστά ένα υλικό πολλά υποσχόμενο για βιομηχανικές εφαρμογές σε υφάσματα ανθεκτικά στους λεκέδες, βαφές και άλλους ρυπαντές.

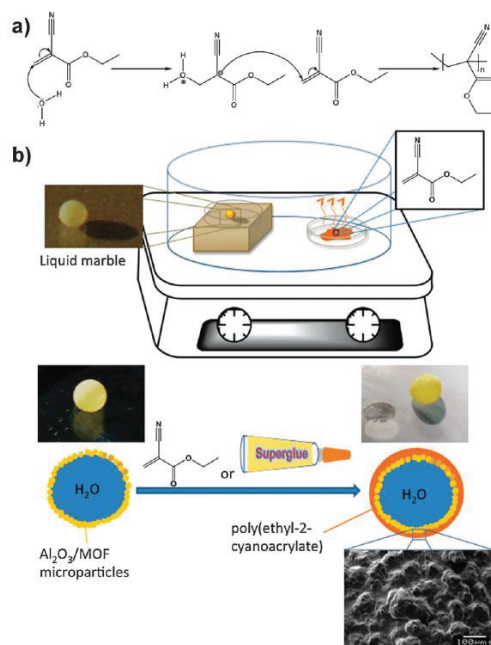


Σχήμα 1.3.2.3β (a) Εικόνα 2D-AFM των σωματιδίων του NMOF-1 ως επικάλυψη στην γυάλινη επιφάνεια, (b) αντίστοιχη εικόνα 3D-AFM, (c) εικόνα 3D-AFM τριών μικροσφαιριδίων του NMOF-1 και (d) αντίστοιχη εικόνα μεγαλύτερης ανάλυσης, η οποία δείχνει την τραχύτητα των μικρο-σωματιδίων.

1.3.2.4 Υγρά Μάρμαρα

Μία λιγότερο γνωστή εφαρμογή για τα υδρόφοβα MOFs είναι τα υγρά μάρμαρα. Το υγρό μάρμαρο είναι ένα αντικείμενο που μοιάζει με σφαίρα και διαμορφώνεται έτσι λόγω του ότι ένα υγρό είναι εντελώς ενθυλακωμένο σε μια υδρόφοβη σκόνη μικρο ή νανοσωματιδίων.²⁸⁶ Τα υγρά μάρμαρα έχουν χρησιμοποιηθεί ως μικροσκοπικοί αντιδραστήρες,²⁸⁷ μικροαντλίες,²⁸⁸ αισθητήρες pH,²⁸⁹ αισθητήρες αερίου²⁹⁰ και αισθητήρες μόλυνσης νερού.²⁹¹ Αρκετά υδρόφοβα σωματίδια έχουν διερευνηθεί για την συγκεκριμένη εφαρμογή όπως υπερυδρόφοβη αερογέλη (αεροπηκτώματα) πυριτίας και Fe_3O_4 , αλλά ελάχιστα έχουν αναφερθεί για υδρόφοβα MOFs. Το τροποποιημένο με ομάδες υπεροφθοροοκτυλίου NH_2 -MIL-53(Al), είναι ένα από τα εξαιρετικά υδρόφοβα MOFs που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή υγρών μαρμάρων.²⁹² Η απομόνωση του υλικού αυτού πραγματοποιήθηκε με μετασυνθετική τροποποίηση των μικροσωματιδίων. Οι αμινομάδες των τερεφθαλικών

υποκαταστατών αντιδρούν με το υπερφθοροοκτανούλοχλωρίδιο, μετατρέποντάς τα σωματίδια από εξαιρετικά υδρόφιλα σε υπερυδρόφοβα. Η δημιουργία υγρού μαρμάρου από το συγκεκριμένο MOF χρησιμοποιήθηκε ως μικροαντιδραστήρας για τον πολυμερισμό του κυανοακρυλικού (Σχήμα 1.3.2.4).



Σχήμα 1.3.2.4 (a) Μηχανισμός πολυμερισμού κυανοακρυλικού, (b) Απεικόνιση του επιφανειακού πολυμερισμού του 2-κυανοακρυλικού αιθυλεστέρα στο υγρό μάρμαρο NH₂-MIL-53(Al).

Ο επιφανειακός πολυμερισμός πραγματοποιείται στην εξωτερική επιφάνεια των υγρών μαρμάρων. Αυτή η προσέγγιση του επιφανειακού πολυμερισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί βιομηχανικά για τον οικονομικό σχηματισμό βιοαποικοδομήσιμων υγρών καψουλών.

1.4 Τροποποίηση Επιφανειών

Στη συγκεκριμένη διατριβή αναφέρουμε ενσωμάτωση MOFs σε υποστρώματα μετά την τροποποίηση της επιφάνειας τους με πολυτοπαμίνη. Οπότε κρίνεται σκόπιμο παρακάτω να αναφερθούμε σε μεθόδους τροποποίησης επιφανειών, εστιάζοντας κυρίως στη μέθοδο επικάλυψης με πολυτοπαμίνη.

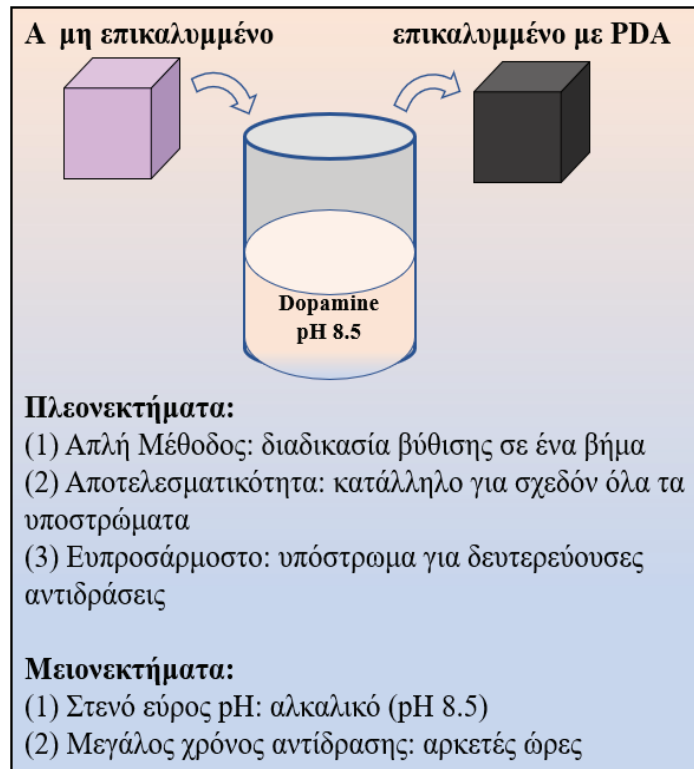
Λόγω της ιδιαίτερης σημασίας των επιφανειών, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για τροποποίηση επιφανειών ώστε να ικανοποιούνται οι αυξανόμενες απαιτήσεις των επιφανειακών ιδιοτήτων για διάφορες εφαρμογές. Έτσι κάποιες από τις στρατηγικές

φυσικής τροποποίησης επιφανειών που έχουν αναφερθεί είναι η επίστρωση με περιστροφή, η επίστρωση με ψεκασμό και η επικάλυψη με εμφύπτισμα. Οι τεχνικές εναπόθεσης ατμών όπως η εναπόθεση χημικών ατμών και η εναπόθεση ατομικού στρώματος είναι επίσης γνωστές μέθοδοι στην μηχανική επιφανειών.²⁹³

Για την τροποποίηση επιφανειών έχει αναφερθεί μία νέα τεχνική, η οποία βασίζεται στην χημεία των μυδίων.²⁹⁴⁻²⁹⁶ Τα μύδια προσκολλούνται λόγω των πρωτεϊνών, οι οποίες περιέχουν λυσίνη και διυδροξυφαινυλαλανίνη (DOPA). Οι ομάδες κατεχόλης στη DOPA μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το υπόστρωμα μέσω ένταξης, ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, δεσμών υδρογόνου και άλλων ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Πρόσφατα διαπιστώθηκε πως και οι αμινομάδες της λυσίνης βοηθούν και αυτές στην προσκόλληση κάτω από το νερό.²⁹⁷ Η ντοπαμίνη είναι ένα μόριο με κατεχόλη και αμινομάδες, οι οποίες μπορούν να πολυμεριστούν μόνες τους για να σχηματίσουν ομοιόμορφη επικάλυψη σε διάφορες επιφάνειες. Επιπλέον, η επικάλυψη πολυντοπαμίνης (PDA) είναι μια ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος για μετασυνθετική τροποποίηση μέσω δεσμών υδρογόνου, ηλεκτροστατικής έλξης, χηλίωσης και ομοιοπολικών δεσμών. Λόγω της αποτελεσματικότητας της και της ευελιξίας αυτής της μεθόδου είναι η μέθοδος που προτιμάται περισσότερο στην μηχανική επιφανειών.

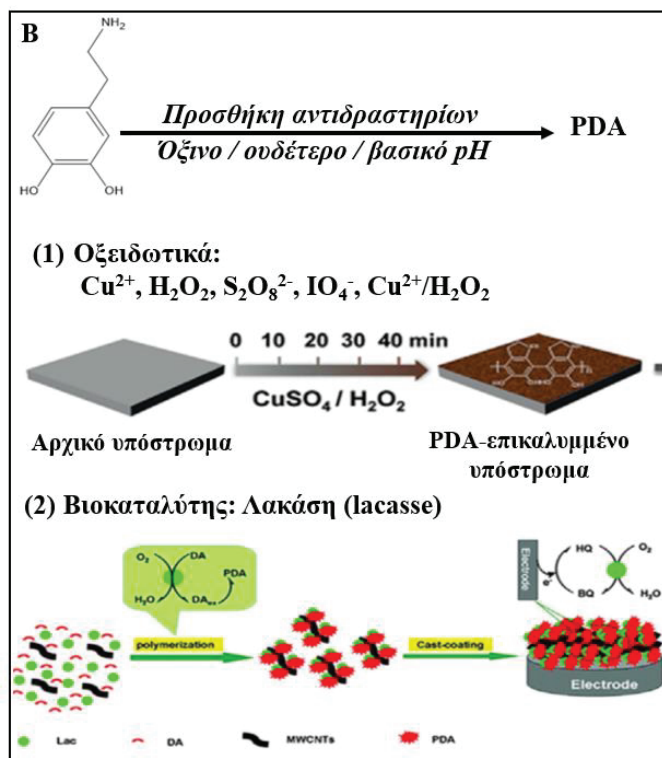
1.4.1 Μέθοδοι Πολυμερισμού Ντοπαμίνης

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.1.α, ο αυτο-πολυμερισμός της ντοπαμίνης πραγματοποιείται υπό ήπιες συνθήκες με μία απλή διαδικασία. Γενικά, το PDA σχηματίζεται υπό ασθενείς αλκαλικές συνθήκες ($\text{pH} > 7.5$) με το οξυγόνο να είναι το οξειδωτικό μέσο. Παρά την απλότητα και την αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου, υπάρχουν και κάποιοι περιορισμοί, λόγω των αλκαλικών συνθηκών που απαιτούνται για τον πολυμερισμό της ντοπαμίνης, οπότε η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε υλικά τα οποία είναι ασταθή σε αυτές τις αλκαλικές συνθήκες. Επιπλέον, η εναπόθεση του PDA είναι μια χρονοβόρα διαδικασία, η οποία διαρκεί αρκετές ώρες για να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη επίστρωση στις περισσότερες επιφάνειες των υλικών. Αν και με την αύξηση της συγκέντρωσης του O_2 ^{298,299} ή της συγκέντρωσης της ντοπαμίνης³⁰⁰ μπορεί να αυξηθεί και η κινητική οξείδωσης της ντοπαμίνης και πάλι δεν μπορεί να ξεπεραστεί το πρόβλημα της σταθερότητας των υποστρωμάτων σε αλκαλικά διαλύματα.



Σχήμα 1.4.1α Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου (Α) επικάλυψης PDA σε αλκαλικές συνθήκες.²⁹⁸⁻³⁰⁰

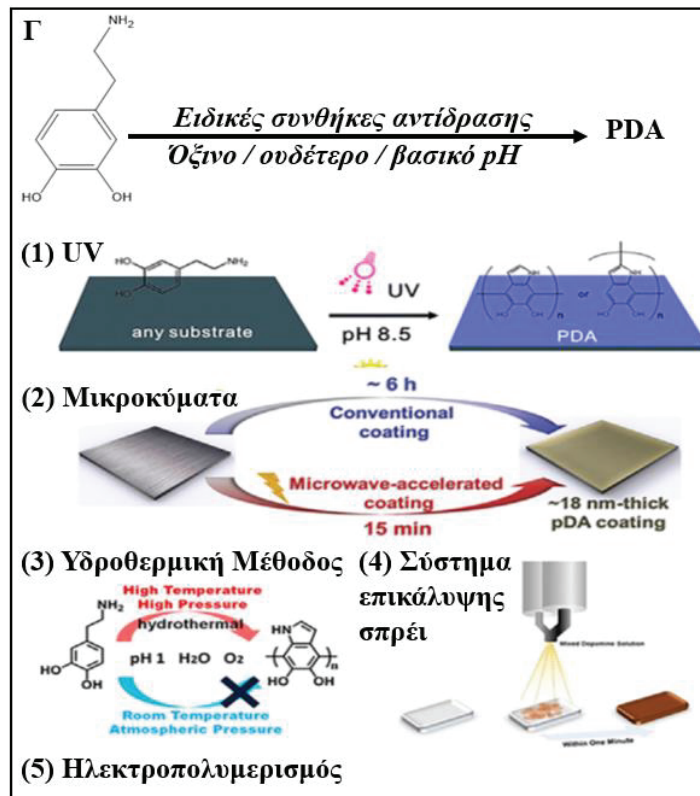
Για την επίλυση αυτού του προβλήματος, έχουν αναπτυχθεί αρκετές συνθετικές μέθοδοι (Σχήμα 1.4.1β), οι οποίες περιλαμβάνουν και την εισαγωγή πρόσθετων οξειδωτικών μέσων³⁰¹⁻³⁰³ και καταλυτών³⁰⁴. Κάποια από τα οξειδωτικά όπως το υπερθειικό αμμώνιο, το υπερϊωδικό νάτριο και το χλωριούχο κάλιο μπορούν να οδηγήσουν στον πολυμερισμό της ντοπαμίνης σε ουδέτερα ή ακόμα και σε όξινα υδατικά μέσα.^{301,302} Έχει αναφερθεί, επίσης ότι με την προσθήκη $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ οι παραγόμενες ελεύθερες ρίζες επιταχύνουν την οξείδωση και τον πολυμερισμό της ντοπαμίνης στο διάλυμα.³⁰⁵ Επιπλέον και με την ύπαρξη βιοκαταλυτών όπως η λακάση (laccase) επιταχύνεται η οξείδωση και ο πολυμερισμός της ντοπαμίνης υπό ασθενείς όξινες συνθήκες (pH~ 6).³⁰⁴



Σχήμα 1.4.1β Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου (B) επικάλυψης PDA με προσθήκη οξειδωτικών μέσων ή καταλυτών.^{304,305}

Άλλη μία μέθοδος με την οποία μπορούμε να επιτύχουμε τον σχηματισμό πολυνοτοπαμίνης σε ένα ευρύ φάσμα pH είναι με την αλλαγή των συνθηκών αντίδρασης όπως υψηλή θερμοκρασία και πίεση,³⁰⁶ υπεριώδη ακτινοβολία (UV),^{307,308} μικροκύματα³⁰⁹ και ηλεκτροχημική ενεργοποίηση (Σχήμα 1.4.1γ). Για παράδειγμα ο πολυμερισμός ντοπαμίνης μπορεί να προκληθεί από υπεριώδη ακτινοβολία, επειδή η ακτινοβολία UV ενεργοποιεί τη δημιουργία οξυγόνου (ROS) (δρουν όπως οι ρίζες υδροξυλίου) επιταχύνουν τον πολυμερισμό ντοπαμίνης ακόμη και κάτω υπό όξινες συνθήκες.³⁰⁸ Επίσης, με υδροθερμικές μεθόδους θα μπορούσαμε να επεκτείνουμε το εύρος pH στο οποίο επιτυγχάνεται ο πολυμερισμός της ντοπαμίνης (έως pH~1) και η πολυνοτοπαμίνη να παρουσιάζει τα ίδια χαρακτηριστικά με εκείνα που έχουμε από τον πολυμερισμό της σε βασικές συνθήκες.³⁰⁶ Επιπλέον η επικάλυψη με PDA μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω ηλεκτροπολυμερισμού της ντοπαμίνης.³¹⁰ Η μέθοδος του ηλεκτροπολυμερισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί σε απαερωμένο διάλυμα με το PDA να εναποτίθεται κατευθείαν στο ηλεκτρόδιο. Αυτή η διαδικασία είναι μία απλή και αποτελεσματική μέθοδος επικάλυψης PDA για αγωγή υλικά. Πρόσφατα αναφέρθηκε πως η στοιχειομετρική αναλογία ντοπαμίνης και οξειδωτικού μέσου

είναι η μεταβλητή που καθορίζει τον ρυθμό σχηματισμού PDA. Έτσι αναπτύχθηκε μία εξαιρετικά γρήγορη μέθοδος επικάλυψης PDA (f-PDA) μέσω ενός σπρέι συστήματος επικάλυψης. Με αυτήν τη μέθοδο, η επικάλυψη PDA (20 nm) σε στερεά υποστρώματα διαρκεί μόνο 1 λεπτό ενώ απαιτούνται 4 ώρες με κλασικές μεθόδους επικάλυψης PDA, για το ίδιο πάχος επικάλυψης.³¹¹



Σχήμα 1.4.1γ Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου (Γ) επικάλυψης PDA με εφαρμογή ειδικών συνθηκών αντίδρασης.^{306,307,309,311}

1.1.5 Στόχοι της παρούσας διατριβής

Η ρύπανση των υδάτινων πόρων από τοξικά απόβλητα αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπου είναι το Cr(VI), το οποίο συναντάται σε διάφορες μορφές ως διχρωμικά (Cr₂O₇²⁻), όξινα-χρωμικά (HCrO₄⁻), ή χρωμικά ιόντα (CrO₄²⁻) ανάλογα με την οξύτητα/βασικότητα του νερού. Το Cr(VI) είναι ένα πολύ γνωστό καρκινογόνο, το οποίο απελευθερώνεται στο περιβάλλον από τα βυρσοδεψεία, μονάδες επιχρωμίωσης, τις βιομηχανίες χρωμάτων κ.α.^{312,313}

Η ιοντο-ανταλλαγή θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματική και σχετικά φθηνή μέθοδος για τον καθαρισμό των αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI).³¹⁴ Αρκετά ροφητικά υλικά έχουν δοκιμαστεί για αυτόν το σκοπό. Οργανικές ρητίνες με λειτουργικές ομάδες που προσδίδουν ιδιότητα εκλεκτικής ρόφησης κατιόντων ή ανιόντων, είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα ροφητικά σε ποικίλες διεργασίες για τον καθαρισμό πόσιμου νερού.³¹⁴ Εμπορικά διαθέσιμες ρητίνες, με αμίνες ως λειτουργικές ομάδες, έχουν δείξει ιδιαίτερα υποσχόμενες ιδιότητες ρόφησης Cr(VI).³¹⁵ Τέτοια υλικά, όμως δεν έχουν μόνο σχετικά υψηλό κόστος αλλά επίσης ροφούν Cr(VI) μέσω αναγωγής/καταβύθισης Cr(OH)₃. Έτσι τέτοιες ρητίνες οξειδώνονται και αποσυντίθενται μη μπορώντας να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Επιπλέον, ορισμένες δοκιμές αποδεικνύουν ότι αυτές οι ρητίνες οι οποίες έχουν απορροφήσει Cr(VI) δεν είναι ασφαλείς για την απόρριψη τους ως μη επικίνδυνα στερεά απόβλητα, εξαιτίας της απελευθέρωσης Cr.³¹⁵ Από την άλλη πλευρά, τα μεταλλο-υδροξείδια LDHs, τα τυπικά ανόργανα ανιον-ανταλλακτικά υλικά, είναι χαμηλού κόστους αλλά δείχνουν σχετικά αργή κινητική ρόφησης και έχουν περιορισμένη εκλεκτικότητα παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων.³¹⁶

Η επεξεργασία των πυρηνικών αποβλήτων αποτελεί επίσης ένα μεγάλο περιβαλλοντικό ζήτημα.³¹⁷ Το τεχνήτιο, που συναντάται κυρίως στην οξοανιονική του μορφή TcO₄⁻, θεωρείται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους που υπάρχουν στα πυρηνικά απόβλητα, καθώς έχει μεγάλο χρόνο ημιζωής ($t_{1/2}=2.13 \cdot 10^5$ χρόνια) και μεγάλη κινητικότητα.³¹⁸ Μια κοινή και επιτυχημένη μέθοδος δέσμευσης TcO₄⁻ είναι η ιοντοανταλλαγή ενώ αρκετά υλικά ιοντοανταλλαγής έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής, συμπεριλαμβανομένων οργανικών ρητινών/πολυμερών και ανόργανων ροφητών.³¹⁸⁻³²⁵ Ωστόσο, για τα νέα ροφητικά υλικά TcO₄⁻ απαιτούνται βελτιωμένες ιδιότητες, όπως υψηλές ικανότητες ρόφησης, εκλεκτικότητα, γρήγορη ρυθμοί ρόφησης, επαναχρησιμοποίηση κ.λπ., με στόχο την αποτελεσματικότητά τους σε πραγματικές εφαρμογές.

Εκτός από ανόργανους ρύπους, οργανικοί ρύποι είναι εξίσου επικίνδυνοι. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα οργανικών ρύπων είναι τα οργανικά φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας. Πρόκειται για ενώσεις με αρωματικούς δακτυλίους συζευγμένους με διπλούς δεσμούς άνθρακα ή και ομάδες καρβονυλίου, οι οποίες απορροφούν την ακτινοβολία UV όπως η Βενζοφαινόνη-3 (BZ3), το 4-ισοαμυλ μεθοξικινναμωμικό (IMC), η 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφορά (4-MBO), το οκτοκρυλένιο (OCR), το 2-αιθυλεξυλ 4-

μεθοξικιναμωμικό (EMC) και το αιθυλεξυλ διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP). Αυτές οι χημικές ουσίες βρίσκονται σε αντηλιακά προϊόντα και είναι εξαιρετικά τοξικές για το οικοσύστημα των κοραλλιογενών υφάλων και γενικότερα για το περιβάλλον ακόμη και σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις.

Πέρα από την ρόφηση και η ανίχνευση των ρύπων είναι το ίδιο σημαντική.³²⁶⁻³³¹ Οι αναλυτικές μέθοδοι με βάση την φωτοφωταύγεια είναι ιδιαίτερα υποσχόμενες λόγω της ευκολίας και της υψηλής αποτελεσματικότητας με την οποία μπορεί να ανιχνευθεί ένα μόριο.³³² Επιπλέον αυτές οι αναλυτικές τεχνικές μπορούν εύκολα να εφαρμοστούν σε φορητές συσκευές οι οποίες είναι κατάλληλες για επί τόπου μετρήσεις. Έτσι, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον η ανάπτυξη νέων υλικών τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν ως ανιχνευτές για διάφορους αναλύτες μέσω φωτοφωταύγειας.

Τα Μεταλλο-Οργανικά Πλέγματα (MOFs) είναι μια σχετικά καινούργια κατηγορία υλικών που μπορούν να συνδυάζουν μεγάλο πορώδες και κατάλληλες λειτουργικές ομάδες με αποτέλεσμα να μπορούν να βρουν εφαρμογή τόσο στη ρόφηση ανόργανων και οργανικών ρύπων όσο και στην ανίχνευση τους μέσω φωτοφωταύγειας. Ωστόσο, οι μελέτες για MOFs ως ροφητές για ανόργανους και οργανικούς ρύπους, αλλά και ως αισθητήρες φωτοφωταύγειας για ανόργανα ιόντα, οι οποίες προϋπήρχαν της παρούσας διατριβής, ήταν πολύ περιορισμένες. Στην πραγματικότητα, στην παρούσα διατριβή παρουσιάζονται για πρώτη φορά μελέτες ρόφησης ιόντων με MOFs υπό συνθήκες ροής, όπως επίσης παρουσιάζονται κάποια από τα πρώτα παραδείγματα MOFs που είναι αποτελεσματικά τόσο ως ροφητές ανιόντων όσο και ως αισθητήρες φωτοφωταύγειας για αυτά. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η παρούσα διατριβή εστίαστηκε σε MOFs Zr^{4+} με τερεφθαλικούς υποκαταστάτες, δεδομένης της σταθερότητας τους σε υδατικά διαλύματα (από εξαιρετικά όξινα ως και αλκαλικά), ευκολία σύνθεσης τους και του σχετικά χαμηλού κόστους τους που είναι ελκυστικό για πρακτικές εφαρμογές. Τα συγκεκριμένα MOFs που απομονώθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής παρουσίασαν εξαιρετική ικανότητα ρόφησης/ανίχνευσης για τοξικά ή ραδιενεργά ανιόντα ή οργανικά υδρόφοβα μόρια, που τα καθιστά υποσχόμενα για περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Συνοπτικά οι επιμέρους στόχοι της παρούσας διατριβής ήταν οι παρακάτω:

1. Ανάπτυξη νέων συνθετικών μεθόδων για MOFs Zr^{4+} με τερεφθαλικούς υποκαταστάτες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως ροφητές και αισθητήρες φωτοφωταύγειας τοξικών ή ραδιενεργών ανιόντων, όπως Cr(VI), Se(IV), Se(VI), Re(VII), Tc(VII).
2. Ανάπτυξη σύνθετων υλικών με βάση MOFs Zr^{4+} με τερεφθαλικούς υποκαταστάτες και οργανικά πολυμερή (όπως το αλγινικό οξύ) τα οποία έχουν τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως στατικές φάσεις σε στήλες ιοντοανταλλαγής (οι οποίες στην πράξη χρησιμοποιούνται για εφαρμογές επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων).
3. Ανάπτυξη νέων πορωδών υδρόφοβων και υπερυδρόφοβων MOFs Zr^{4+} μέσω χρήσης τερεφθαλικών υποκαταστατών με υδρόφοβες ομάδες αλκυλαμίνης.
4. Ακίνητοποίηση των υδρόφοβων και υπερυδρόφοβων MOFs σε βαμβακερά υφάσματα τα οποία με τη σειρά τους αποκτούν υδρόφοβο και υπερυδρόφοβο χαρακτήρα αντίστοιχα.
5. Μελέτες ρόφησης ανόργανων ανιόντων τόσο με πειράματα διαλείποντος έργου (batch sorption) όσο και υπό συνεχή ροή με χρήση ιοντοανταλλακτικών στηλών.
6. Μελέτες φωτοφωταύγειας για ανίχνευση ιχνών τοξικών ανιόντων με χρήση φωτοφωταυγών MOFs Zr^{4+} με τερεφθαλικούς υποκαταστάτες τα οποία παρουσιάζουν παράλληλα σημαντική ροφητική ικανότητα για τα συγκεκριμένα ανιόντα.
7. Μελέτες ρόφησης οργανικών υδρόφοβων μορίων με χρήση υδρόφοβων/υπερυδρόφοβων MOFs Zr^{4+} ακίνητοποιημένων σε βαμβακερά υφάσματα.

Πέρα από τους παραπάνω επιμέρους στόχους, ο τελικός σκοπός-στόχος της παρούσας διατριβής αποτελεί η ανάπτυξη νέων υλικών με βάση τα MOFs τα οποία θα μπορούσαν να συνεισφέρουν σημαντικά στην αντιμετώπιση ή/και στην παρακολούθηση της ρύπανσης υδάτινων πόρων από τοξικά ανόργανα ή/και οργανικά είδη.

2. Πειραματικό Μέρος

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αντιδραστήρια

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες (δευτεριωμένοι και μη) που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των οργανικών υποκαταστατών, των μεταλλοργανικών πολυμερών και των σύνθετων υλικών ήταν εμπορικά διαθέσιμα (υψηλής καθαρότητας $\geq 99.9\%$) και χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν. Το H_2O που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο.

Πιο συγκεκριμένα η σύνθεση όλων των υποκαταστατών ξεκίνησε με αρχικό αντιδραστήριο, το εμπορικό 2-αμινοτερεφθαλικό οξύ (NH_2BDC), το άλας του μετάλλου ήταν το τετραχλωριούχο ζirkόνιο ($ZrCl_4$) ενώ ο οργανικός διαλύτης και τα οξέα που ήταν απαραίτητα για την απομόνωση των μεταλλοργανικών πολυμερών, ήταν N,N' -διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), υδροχλωρικό οξύ (HCl), οξικό οξύ (CH_3COOH) και νιτρικό οξύ (HNO_3).

Επιπλέον, για την απομόνωση των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε το αλγινικό νάτριο (sodium alginate, SA), για την σύνθεση των υφασμάτων με μεταλλοργανικά πολυμερή ήταν απαραίτητη η αρχική επεξεργασία του υφάσματος με υδροχλωρική ντοπαμίνη (dopamine hydrochloride), ενώ το ύφασμα ήταν 100% από βαμβάκι. Τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν κυρίως από τις εταιρείες Aldrich, Merck και Alfa Aesar.

2.2 Σύνθεση Υλικών

Παρακάτω περιγράφονται οι συνθετικές πορείες που οδήγησαν αρχικά στους οργανικούς υποκαταστάτες, στη συνέχεια στα μεταλλο-οργανικά πολυμερή, στα σύνθετα υλικά που απομονώθηκαν όπως επίσης και στα τροποποιημένα υφάσματα τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

2.2a Οργανικοί Υποκαταστάτες

1.2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμινο) τερεφθαλικό οξύ (H_2PATP)

Η 2-πυριδινοκαρβοξαλδεΰδη (0.884 g, 8.25 mmol) προστέθηκε σε αναδευόμενο εναιώρημα 2-αμινο-τερεφθαλικού οξέος (1 g, 5.5 mmol NH_2-H_2BDC) σε μεθανόλη (70 mL MeOH), σε μια σφαιρική φιάλη των 100 mL. Μέσα σε λίγα λεπτά σχηματίστηκε ένα διαυγές κίτρινο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

διάλυμα. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε σταδιακά στερεό βορο-υδρίδιο του νατρίου (2.08 g, 55 mmol NaBH_4). Το μείγμα που προέκυψε αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 ώρες με αποτέλεσμα την καταβύθιση ενός λευκού στερεού, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με μεθανόλη (MeOH) και ξηράθηκε στον αέρα. Στη συνέχεια, το προϊόν επαναδιαλύθηκε σε νερό και καταβυθίστηκε με υδροχλωρικό οξύ. Απόδοση: 1 g, 67% (με βάση το $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$).

2. 2,5-διάμινο-τερεφθαλικό οξύ [(NH_2)₂- H_2BDC]

Η σύνθεση του συγκεκριμένου υποκαταστάτη περιλαμβάνει τρία στάδια σύνθεσης. Αρχικά γίνεται απομόνωση του φορμαμιδοτερεφθαλικού οξέως, στη συνέχεια του 2-αμινο-5-νιτροτερεφθαλικού οξέως και τέλος απομονώνεται το 2,5-διαμινοτερεφθαλικό οξύ. Αρχικά για τη σύνθεση του φορμαμιδοτερεφθαλικού οξέως, προστέθηκαν 30 ml φορμαμιδίου σε εναιώρημα αμινοτερεφθαλικού οξέως (6g, 33mmol) και θερμάνθηκε στους 150 °C, μέχρις ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Το φορμαμιδοτερεφθαλικό οξύ κρυστάλλωσε μετά τη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου και απομονώθηκε με διήθηση. Η ανακρυστάλλωση του προϊόντος διεξήχθη με διάλυση του σε διττανθρακικό νάτριο συγκέντρωσης 0.1 M, διήθηση και οξίνιση του διηθήματος με οξικό οξύ (pH = 3). Απόδοση: 5.2 g, 75% (με βάση το $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$).

Για το επόμενο στάδιο του 2-αμινο-5-νιτροτερεφθαλικού οξέως, προστέθηκαν 20 ml ατμίζοντας νιτρικού οξέως στο εναιώρημα φορμαμιδοτερεφθαλικού οξέως (5 g, 24 mmol) και το μίγμα ψύχθηκε στους -20 °C σε λουτρό πάγου-άλατος. Στη συνέχεια προστέθηκε στο μίγμα θειικό οξύ (10 ml) στάγδην, διατηρώντας τη θερμοκρασία κάτω από 0 °C. Το διαυγές κίτρινο διάλυμα μεταφέρεται σε 100 g πάγου και ψύχεται κατά τη διάρκεια της νύχτας στους -20 °C. Το κίτρινο ίζημα που δημιουργήθηκε διηθήθηκε και εκπλύθηκε πολλές φορές με παγωμένο νερό. Απόδοση: 5.1 g, 94% (με βάση το $\text{NHCHO-H}_2\text{BDC}$).

Για το τελικό στάδιο, την απομόνωση του 2,5-διαμινοτερεφθαλικού οξέως παρασκευάστηκε ένα διάλυμα 2-αμινο-5-νιτροτερεφθαλικού οξέως (5 g, 22 mmol) σε 50 ml H_2O και KOH το οποίο περιείχε 10% Pd σε ενεργό άνθρακα. Στο μίγμα αυτό υπήρξε παροχή καθαρού H_2 για 8 ώρες. Η αντίδραση παρακολούθηθηκε με χρωματογραφία TLC. Ο καταλύτης απομακρύνθηκε με διήθηση και το διήθημα οξινίστηκε με οξικό οξύ (pH = 3) δίνοντας το τελικό επιθυμητό προϊόν 2,5-διαμινοτερεφθαλικό οξύ ως πράσινο στερεό. Απόδοση: 4 g, 92% (με βάση το $\text{NH}_2/\text{NO}_2\text{-H}_2\text{BDC}$).

3. Αλκυλάμινο-τερεφθαλικό οξύ (RNH-H₂BDC, R=C_nH_{2n+1}, n=2-12)

Η σύνθεση των πολυτοπικών υποκαταστατών RNH-H₂-BDC περιλαμβάνει προσθήκη της αλδεϋδης C_nH_{2n+1}CHO (n=2-12) (ακεταλδεϋδης, ισοβουτυραλδεϋδης, προπιοναλδεϋδης, βουτυραλδεϋδης, πεντανάλης, εξαναλδεϋδης, επταναλδεϋδης, οκταναλδεϋδης, εννεαλδεϋδης, δεκανάλης, ενδεκυλαλδεϋδης και δωδεκανάλης) (5.5 mmol) σε εναιώρημα NH₂-H₂BDC (0.200 g, 1.1 mmol) σε MeOH (10 ml). Το επόμενο βήμα είναι η σταδιακή προσθήκη στερεού NaBH₄ (0.416 g, 11 mmol) και ανάδευση του μίγματος για ~ 12 ώρες. Στη συνέχεια γίνεται η καταβύθιση στερεού με την προσθήκη διαιθυλαιθέρα (10 ml) και η απομόνωση του με διήθηση υπό κενό. Τέλος το στερεό το οποίο έχει απομονωθεί διαλύεται σε (20 ml) H₂O και γίνεται καταβύθιση με HCl (στάγδην έως pH~2). Αποδόσεις: 82% (2-Ethyl-amino BDC), 80% (2-Propyl-amino BDC), 73% (2-Isobutyl-amino BDC), 73% (2-Butyl-amino BDC), 69% (2-Pentyl-amino BDC), 67% (2-Hexyl-amino BDC), 76% (2-Heptyl-amino BDC), 74% (2-Octyl-amino BDC), 83% (2-Nonyl-amino BDC), 84% (2-Decyl-amino BDC), 91% (2-Undecyl-amino BDC), 92% (2-Dodecyl-amino BDC), υπολογίσθηκαν με βάση το NH₂-H₂BDC.

2.2β Μεταλλοργανικά πολυμερή[Zr₆O₄(OH)₄(NH₃⁺-BDC)₆]Cl₆·xH₂O (MOR-1)

Σε μία σφαιρική φιάλη διαλύθηκε το άλας ZrCl₄ (0.625g, 2.7mmol) σε 40mL H₂O και 10mL CH₃COOH (25%v/v) και στο διάλυμα αυτό προστέθηκε ο υποκαταστάτης NH₂-H₂BDC (0.679 g, 3.75 mmol) ως στερεό. Το κίτρινο αιώρημα που προέκυψε θερμαίνεται στους 110°C υπό ανάδευση (αντίδραση υπό συνθήκες reflux). Εντός λίγων λεπτών (5-10 λεπτά) παρατηρήθηκε η αλλαγή στο χρώμα του εναιωρήματος από κίτρινο που είχε αρχικά σε λευκό-υποκίτρινο. Μετά από 1 ώρα το στερεό MOR-1 απομονώθηκε με φυγοκέντρηση και ξηράθηκε στον αέρα. Στη συνέχεια το MOR-1 επεξεργάζεται με υδροχλωρικό οξύ (HCl ~ 4M) για να πρωτονιωθούν πλήρως οι λειτουργικές ομάδες του υποκαταστάτη (αμινομάδες) και επιπλέον να διαλυθεί τυχόν περίσσεια του υποκαταστάτη που δεν αντέδρασε. Απόδοση: 1g, 85% (με βάση το ZrCl₄).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

$H_{16}[Zr_6O_{16}(H_2PATP)_4]Cl_8 \cdot xH_2O$ (MOR-2)

Σε ένα γυάλινο δοχείο διαλύθηκε το άλας $ZrCl_4$ (0.625 g, 2.7 mmol) και ο υποκαταστάτης 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμινο) τερεφθαλικό οξύ (1.017 g, 3.75 mmol) σε 75 mL DMF και 5 mL HCl. Το δοχείο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο στους 120°C, όπου παρέμεινε αδιατάρακτο σε αυτήν τη θερμοκρασία για 20 h και κατόπιν αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Η κίτρινη σκόνη απομονώθηκε με διήθηση και ξηράνθηκε στον αέρα. Στη συνέχεια το MOR-2 κατεργάζεται με υδροχλωρικό οξύ (HCl ~ 4M) για να πρωτονιωθούν πλήρως οι λειτουργικές ομάδες του υποκαταστάτη. Απόδοση: 1g, 93% (με βάση το $ZrCl_4$).

$[Zr_6O_4(OH)_4((NH_2)_2BDC)_6]Cl_6 \cdot xH_2O$ (MOR-3)

Όσον αφορά τη σύνθεση του MOR-3 ακολουθήσαμε την ίδια συνθετική πορεία με αυτήν του MOR-2 με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης $(NH_2)_2$ -H₂BDC αντί για τον H₂PATP και επίσης η αντίδραση σύνθεσης πραγματοποιήθηκε σε μικρότερη κλίμακα. Συγκεκριμένα σε ένα φιαλίδιο διαλύθηκε $ZrCl_4$ (0.062 g, 0.27mmol) και $(NH_2)_2$ -H₂BDC (0.073 g, 0.375mmol) σε 4 ml DMF/HCl (με αναλογία 3.75:0.25). Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 120°C, όπου παρέμεινε αδιατάρακτο σε αυτήν τη θερμοκρασία για 20 h. Κατόπιν αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Η καφέ σκόνη που δημιουργήθηκε, διηθήθηκε, εκπλύθηκε με DMF και διαιθυλαιθέρα και ξηράθηκε στον αέρα. Στη συνέχεια το MOR-3 κατεργάζεται με υδροχλωρικό οξύ (HCl ~ 4M) για να πρωτονιωθούν πλήρως οι λειτουργικές ομάδες του υποκαταστάτη. Απόδοση: 0.084 g, 89% (με βάση το $ZrCl_4$).

$[Zr_6O_4(OH)_8(H_2O)_4((RNH-H_2BDC)_4]Cl_4 \cdot xH_2O$, όπου $R = C_nH_{2n+1}$ με $n=2-4$ (ETMOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF)

Οι συνθετικές πορείες για την απομόνωση αυτών των MOFs ήταν παρόμοιες με αυτές του MOR-2 και του MOR-3, όσον αφορά τις αναλογίες των αντιδραστηρίων με την μόνη διαφορά ότι χρησιμοποιήσαμε νιτρικό οξύ αντί για υδροχλωρικό ως πρόσθετο. Συγκεκριμένα, σε κάθε φιαλίδιο διαλύθηκαν το $ZrCl_4$ (0.062 g, 0.27mmol) και 0.375 mmol από τον εκάστοτε υποκαταστάτη (για 2-αιθυλάμινο τερεφθαλικό οξύ: 0.078 g, 2-προπυλάμινο τερεφθαλικό οξύ: 0.089 g, 2-ισοβουτυλάμινο τερεφθαλικό οξύ: 0.089 g, και

2- βουτυλάμινο τερεφθαλικό οξύ: 0.094 g) σε 4 ml DMF/HNO₃ (με αναλογία 3.75:0.25), και το αντιδρών μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία 120°C για 20 h. Τα πολυκρυσταλλικά υλικά που προέκυψαν, απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και ακετόνη και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση: 96% (ET-MOF), 90% (PROP-MOF), 97% (SBUT-MOF), 98% (BUT-MOF), υπολογίσθηκαν με βάση το ZrCl₄.

[Zr₆O₄(OH)₈(H₂O)₄((RNH-H₂BDC)₄]Cl₄·xH₂O), όπου R=C_nH_{2n+1} με n=5-12 (PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF)

Οι συνθέσεις των συγκεκριμένων MOFs γίνεται ανάλογα με τα προηγούμενα MOFs με τη διαφορά ότι χρησιμοποιείται CH₃COOH (0.5 ml) ως πρόσθετο αντί για νιτρικό. Απόδοση: 98% (PENT-MOF), 96% (HEX-MOF), 98% (HEPT-MOF), 97% (OCT-MOF), 92% (NON-MOF), 87% (DEC-MOF), 94% (UNDEC-MOF), 94% (DODEC-MOF), υπολογίσθηκαν με βάση το ZrCl₄.

2.2γ Σύνθετα υλικά

MOR-1-HA

Το MOR-1-HA απομονώθηκε με την ίδια διαδικασία όπως εκείνη που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του MOR-1, με εξαίρεση ότι δεν απομονώθηκε το στερεό στο τέλος με φυγοκέντρηση αλλά προστέθηκε διάλυμα αλγινικού νατρίου (40 ml 0.05% κατά βάρος υδατικού διαλύματος s.a. 20 mg) στο εναιώρημα του MOR-1. Η καταβύθιση του MOR-1-HA παρατηρήθηκε αμέσως. Για να ολοκληρωθεί η κατακρήμνιση πλήρως προστέθηκε διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (με τελική συγκέντρωση ~ 4M), οπότε με αυτόν τον τρόπο πρωτονιώθηκαν οι αμινομάδες και απομακρύνθηκε οποιαδήποτε ποσότητα του αρχικού υποκαταστάτη NH₂-H₂BDC, που δεν είχε αντιδράσει. Τέλος, το MOR-1-HA απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με νερό και ακετόνη και ξηράθηκε υπό κενό. Απόδοση: 0.85 g.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το αλγινικό νάτριο (20 mg, 0.1 mmol) μετασχηματίζεται πλήρως στο αδιάλυτο (κάτω από όξινες συνθήκες) αλγινικό οξύ (17.6 mg, 0.1 mmol), το ποσοστό του βάρους του αλγινικού οξέως στο σύνθετο θα είναι ίσο με τη μάζα αλγινικού οξέως (g)×100/ μάζα σύνθετου (g) = 0.0176×100/0.85 ~ 2.1%

MOR-2-HA

Για τη σύνθεση του MOR-2-HA αρχικά διαλύονται 0.1g αλγινικού νατρίου (SA) σε 200mL θερμό νερό, και αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια σε 40mL του διαλύματος SA προστίθεται 1g MOR-2. Με τη χρήση υπερήχων και μαγνητική ανάδευση σχηματίζεται ένα αιώρημα MOR-2-SA. Σε αυτό το αιώρημα, προστίθεται HCl (με τελική συγκέντρωση 4M) υπό ανάδευση. Το σύνθετο υλικό καταβυθίστηκε αμέσως και απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με νερό και ακετόνη και ξηράνθηκε υπό κενό. Απόδοση: 0.87g.

Αντίστοιχα, το ποσοστό βάρους του αλγινικού οξέως στο σύνθετο είναι ίσο με τη μάζα του αλγινικού οξέως (g)×100/ μάζα σύνθετου (g) = $0.0176 \times 100 / 0.87 \sim 2.0$

BUT-MOF/HA

Για τη σύνθεση του BUT-MOF/HA αρχικά διαλύονται 0.1g αλγινικού νατρίου (SA) σε 200mL θερμό νερό, και αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια σχηματίζεται ένα εναιώρημα BUT-MOF-SA με την προσθήκη 1g BUT-MOF στα 20mL του διαλύματος SA. Σε αυτό το αιώρημα, προστίθεται HCl (με τελική συγκέντρωση 4M) υπό ανάδευση. Το σύνθετο υλικό καταβυθίστηκε αμέσως και απομονώθηκε με διήθηση ενώ στην συνέχεια κατεργάστηκε επιπλέον με υδροχλωρικό οξύ (HCl ~ 4M) για να πρωτονιωθούν πλήρως οι λειτουργικές ομάδες του, εκπλύθηκε με νερό και ακετόνη και ξηράνθηκε υπό κενό. Απόδοση: 0.915g.

Αντίστοιχα, το ποσοστό βάρους του αλγινικού οξέως στο σύνθετο είναι ίσο με τη μάζα του αλγινικού οξέως (g)×100/ μάζα σύνθετου (g) = $0.0088 \times 100 / 0.92 \sim 1.0$

2.2δ Υλικά τα οποία προέκυψαν μετά την Ρόφηση Ανιόντων

Η απομόνωση των υλικών τα οποία έχουν προσροφήσει ανιόντα γίνεται ως εξής: Στο διάλυμα του προς ρόφηση ανιόντος (σε περίσσεια ανάλογα με το είδος του ανιόντος από 6-10 φορές) σε 10mL νερό, προστίθεται το MOF (~ 0.4 mmol). Στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε μαγνητική ανάδευση για 1h. Τέλος, τα πολυκρυσταλλικά υλικά, απομονώνονται με διήθηση, εκπλένονται αρκετές φορές με νερό και ακετόνη και ξηραίνονται στον αέρα.

2.2ε Τροποποιημένα υφάσματα με μεταλλοργανικά πολυμερή

A. Επικάλυψη υφασμάτων με πολυντοπαμίνη.

Αρχικά το ύφασμα (διαστάσεων 2.2 cm x 3 cm, μάζας 0.118 g) εκπλύθηκε 2-3 φορές με μεθανόλη (MeOH) και αφέθηκε να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν το ύφασμα τοποθετήθηκε σε διάλυμα 0.024 g υδροχλωρικής ντοπαμίνης (dopamine hydrochloride) σε 12 mL Tris-base/H₂O (συγκέντρωσης 10mM) και αφέθηκε υπό ανάδευση για 4 ώρες. Το αποτέλεσμα ήταν η οξείδωση της ντοπαμίνης (λόγω αλκαλικών συνθηκών στο διάλυμα) και ο πολυμερισμός της δημιουργώντας μία επίστρωση πολυντοπαμίνης στην επιφάνεια του υφάσματος (ύφασμα-PDA). Τέλος, το ύφασμα-PDA αφαιρέθηκε από το διάλυμα εκπλύθηκε αρκετές φορές με νερό και ακετόνη και αφέθηκε να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

B. Ακίνητοποίηση MOFs σε ύφασμα-PDA.

Η ακίνητοποίηση MOFs πάνω σε ύφασμα-PDA πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη του υφάσματος, το οποίο είχε επικαλυφθεί με πολυντοπαμίνη, στο φιαλίδιο με τα αρχικά αντιδραστήρια για τη σύνθεση του επιθυμητού κάθε φορά μεταλλοργανικού πολυμερούς, διατηρώντας τις ίδιες αναλογίες. Συγκεκριμένα, για τη σύνθεση του ύφασμα/OCT-MOF στο φιαλίδιο αρχικά διαλύθηκαν το ZrCl₄ (0.062 g, 0.27mmol) και ο υποκαταστάτης 2-οκτυλάμινο τερεφθαλικό οξύ (0.110 g, 0.375 mmol) σε DMF/CH₃COOH (με αναλογία 3.75:0.25) και στην συνέχεια τοποθετήθηκε το ύφασμα-PDA (διαστάσεων 2.2 cm x 3 cm) και αφέθηκε σε θερμοκρασία 120°C για 20h. Το ύφασμα που προέκυψε, απομονώθηκε, εκπλύθηκε με DMF και ακετόνη και ξηράνθηκε στον αέρα.

2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR): Τα φάσματα ¹H-NMR και ¹³C-NMR των υποκαταστατών αλλά και των MOFs ελήφθησαν σε διαλύτη DMSO-d₆ και D₂O-NaOH αντίστοιχα, με το όργανο Bruker Advance 400, του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι), με συχνότητα συντονισμού πρωτονίου 400 MHz. Η θερμοκρασία λήψης των φασμάτων NMR ήταν σταθερή (298 K). Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα **Mnova NMR**.

Περίθλαση Ακτίνων X σε Σκόνη (PXRD): Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη έγιναν σε περιθλασίμετρο 1. Bruker D8 Advance X-ray (με πηγή ακτινοβολίας CuK α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 2. STOE-STADIMP εξοπλισμένο με έναν ασύμμετρο μονοχρωμάτορα Γερμανίου (με πηγή ακτινοβολίας CuK α 1, μήκους κύματος $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) και έναν μονοδιάστατο ανιχνευτή λωρίδας πυριτίου (MYTHEN2 1K από DECTRIS). Η ακτινοβολία Cu X-ray ρυθμίστηκε στα 40 kV και 40 mA. Η σκόνη του κάθε δείγματος τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα πολυμιδίου διαμέτρου 1mm (πολυμερές υπόστρωμα χωρίς αντανακλάσεις Bragg και κορυφές άνω των 10 μοιρών) και μετρήθηκε σε μία διάταξη Debye-Scherrer με περιστροφή ($\sim 200 \text{ rpm}$). Τα δεδομένα από 3 έως 125 μοίρες συλλέχθηκαν για μια περίοδο 17 ωρών με βήμα 0.005 μοιρών. Το όργανο βαθμονομήθηκε σύμφωνα με πρότυπο NIST Silicon (640d) πριν από τις μετρήσεις. 3. Malvern Panalytical X'Pert PRO με εστίαση γεωμετρίας K α 1. Η πολυκρυσταλλική σκόνη του κάθε δείγματος τοποθετήθηκε σε βοριοπυριτικό υάλινο τριχοειδή, διαμέτρου 1mm. Η ακτινοβολία (CuK α 1, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) ρυθμίστηκε στα 45 kV και 40 mA. Στην πλευρά της προσπίπτουσας ακτινοβολίας υπάρχει καθρέφτης εστίασης ακτίνων X με άνοιγμα 0.5°, σχισμής 0.5° μη διασποράς και Soller 0.04 rad. Ενώ στην πλευρά διάθλασης της ακτινοβολίας υπάρχει 0.04 rad Soller slits και PIXcel^{1D} ανιχνευτής ώστε να αποφευχθεί η διασπορά. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν για τέσσερις σαρώσεις σε μία διάταξη Debye-Scherrer με βήμα 0.0066 μοιρών σε μία πλατφόρμα περιστροφής ($\sim 300 \text{ rpm}$), με εύρος γωνίας 2 θ 4-90°. Δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στην ακτινοβολία ακόμη και μετά από 5 ώρες μετρήσεων ενώ όλες οι σαρώσεις αθροίστηκαν αυξάνοντας τα στατιστικά της μέτρησης.

Περίθλαση Ακτίνων X σε Σκόνη με Σύγχροτρο (SR-XRPD): Τα δεδομένα συλλέχθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος, στο περιθλασίμετρο σκόνης με ακτίνα ID22^{333,334} στις εγκαταστάσεις του Ευρωπαϊκού Συχνότρου (ESRF) στη Γκρενόμπλ. Τα πολυκρυσταλλικά δείγματα τοποθετήθηκαν σε βοριοπυριτικό υάλινο τριχοειδή, εσωτερικής διαμέτρου 1.0 mm, σφραγίστηκαν με κερί και στη συνέχεια στερεώθηκαν σε ένα γρήγορα περιστρεφόμενο τριχοειδή (1000 rpm) κατά μήκος του άξονα του περιθλασίμετρου. Τα διαγράμματα περίθλασης μετρήθηκαν με περίοδο 9 λεπτών χρησιμοποιώντας μέγεθος δέσμης 1.0 mm² (με ροή φωτονίων στο δείγμα $\sim 3 \times 10^{12}$ φωτονίων/δευτερόλεπτο). Ο ανιχνευτής αποτελείται από εννέα κρυστάλλους πυριτίου (111), βελτιώνοντας έτσι σημαντικά τη γωνιακή ανάλυση. Η περιστροφή σε συνδυασμό με την ταχεία συλλογή των δεδομένων εγγυάται δεδομένα

περίθλασης με βελτιωμένα στατιστικά. Συλλέχθηκαν περίπου 6 σαρώσεις ανά δείγμα (δύο σαρώσεις ανά θέση μετακινούμενη κατά 1.3 mm), με μήκος κύματος ακτινοβολίας 1.30003 (3) Å (Μάρτιος 2018) ή 1.30017 (2) Å (Σεπτέμβριος 2018), σε ένα εύρος 4.0-90.0° (με 10°/λεπτό). Στα δείγματα όπου δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές (π.χ. απόσβεση έντασης και μετατοπίσεις κορυφών) όλες οι σαρώσεις αθροίστηκαν αυξάνοντας τα στατιστικά της μέτρησης, ενώ σε εκείνα που παρατηρήθηκαν αλλαγές συλλέχθηκαν μόνο οι πρώτες σαρώσεις από τα μέρη των δειγμάτων που δεν είχαν υποστεί κάποια αλλαγή.

Pair Distribution Function Analysis (PDF): Για τις μετρήσεις ανάλυσης συνολικής σκέδασης (PDF), τα δείγματα σε σκόνη τοποθετήθηκαν σε τριχοειδή σωληνάκια Kapton (διαμέτρου 1 mm). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου ενώ τα δεδομένα περιθλάσεως συλλέχθηκαν με την τεχνική ταχείας απόκτησης ζεύγους (RA-PDF). Τα δεδομένα καταγράφηκαν σε ανιχνευτή Perkin-Elmer επίπεδης οθόνης ακτίνων X, ενέργειας 60 keV ($\lambda = 0.2114$ Å) στη γραμμή δέσμης 11-ID-C στο APS. Η συλλογή 200 καρέ με χρόνο έκθεσης 2 δευτερολέπτων ανά καρέ χρησιμοποιήθηκε για τη βελτίωση των στατιστικών καταμέτρησης. Τα δεδομένα ενσωματώθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα FIT2D. Ωστόσο, πραγματοποιήθηκαν διάφορες διορθώσεις στα δεδομένα, όπως αφαίρεση φόντου, σκέδαση Compton και φθορισμού, γεωμετρικές διορθώσεις, απορρόφηση κλπ. χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα PDFgetX2. Τέλος, η κανονικοποίηση των δεδομένων έγινε με 25 \AA^{-1} , πριν υπολογιστεί το PDF. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση PDF fit2 και PDFgui. Τα κρυσταλλογραφικά μοντέλα σύμφωνα με την ανάλυση Rietveld χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά μοντέλα για τη βελτίωση των δεδομένων PDF. Ο συντελεστής σκέδασης, οι παράμετροι μονάδων κυψελίδων, οι συντεταγμένες και οι ιστροπικοί θερμοί παράγοντες διορθώθηκαν ελεύθερα στην ανάλυση PDF χρησιμοποιώντας την ομάδα χώρου I4/m.

Η ανάλυση συνάρτησης κατανομής ζευγών (PDF) είναι μια αναλυτική τεχνική που μπορεί να παράσχει δομικές πληροφορίες από διαταραγμένα υλικά χρησιμοποιώντας το πλήρες πρότυπο XRD σε σκόνης. Το PDF περιγράφει την κατανομή των διατοματικών αποστάσεων σε ένα υλικό. Από το υπολογισθέν περίγραμμα ακτίνων X η καθορισμένη συνάρτηση δομής προσδιορίζεται ακολουθώντας τα αρχικά βήματα βασικής μείωσης των δεδομένων. Η λειτουργία της ακτινικής αμοιβαίας κατανομής ζεύγους υπολογίζεται με μετασχηματισμό Fourier. Η συνάρτηση κατανομής ζεύγους περιγράφει την πιθανότητα

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

εύρεσης δύο ατόμων που διαχωρίζονται από κάποια απόσταση στο υπό έρευνα υλικό. Το λογισμικό χρησιμοποιείται στη συνέχεια για να βρει το δομικό μοντέλο που ταιριάζει καλύτερα με την καθορισμένη λειτουργία PDF.

Η ισχύς και η διαφορά του PDF από άλλες κρυσταλλογραφικές τεχνικές όπως το Rietveld είναι ότι το PDF είναι μια τεχνική συνολικής σκέδασης που βασίζεται και τόσο στη Bragg όσο και στη διάχυτη σκέδαση. Η ανάλυση PDF μελετά τόσο την τοπική ατομική δομή (περιγράφεται ποσοτικά με τη συνάρτηση κατανομής ατομικού ζεύγους) μεγάλης απόστασης (αντανακλάσεις του Bragg) όσο και τις τοπικές δομικές ατέλειες (διάχυτη συνιστώσα του περιθλασιγράμματος). Η ανάλυση δεδομένων δεν προϋποθέτει περιοδικότητα, επομένως η τεχνική PDF είναι πολύ χρήσιμη για την εξέταση άμορφων και κρυσταλλικών δειγμάτων.

Για να επιτευχθεί η επιθυμητή χωρική ανάλυση για την τοπική ατομική δομή, πρέπει να γίνει η απόκτηση δεδομένων για ανάλυση PDF (α) των γωνιών περίθλασης όσο το δυνατόν υψηλότερες (μεγάλη κλίμακα Q), (β) χρήση ακτίνων X μικρού μήκους κύματος (ακτινοβολία υψηλής ενέργειας), (γ) πολύ καλές στατιστικές καταμέτρησης και (δ) βέλτιστη καταστολή φόντου. Λόγω αυτών των απαιτητικών απαιτήσεων, η τεχνική μέχρι πρόσφατα βασιζόταν σχεδόν αποκλειστικά στις υψηλής ποιότητας ακτίνες X που είναι διαθέσιμες στις πηγές ακτινοβολίας σύγχροτου.

Τα πειράματα είναι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (ή νετρονίων) σε σκόνη. Από το $I^{coh}(Q)$, της μετρούμενης ολικής έντασης του υλικού βρίσκουμε τη συνάρτηση της συνολικής σκέδασης $S(Q)$, η οποία περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$S(Q) = \frac{I^{coh}(Q) - \sum c_i |f_i(Q)|^2}{|\sum c_i f_i(Q)|^2} \quad (2.1)$$

Όπου η ένταση διορθώνεται για φόντο και άλλες πειραματικές επιδράσεις και κανονικοποιείται από τη ροή και τον αριθμό των ατόμων στο δείγμα. Εδώ, c_i και f_i είναι η ατομική συγκέντρωση και ο παράγοντας ατομικής μορφής ακτίνων X, αντίστοιχα, για τα ατομικά είδη του τύπου i . Η μεταφορά ορμής, Q , δίνεται από τον τύπο:

$$Q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (2.2)$$

Με την έκφραση του μετασχηματισμού Fourier $Q[S(Q) - 1]$ έχουμε:

$$G(r) = (2/\pi) \int_{Q=0}^{Q_{max}} Q|S(Q) - 1| \sin(Q \cdot r) dQ \quad (2.3)$$

Όπου $G(r)$ είναι η συνάρτηση κατανομής ατομικού ζεύγους που ορίζεται επίσης ως:

$$G(r) = 4\pi \cdot r[\rho(r) - \rho_0] \quad (2.4)$$

όπου ρ_0 είναι η μέση πυκνότητα ατομικού αριθμού, $\rho(r)$ είναι η πυκνότητα ατομικού ζεύγους και r είναι ακτινική απόσταση. Η συνάρτηση $G(r)$ δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των ατόμων σε ένα σφαιρικό κέλυφος του πάχους μονάδας σε απόσταση r από ένα άτομο αναφοράς. Τέλος, το πειραματικό $G(r)$ μπορεί να συγκριθεί και να διορθωθεί με το θεωρητικό $G(r)$ από το δομικό μοντέλο και δίνεται από:

$$G(r) + 4\pi \cdot r \cdot \rho_0 = \frac{1}{r} \sum_{\nu} \sum_{\mu} \frac{f^{(0)\nu} f^{(0)\mu}}{(f^{(0)})^2} \delta(r - r_{\nu\mu}) \quad (2.5)$$

Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA): Οι μελέτες θερμικής σταθερότητας διεξήχθησαν με θερμοβαρυσμετρικό αναλυτή Perkin-Elmer-Diamond. Η θερμική ανάλυση έγινε από 30 έως 780°C σε ατμοσφαιρικό αέρα (ρυθμός ροής 10mL/min), με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.

Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (IR): Οι μετρήσεις στερεών δισκίων KBr των ενώσεων καταγράφηκαν στην περιοχή 4000 – 400 cm^{-1} με φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin-Elmer-Spectrum GX.

Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis): Τα φάσματα υπεριώδους – ορατού στερεάς κατάστασης των υλικών ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου σε έναν Shimadzu 1200 PC σε φάσμα μήκους κύματος από 200 έως 800nm. Το BaSO_4 σε σκόνη χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς (100% ανάκλαση) και ως υλικό βάσης στην οποία τοποθετούνταν το κάθε δείγμα σε σκόνη. Τα δεδομένα ανακλαστικότητας μετατράπηκαν σε απορρόφηση χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kubelka-Munk.

Τα φάσματα υπεριώδους – ορατού σε διαλύματα ελήφθησαν και αυτά σε θερμοκρασία δωματίου σε ένα Shimadzu 1200 PC στο ίδιο φάσμα 200-800nm. Για την ανάλυση των δεδομένων χρειάστηκε η εύρεση του συντελεστή γραμμομοριακής απορροφητικότητας ϵ της ουσίας που μελετήσαμε, έτσι ώστε να έχουμε την γραμμική συσχέτιση της απορρόφησης που μετράμε με τη συγκέντρωση των διαλυμάτων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προσδιορισμός Συντελεστή Γραμμομοριακής Απορροφητικότητας $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Όταν ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα που περιέχει απορροφούσα ουσία, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής. Η μείωση της ισχύος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουσίας και την απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας στο διάλυμα. Τα παραπάνω εκφράζονται με το νόμο του των Beer-Lambert και διατυπώνονται με τη μορφή:

$$A = \log (P_0/ P) = \epsilon bc \quad (2.6),$$

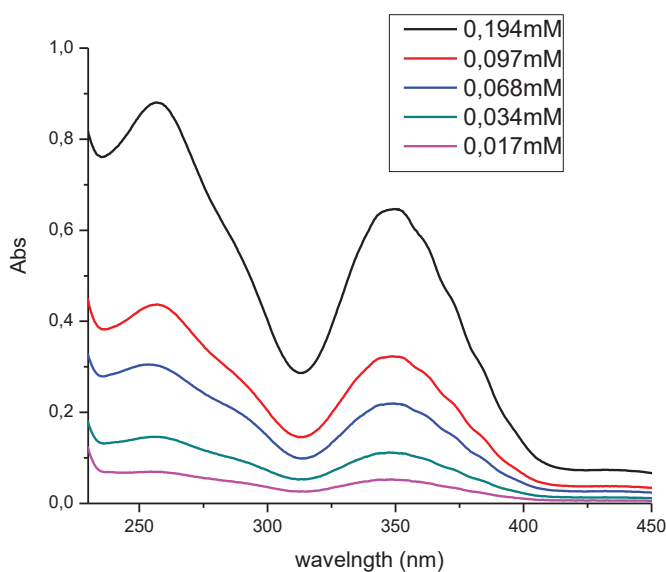
όπου: A είναι η απορρόφηση, P_0 η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, P η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, ϵ σταθερά αναλογίας που λέγεται συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας και εξαρτάται από την απορροφούσα ουσία και εκφράζεται σε $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$, b είναι το μήκος σε cm που διανύει η δέσμη ακτινοβολίας μέσα στο διάλυμα και τέλος c η συγκέντρωση του διαλύματος σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ο νόμος των Beer-Lambert, όπως δίνεται στην παραπάνω εξίσωση, δεν είναι απ' ευθείας εφαρμόσιμος στη χημική ανάλυση, επειδή είναι πρακτικά αδύνατη η μέτρηση των P_0 και P . Στην πράξη συγκρίνεται η ισχύς της διερχόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα, προς την ισχύ της ακτινοβολίας που διέρχεται από το τυφλό δείγμα, οπότε έχουμε:

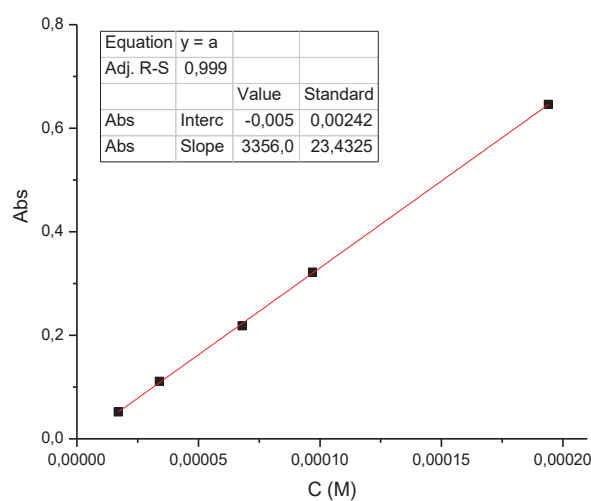
$$A = \epsilon bc \quad (2.7)$$

Θεωρητικά, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η συγκέντρωση από την εξίσωση 2.2, βάσει της τιμής A που μετράται και των τιμών b και ϵ από τη βιβλιογραφία. Αυτό όμως είναι πρακτικά ανεφάρμοστο, γιατί λαμβάνονται διαφορετικές τιμές για το ϵ με διαφορετικά φασματοφωτόμετρα. Ακόμα και για το ίδιο φασματοφωτόμετρο, οι τιμές του ϵ εξαρτώνται από το εύρος της σχισμής. Γι' αυτό στην πράξη χρησιμοποιείται πάντοτε η καμπύλη αναφοράς. (Σχήμα 2.3β).

Για την προσδιορισμό της καμπύλης αναφοράς, παρασκευάζονται 5 διαλύματα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{pH} \sim 3$), από την αραιώση ενός πυκνού διαλύματος, με συγκεντρώσεις 0.194mM, 0.097 mM, 0.068 mM, 0.034 mM και 0.017 mM. Οι απορροφήσεις αυτών των διαλυμάτων μετρήθηκαν (Σχήμα 2.3α) και τα δεδομένα απορρόφησης σε σχέση με την συγκέντρωση (M) διχρωμικών προσομοιάζονται με μια ευθεία. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η τιμή του ϵ ($3356 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$).



Σχήμα 2.3α Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων $K_2Cr_2O_7$, από τα οποία προσδιορίσαμε το συντελεστή γραμμομοριακής απορροφητικότητας.



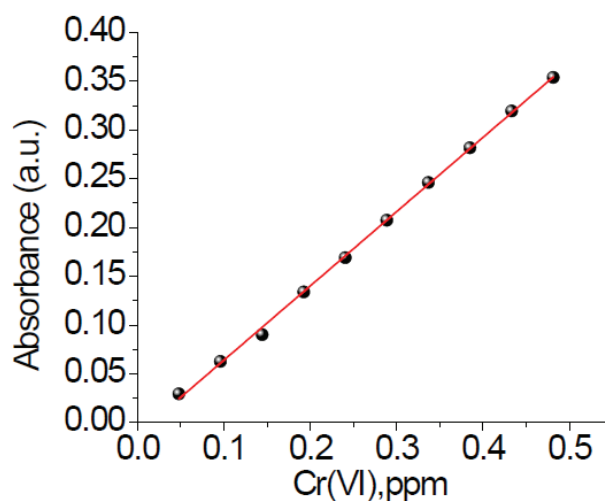
Σχήμα 2.3β Καμπύλη αναφοράς για το ϵ για τη συγκεκριμένη ανάλυση ($\epsilon=3356 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Μέθοδος DPC για τον προσδιορισμό χαμηλών συγκεντρώσεων Cr(VI)

Οι μεσαίες έως τις υψηλές συγκεντρώσεις (από 2 έως αρκετές εκατοντάδες ppm) Cr(VI) προσδιορίστηκαν με βάση τη χαρακτηριστική απορρόφηση UV-Vis διχρωμικών και χρωμικών ανιόντων στα 350 nm ($\epsilon = 3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, pH ~ 3) και 370 nm ($\epsilon = 4200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, pH ~ 7) αντίστοιχα. Ωστόσο, με αυτήν την τεχνική δεν μπορούσαμε να προσδιορίσουμε τις

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

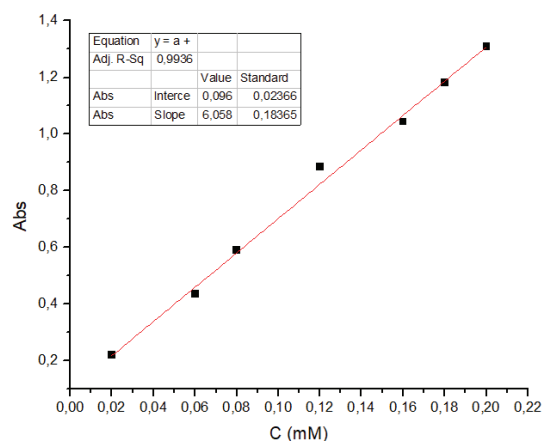
τιμές των συγκεντρώσεων, οι οποίες ήταν χαμηλότερες από 2 ppm. Έτσι χρησιμοποιήσαμε μία μέθοδο για τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) (0.05-2 ppm). Τα διαλύματα αναλύθηκαν με την μέθοδο διφαινυλοκαρβαζιδίου (DPC),^{335,336} η οποία βασίζεται στον σχηματισμό Cr(III) - διφαινυλοκαρβαζόνης η οποία προκύπτει από την οξείδωση του διφαινυλοκαρβαζιδίου με Cr(VI) σε όξινο μέσο (pH~1). Το κατιονικό σύμπλοκο Cr(III) έχει χρώμα κόκκινο-ιώδες και απορροφά ισχυρά στο ορατή περιοχή ($\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$, $\epsilon = 39600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Η καμπύλη βαθμονόμησης που πήραμε με τη μέθοδο DPC φαίνεται στο Σχήμα 2.3γ. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το Cr(VI) μπορεί να αναλυθεί με ακρίβεια κάτω από τα 50 ppb με τη μέθοδο DPC (στην πραγματικότητα το όριο ποσοτικοποίησης για το Cr(VI) είναι τα 10 ppb).



Σχήμα 2.3γ Η καμπύλη βαθμονόμησης για το Cr(VI) με την μέθοδο DPC ($\epsilon=39600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $R^2=0.999$).

Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων ReO_4^- με φασματοσκοπία UV-Vis

Η μέθοδος ανάλυσης της ReO_4^- μέσω φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) βασίζεται στην μέθοδο που ανέπτυξαν οι L. V. Borisova, A. N. Ermakov και A. B. Lsmagulova.³³⁷ Έτσι, τα ανιόντα ReO_4^- αντιδρούν με το χλωριούχο υδροξυλαμμώνιο (NH_3OHCl συγκέντρωσης $\sim 0.1\text{M}$) σε βασικό διάλυμα (NaOH συγκέντρωσης $\sim 12 \text{ M}$) και μετά τη θέρμανση στους $100 \text{ }^\circ\text{C}$ για 20 λεπτά, παρουσιάζουν απορρόφηση στο υπεριώδες με λ_{\max} στα 300 nm και $\epsilon = 6.05 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 2.3δ).



Σχήμα 2.3δ Η καμπύλη βαθμονόμησης του Re(VII) φασματοφωτομετρικά.
($\epsilon=6.05 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $R^2=0.993$).

Στην συγκεκριμένη διατριβή η ανάλυση Re έγινε μέσω UV-Vis για συγκεντρώσεις Re 1.3 έως 46.6 ppm, ενώ με ICP-MS έγινε η ανάλυση για χαμηλότερες συγκεντρώσεις Re (<1 ppm).

Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης: Οι συγκεντρώσεις Se(IV/VI) και SeCN^- προσδιορίστηκαν με ηλεκτροθερμική φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (ETAAS). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Shimadzu AA-6800 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) με κούλο λαμπτήρα καθόδου λειτουργείας στα 12mA.

Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας: Τα φάσματα φθορισμού μετρήθηκαν σε ένα φασματοφωτόμετρο Hitachi F7000. Η πηγή φωτός ήταν μια λάμπα Xe και ο ανιχνευτής ένας ευαίσθητος φωτοπολλαπλασιαστής Hamamatsu R928 (photomultiplier tube - PMT). Όλα τα φάσματα διορθώθηκαν για την απόκριση του οργάνου με τη συνάρτηση διόρθωσης, μετά την βαθμονόμηση του οργάνου με μία συγκεκριμένη φωτεινή πηγή. Για τα πειράματα ανίχνευσης, 1 mg του MOF σε μορφή λεπτής σκόνης προστέθηκε σε 10 ml του διαλύτη (νερό απιονισμένο ή διπλά απεσταγμένο) και το αιώρημα κατεργάστηκε στους υπέρηχους για 30 λεπτά. 1 ml αυτού του αιωρήματος τοποθετήθηκε σε μια κυψελίδα φθορισμού. Οι προσθήκες των ανιόντων Cr(VI) και Re(VII) έγιναν από υδατικά διαλύματα K_2CrO_7 (συγκέντρωσης 10^{-4} M) και NH_4ReO_4 (συγκέντρωσης 10^{-3} M), αντίστοιχα ενώ πραγματοποιήθηκαν με μικροπιπέτα ακρίβειας (50 μL) προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή τελική συγκέντρωση ανιόντων. Τα φάσματα εκπομπής καταγράφονταν 2 λεπτά

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

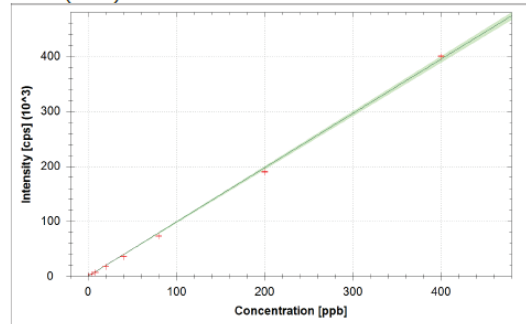
μετά από κάθε προσθήκη. Το σύστημα κρατήθηκε σε εναιώρημα με συνεχή ανάδευση, χρησιμοποιώντας το μαγνητικό εξάρτημα ανάδευσης του οργάνου. Το φάσμα εκπομπής μετά από κάθε προσθήκη καταγραφόταν τρεις φορές για να εξασφαλιστεί η σταθερότητα του σήματος.

Φασματοσκοπία Μάζας- Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS): Η ανάλυση φασματοσκοπίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα πραγματοποιήθηκε στα δείγματα με Re για τα οποία η συγκέντρωση ήταν μικρότερη από 1 ppm. Επίσης ανάλογες μελέτες έγιναν και για ορισμένα διαλύματα με πολύ χαμηλή συγκέντρωση Cr (<100 ppb). Οι αναλύσεις έγιναν με τη χρήση του Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) που λειτουργούσε σε KED με αυτόματο δειγματολήπτη ESF SC-2DX PrepFAST (Omaha, NE, USA).

Η ποσοτικοποίηση του Re πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ICP-MS οξιτισμένων δειγμάτων. Συγκεκριμένα, προστέθηκαν 300 μL πυκνού νιτρικού οξέος (67-70% Grade Trace Metal TM, Fisher) σε 50 μL υδατικού διαλύματος. Στη συνέχεια προστέθηκε υπερ-κάθαρο H_2O (18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) για να έχουμε το τελικό διάλυμα δείγματος των 10 mL. Οι πρότυπες καμπύλες για την ποσοτικοποίηση έγιναν χρησιμοποιώντας εμπορικό διάλυμα 1000 ppm Re (Sigma-Aldrich), από το οποίο παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα των 100 ppb. Όλα τα δείγματα (συμπεριλαμβανομένων των προτύπων και του τυφλού διαλύματος) περιείχαν 3% HNO_3 (67-70% GradeTeat Metal TM, Fisher). Η ανάλυση περιλαμβάνει την εύρεση καμπυλών βαθμονόμησης με την μέτρηση επτά προτύπων διαλυμάτων 1, 2, 5, 10, 20, 50 και 100 ppb Re. Τα ισότοπα που αναλύθηκαν ήταν ¹⁸⁵Re και ¹⁸⁷Re. Ενώ τα ⁸⁹Y και ¹⁵⁹Tb επελέγησαν και αναλύθηκαν ως αναφορά για την διόρθωση σφαλμάτων της ανάλυσης.

Η ανάλυση του Cr περιλαμβάνει την εύρεση καμπυλών αναφοράς με την μέτρηση οκτώ προτύπων διαλυμάτων στην περιοχή 0.1-400 ppb (Σχήμα 2.3ε). Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται με αραιώση προτύπου διαλύματος 1000 ppm που αγοράστηκε από το εμπόριο. Τόσο στα πρότυπα όσο και στα δείγματα προς ανάλυση προστίθεται 3% HNO_3 (ultrapure), καθώς και ⁸⁹Y και ¹¹⁵In (2 ppb) τα οποία χρησιμεύουν ως αναφορά για την διόρθωση σφαλμάτων της ανάλυσης. Τα ισότοπα τα οποία αναλύονται είναι ⁵⁰Cr, ⁵²Cr, ⁵³Cr και ⁵⁴Cr. Με βάση την πρότυπη καμπύλη για το ⁵²Cr (το ισότοπο με τη μεγαλύτερη αφθονία) υπολογίζεται ότι συγκεντρώσεις >0.08 ppb μπορεί να προσδιοριστούν με ακρίβεια.

50Cr (KED)



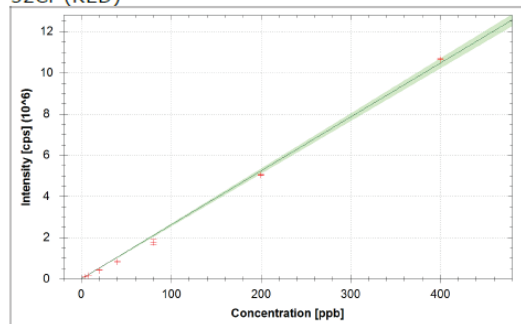
$$f(x) = 985.9110 * x + 124.3345$$

$$R^2 = 0.9990$$

$$\text{BEC} = 0.126 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0144 \text{ ppb}$$

52Cr (KED)



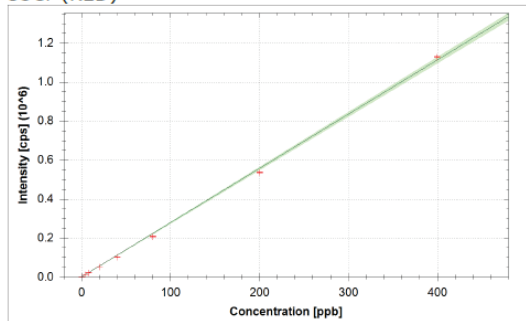
$$f(x) = 26159.7646 * x + 2096.1852$$

$$R^2 = 0.9975$$

$$\text{BEC} = 0.080 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0055 \text{ ppb}$$

53Cr (KED)



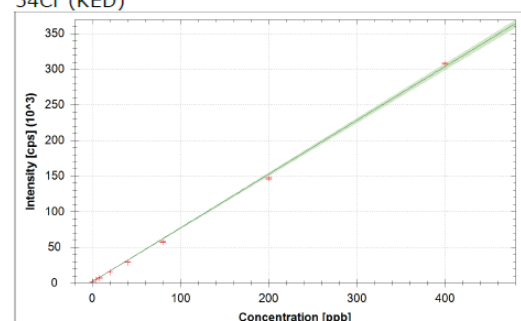
$$f(x) = 2780.0307 * x + 792.6956$$

$$R^2 = 0.9990$$

$$\text{BEC} = 0.285 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0227 \text{ ppb}$$

54Cr (KED)



$$f(x) = 754.8922 * x + 1638.1149$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$\text{BEC} = 2.170 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0783 \text{ ppb}$$

Σχήμα 2.3ε Διαγράμματα αναφοράς ισοτόπων Cr που χρησιμοποιήσαμε στην ανάλυση των δειγμάτων που αναλύθηκαν με ICP-MS, όπου R^2 είναι ο συντελεστής συσχέτισης, BEC (background equivalent concentration) είναι ο θόρυβος στη μέτρηση και LoD (limit of detection) είναι το όριο ανίχνευσης του αναλύτη δηλαδή η μικρότερη συγκέντρωση που μπορεί να ανιχνευθεί.

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων: Οι ισόθερμες προσρόφησης N_2 μετρήθηκαν στους 77K σε Quantachrome Nova 3200e. Πριν την ανάλυση, σε όλα τα δείγματα έγινε ανταλλαγή με EtOH (τρεις φορές), ενεργοποιήθηκαν μέσω ξήρανσης με υπερκρίσιμο CO_2 και απαερώθηκαν στους 120°C υπό κενό (<10⁻⁵ Torr) για 12h. Οι ειδικές επιφάνειες υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller(BET) από τα δεδομένα προσρόφησης N_2 σε σχετική πίεση 0.05-0.25 (P/P₀).

Οι ισόθερμες προσρόφησης CO_2 προσδιορίστηκαν στους 273K χρησιμοποιώντας έναν βαρυμετρικό αναλυτή IGA-003 (Hiden Isochema, UK). Η ενεργοποίηση των υλικών

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

έγινε όπως με τις μετρήσεις προσρόφησης N₂. Η γραφική κατανομή του μεγέθους των πόρων προσδιορίστηκε με βάση τα δεδομένα προσρόφησης CO₂ με τη χρήση της density function theory (DFT).

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (XPS): Πραγματοποιήθηκε σε ένα σύστημα Perkin-Elmer-Phi 5400 ESCA με πηγή MgK_α. Τα δείγματα αναλύθηκαν σε πιέσεις μεταξύ 10⁻⁹ και 10⁻⁸ Torr, με ενέργεια 29.35eV και γωνία 45°. Όλες οι κορυφές υπολογίζονται ως προς την C_{1s} κορυφή του άνθρακα στα 284 eV. Η ανάλυση των δεδομένων έγινε με το λογισμικό XPSPEAK41.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων X (SEM/EDS): Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOLJSM-6390LV εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή Oxford INCA PentaFET-x3. Τα δεδομένα λήφθηκαν με μία τάση 20 kV και 12 s χρόνο.

Μετρήσεις Διαβρεξιμότητας Επιφανειών από ένα υγρό (Contact Angle): Οι μετρήσεις υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας πραγματοποιήθηκαν με γωνιόμετρο γωνίας επαφής ενώ αντίθετα με την επικρατούσα τάση στην βιβλιογραφία, προσδιορίστηκε το πλήρες εύρος της γωνίας συνεπαφής για κάθε δείγμα, και όχι μόνο η «στατική» γωνία. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα οπτικό υποσύστημα για τη σύλληψη του προφίλ ενός καθαρού υγρού (νερού) σε ένα στερεό υπόστρωμα (δείγμα). Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιδιοκατασκευή και αποτελούνταν από μία στεγανή σύριγγα Hamilton (για την μεταβολή του όγκου της σταγόνας), μία κάμερα (CMOS με σύνδεση USB) και ένα ανυψωτικό τραπέζι. Η λήψη και η ανάλυση των γωνιών συνεπαφής πραγματοποιήθηκε από το λογισμικό υψηλής ανάλυσης ImageJ (Fiji).

Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC): Οι αναλύσεις των διαλυμάτων με οργανικές ουσίες (αντηλιακά) πραγματοποιήθηκαν σε μία διάταξη υγρής χρωματογραφίας που αποτελούνταν από τον απαερωτή κενού CBM-20A Shimadzu, την αντλία LC-10AD Shimadzu, το σύστημα εισαγωγής δείγματος, τη χρωματογραφική στήλη η οποία εμπεριέχεται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο CTO-10AVP Shimadzu και τέλος από τον ανιχνευτή SPD-10AV Shimadzu, η ανίχνευση των ουσιών που εξέρχονται της στήλης γίνεται κυρίως με φασματομετρία υπεριώδους/ορατού.

2.4 Προετοιμασία Ιοντοανταλλακτικής Στήλης MOR-HA/Άμμου

Για τη δημιουργία της στήλης αναμίχθηκαν 0.05 g του ροφητικού υλικού στη σύνθετη μορφή του MOR-HA και 5g άμμου (SiO_2 50-70mesh μέγεθος σωματιδίων) σε ένα γουδί με γουδοχέρι και το μίγμα μεταφέρεται σε γυάλινη στήλη (0.7cm ID). Πριν από τη διαδικασία για την μελέτη ιοντοανταλλαγής, η στήλη πλύθηκε με 10mL διαλύματος υδροχλωρίου (HCl 4M) για την επιπλέον πρωτονίωση του ροφητικού υλικού MOR-HA, και νερό για την απομάκρυνση της περίσσειας οξέος.

2.5 Διαδικασία Ιοντοανταλλαγής με πειράματα διαλείποντος έργου

Η απορρόφηση ιόντων από διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων μελετήθηκε με τη μέθοδο της πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch method) με αναλογία V:m ~1000 mL/g (V = όγκος διαλύματος, m = μάζα του υλικού), σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h. Από αυτήν τη μελέτη πήραμε τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ισόθερμων απορρόφησης.

Τα πειράματα ανταλλαγής ιόντων με μεταβλητό pH, καθώς και τα πειράματα με την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν επίσης με τη μέθοδο πειραμάτων διαλείποντος έργου και V:m ~1000mL/g, σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h.

Για τον προσδιορισμό της κινητικής ρόφησης των ιόντων από τα υλικά μας έγιναν με τη μέθοδο πειραμάτων διαλείποντος έργου για διάφορους χρόνους. Συγκεκριμένα, 0.01g του προσροφητικού υλικού που μελετάμε την κάθε φορά προστίθενται σε 10mL διαλύματος σχετικά μικρής συγκέντρωσης ιόντων σε ένα φιαλίδιο και το μίγμα διατηρείται υπό μαγνητική ανάδευση για ορισμένους χρόνους (1-60min). Τα υπερκείμενα διαλύματα διαχωρίζονται από το στερεό υλικό με φυγοκέντρηση και αναλύονται για την περιεκτικότητά τους.

2.6 Διαδικασία Ιοντοανταλλαγής $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ με πειράματα διαλείποντος έργου

Τα πειράματα ρόφησης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση διαλυμάτων NH_4ReO_4 με ίχνη $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ ($t_{1/2}$: 6 ώρες και I_γ : 141 keV), συγκεντρώσεων 10-5000 mg/L (0.054-26.9 mmol/L) σε pH~ 2 και σε αναλογία ροφητή διαλύματος 15 mg ανά 10 mL. Στην συνέχεια έγινε

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

έκλυση του $^{99m}\text{TcO}_4^-$ με υδατικό διάλυμα NaCl (0.9 %) και μετρήθηκε με έναν ανιχνευτή HPGe (CANBERRA, απόδοσης 20%, ανάλυσης ενέργειας 2.1 keV για 1332 keV ακτινοβολίας γ ^{60}Co).

2.7 Διαδικασία Ιοντοανταλλαγής σε Στήλη

Δείγματα διαλύματος διέρχονται διαμέσου της στήλης και συλλέγονται στο κάτω μέρος σε γυάλινα φιαλίδια. Η αναγέννηση της στήλης γίνεται, με τη πλύση της στήλης, με 10mL HCl 4M. Στη συνέχεια, η στήλη πλένεται με αρκετό νερό για να απομακρυνθεί η περίσσεια οξέος. Επισημαίνεται, ότι μία στήλη που περιέχει μόνο άμμο δεν έδειξε καμία ικανότητα απορρόφησης.

2.8 Θεωρητικοί Υπολογισμοί

Οι βελτιστοποιήσεις της γεωμετρίας των δομών έγιναν με την μέθοδο DFT χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gaussian 09.

3. Αποτελέσματα-Συζήτηση

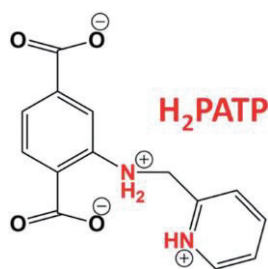
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Σύνθεση και Απομόνωση Υλικών

3.1.1 Σύνθεση Υποκαταστατών

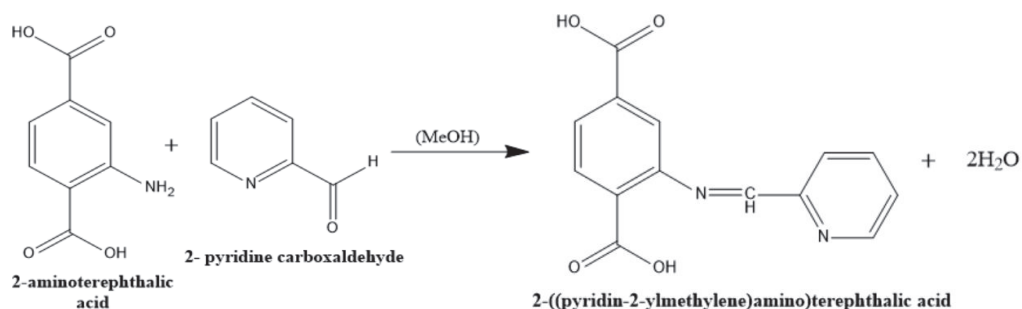
3.1.1.1 Σύνθεση 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιο)-τερεφθαλικού οξέως (H₂PATP)

Μετά την σύνθεση του μεταλλοργανικού πολυμερούς MOR-1 με υποκαταστάτη 2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ, στοχεύσαμε στη σύνθεση ενός μεταλλοργανικού πολυμερούς με ένα δικαρβοξυλικό υποκαταστάτη με μια πολύ-λειτουργική ομάδα που θα περιέχει 2 τύπους αμίνης (αλειφατική και αρωματική), που στην πρωτονιωμένη της μορφή θα μπορούσε να δεσμεύσει πιο ισχυρά διάφορα ανιόντα. Έτσι στραφήκαμε στην σύνθεση του 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιου)-τερεφθαλικού οξέος (Σχήμα 3.1.1.1α).



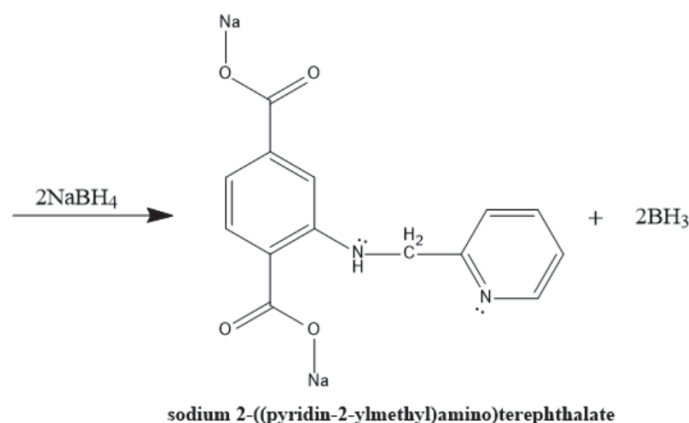
Σχήμα 3.1.1.1α Απεικόνιση του υποκαταστάτη H₂PATP (2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιου)-τερεφθαλικού οξέως).

Η σύνθεση του υποκαταστάτη 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιο)-τερεφθαλικού οξέως βασίζεται αρχικά στην δημιουργία βάσης Schiff μεταξύ της αμίνης με της 2-πυριδινοκαρβοξυαλδεΐδης, με την προσθήκη της αλδεΐδης σε εναιώρημα του αρχικού 2-αμινο-τερεφθαλικού οξύ σε μεθανόλη Σχήμα 3.1.1.1β.



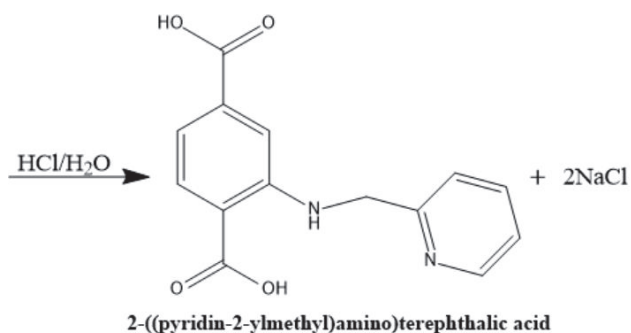
Σχήμα 3.1.1.1β Απεικόνιση της δημιουργίας βάσης Schiff μεταξύ της αμίνης με της 2-πυριδινοκαρβοξυαλδεΐδης.

Στην συνέχεια με την σταδιακή προσθήκη του βορο-υδριδίου του νατρίου, ενός αναγωγικού μέσου γίνεται η αναγωγή του διπλού δεσμού (C=N) και η μετατροπή της ιμίνης σε αμίνη (Σχήμα 3.1.1.1γ).



Σχήμα 3.1.1.1γ Απεικόνιση της αναγωγής του υποκαταστάτη.

Το μετα νατρίου άλας του υποκαταστάτη μετατρέπεται σε οξύ με επαναδιάλυση του άλατος στο νερό και καταβύθιση του με υδροχλωρικό οξύ (Σχήμα 3.1.1.δ).

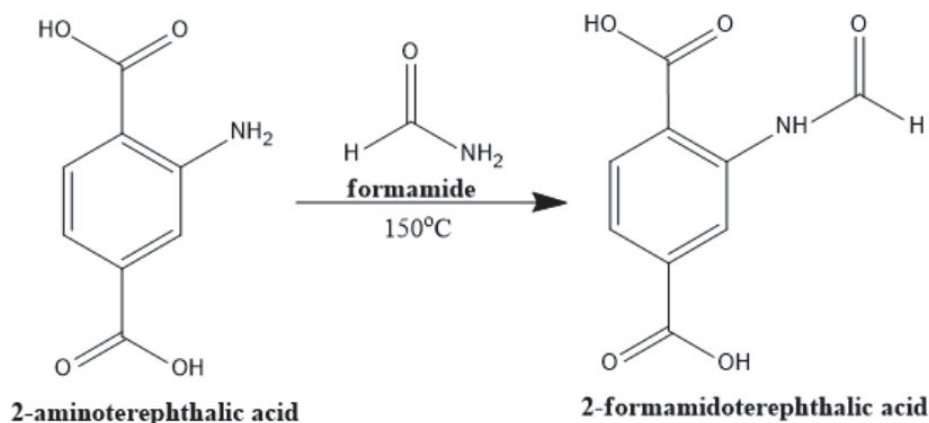


Σχήμα 3.1.1.1δ Απεικόνιση της μετατροπής του άλατος του υποκαταστάτη σε οξύ.

3.1.1.2 Σύνθεση 2,5-διάμινο-τερεφθαλικού οξέως [(NH₂)₂BDC]

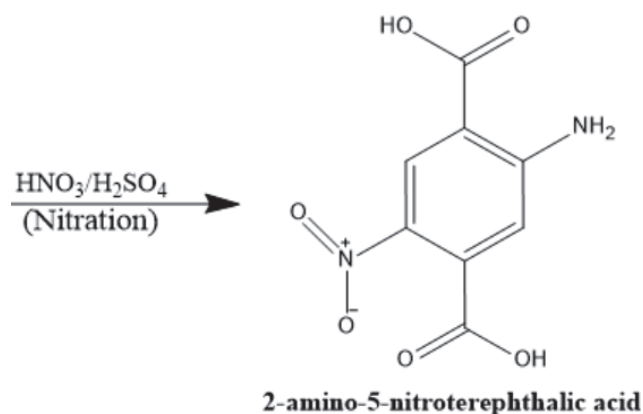
Μετά τα εξαιρετικά καλά αποτελέσματα της ρόφησης του MOR-1, το οποίο έχει ως υποκαταστάτη το 2-αμινο-1,4,βενζεν-δικαρβοξυλικό οξύ (NH₂BDC) κρίναμε σκόπιμο να εξετάσουμε ένα άλλο μεταλλοργανικό πολυμερές του οποίου ο υποκαταστάτης να έχει δύο αμινομάδες ως λειτουργικές ομάδες. Αυτός ο υποκαταστάτης είναι το 2,5 διάμινο-τερεφθαλικό οξύ. Αρχικά ήταν εμπορικά διαθέσιμος, ωστόσο κατά την διάρκεια της μελέτης

μας σταμάτησε η διαθεσιμότητα του, για αυτόν τον λόγο δημιουργήθηκε η ανάγκη της σύνθεσής του για την ολοκλήρωση των πειραμάτων. Η σύνθεση του περιλαμβάνει τρία στάδια, αρχικά την απομόνωση του φορμαμιδοτερεφθαλικού οξέως, στη συνέχεια του 2-αμινο-5-νιτροτερεφθαλικού οξέως και τέλος το επιθυμητό 2,5-διαμινοτερεφθαλικό οξύ.



Σχήμα 3.1.1.2α Απεικόνιση της σύνθεσης του φορμαμιδοτερεφθαλικού οξέως.

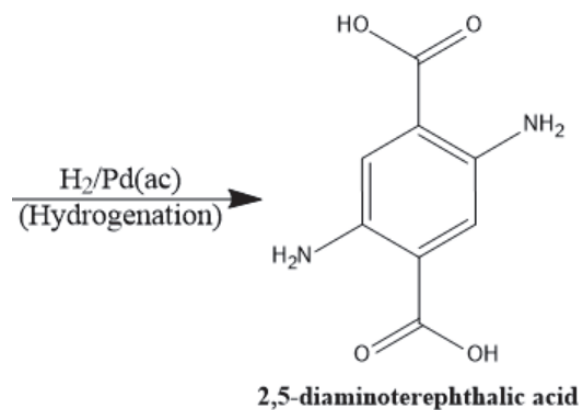
Αρχικά ξεκινήσαμε από το 2-αμινο-1,4,βενζεν-δικαρβοξυλικό οξύ (NH₂BDC) και με την προσθήκη φορμαμιδίου σε θερμοκρασία 150°C συνθέσαμε το φορμαμιδοτερεφθαλικό οξύ και το απομονώσαμε μετά την κρυστάλλωση του σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 3.1.1.2α). Στην συνέχεια έγινε η νίτρωση με αμιζών νιτρικό οξύ και σταδιακή προσθήκη θεικού οξέως διατηρώντας τη θερμοκρασία κάτω από 0 °C (Σχήμα 3.1.1.2β). Το ίζημα που δημιουργήθηκε διηθήθηκε και πλύθηκε πολλές φορές με παγωμένο νερό.



Σχήμα 3.1.1.2β Απεικόνιση της νίτρωσης του υποκαταστάτη και τη δημιουργία του 2-άμινο-5-νιτρο τερεφθαλικού οξέως.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

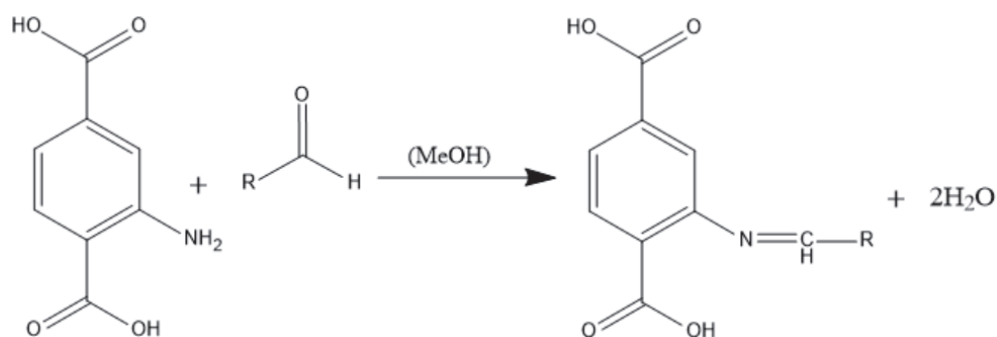
Το τελικό στάδιο ήταν η υδρογόνωση του υποκαταστάτη, η οποία πραγματοποιήθηκε με παροχή καθαρού H_2 για 8 ώρες στο μίγμα του 2-αμινο-5-νιτροτερεφθαλικού οξέος με το διάλυμα H_2O/KOH , το οποίο περιείχε 10% Pd ενεργό άνθρακα (ως καταλύτη). Η αντίδραση παρακολούθηθηκε με χρωματογραφία TLC. Ο καταλύτης απομακρύνθηκε με διήθηση και το διήθημα οξινίστηκε με οξικό οξύ (pH ~ 3) δίνοντας το τελικό επιθυμητό προϊόν 2,5-διαμινοτερεφθαλικό οξύ. (Σχήμα 3.1.1.2γ).



Σχήμα 3.1.1.2γ Απεικόνιση της υδρογόνωσης του υποκαταστάτη και τη δημιουργία του τελικού 2,5 διάμινο τερεφθαλικού οξέως.

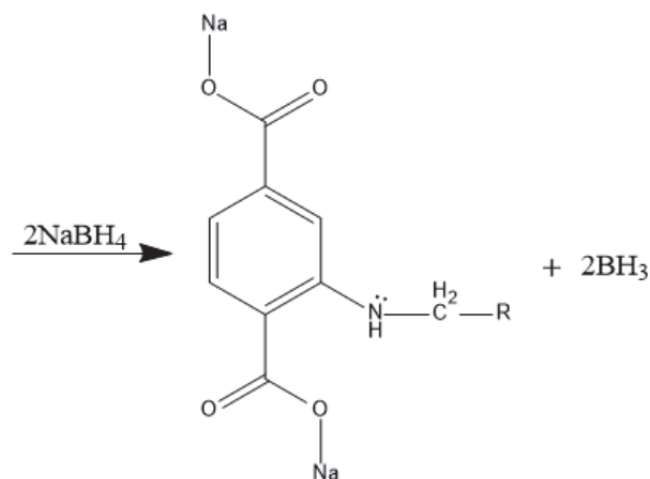
3.1.1.3 Σύνθεση αλκυλάμινο-τερεφθαλικών οξέων ($RNH-H_2BDC$, $R=C_nH_{2n+1}$, $n=2-12$)

Η σύνθεση υποκαταστατών με αλκυλάμινο ομάδες $-NH-C_nH_{2n+1}$, $n \geq 2$. πραγματοποιήθηκε με διαδικασία παρόμοια με αυτή που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμινο)-τερεφθαλικού οξέος.



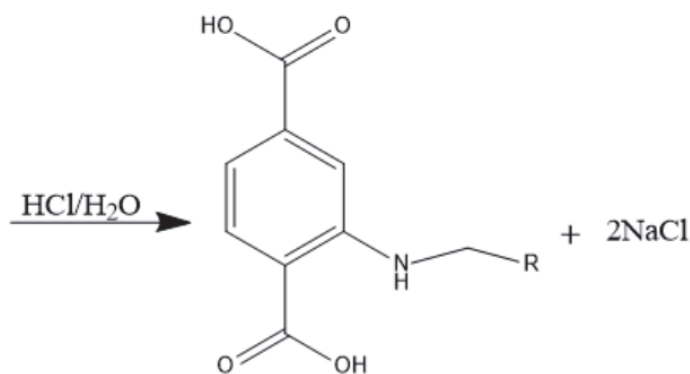
Σχήμα 3.1.1.3a Απεικόνιση της δημιουργίας βάσης Schiff μεταξύ της αμίνης και της αλειφατικής αλδεϋδης (όπου $R=C_nH_{2n+1}-CHO$ $n=1-11$).

Η σύνθεση τους βασίστηκε στην δημιουργία βάσης Schiff μεταξύ της αμίνης με της εκάστοτε αλδεΐδης, με την προσθήκη της αλδεΐδης σε εναιώρημα του αρχικού 2-αμινο-τερεφθαλικού οξύ σε μεθανόλη (Σχήμα 3.1.1.3α).



Σχήμα 3.1.1.3β Απεικόνιση της αναγωγής του υποκαταστάτη.

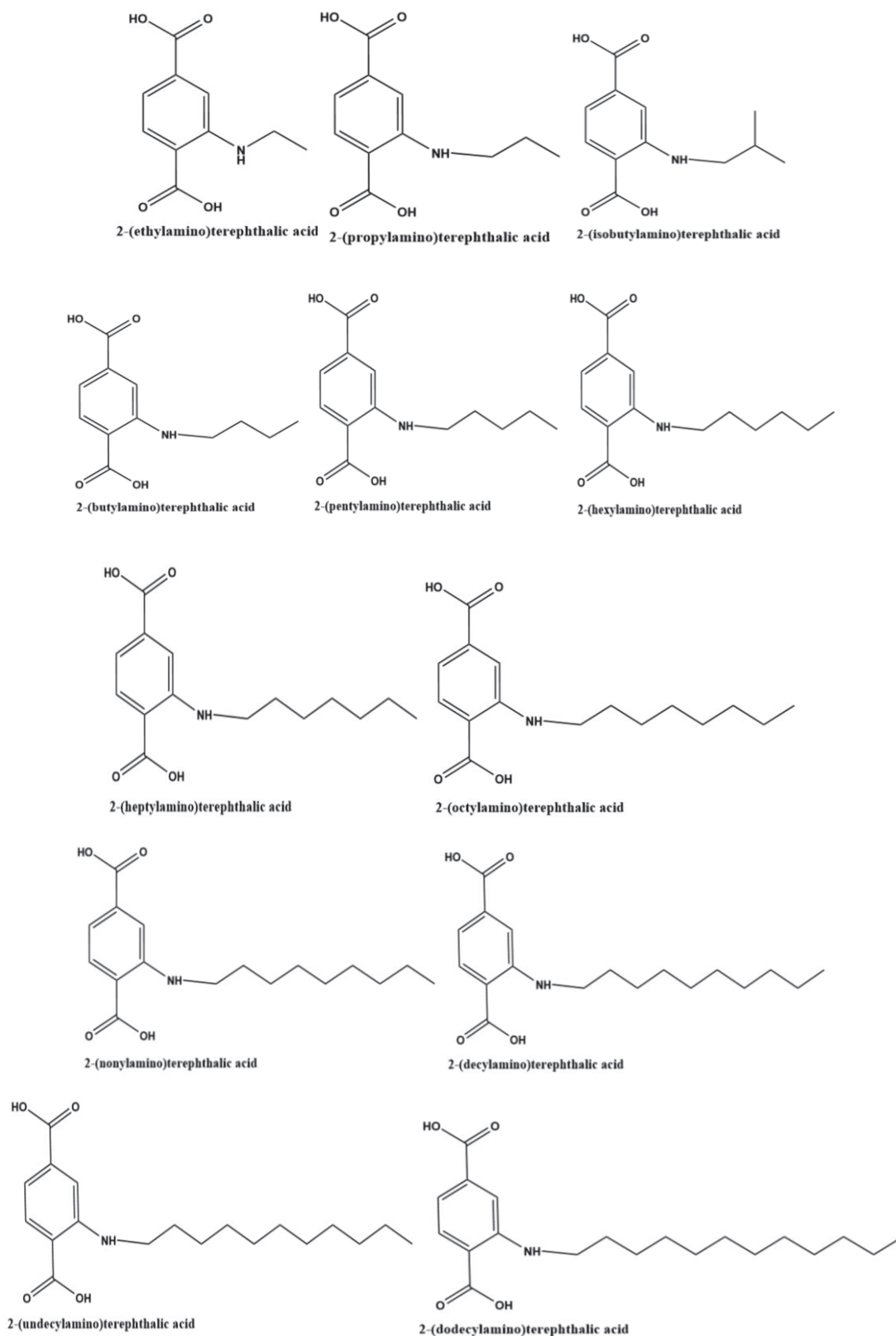
Στην συνέχεια με την σταδιακή προσθήκη του βορο-υδριδίου του νατρίου, έγινε αναγωγή του διπλού δεσμού (C=N) (Σχήμα 3.1.1.3β). Στην συνέχεια καταβύθισαμε το προϊόν με διεθυλ-αιθέρα και απομονώσαμε το άλας του υποκαταστάτη.



Σχήμα 3.1.1.3γ Απεικόνιση της μετατροπής του άλατος του υποκαταστάτη σε οξύ.

Ακολουθεί η επαναδιάλυση του μετά νατρίου άλατος του υποκαταστάτη σε νερό και η καταβύθιση με υδροχλωρικό οξύ για να απομονωθεί το τελικό επιθυμητό προϊόν (Σχήμα 3.1.1.3γ). Όπως παρατηρούμε και στο Σχήμα 3.1.1.3δ όπου απεικονίζονται οι υποκαταστάτες, όλοι παρουσιάζουν παρόμοια δομή, η οποία αποτελείται από τα δικαρβοξυλικά οξέα αλλά με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

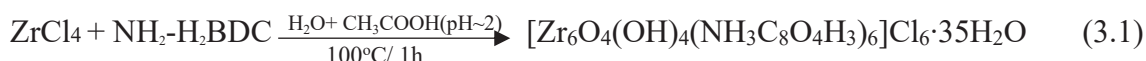


Σχήμα 3.1.1.3δ Απεικόνιση πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών με αλκυλάμινο ομάδες (RNH-H₂BDC, R=C_nH_{2n+1}, n=2-12).

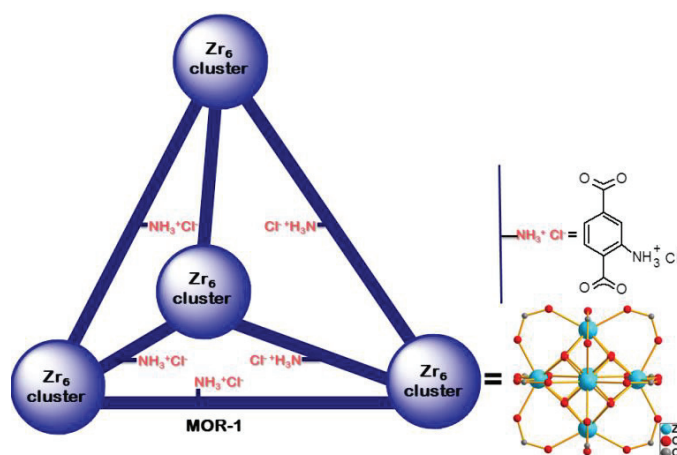
3.1.2 Σύνθεση και Απομόνωση Υλικών

3.1.2.1 Σύνθεση MOR-1

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκε η μεταλλοργανική ρητίνη $[Zr_6O_4(OH)_4(NH_3^+BDC)_6]Cl_6$ (MOR-1) με έναν γρήγορο, οικονομικό και φιλικό περιβαλλοντικά τρόπο σύνθεσης σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



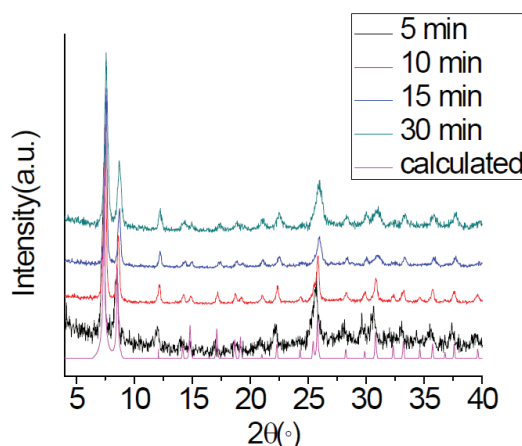
Η επιλογή του συγκεκριμένου υλικού έγινε δεδομένης της μεγάλης του ειδικής επιφάνειας, σταθερότητας σε νερό και των αμινο-λειτουργικών ομάδων (Σχήμα 3.1.2.1α), στοιχεία που είναι σημαντικά για την εφαρμογή στην απορρόφηση τοξικών ιόντων.



Σχήμα 3.1.2.1α Απεικόνιση της δομής του (πρωτονιωμένου) MOR-1 υλικού (με βάση τη δομή του υλικού UiO-66¹⁵).

Όσον αφορά τον χρόνο αντίδρασης για να πάρουμε το επιθυμητό τελικό προϊόν, πραγματοποιήθηκαν μελέτες για το σχηματισμό του ανάλογα με το χρόνο της αντίδρασης. Στο διάγραμμα (Σχήμα 3.1.2.1β) είναι προφανές ότι το υλικό σχηματίζεται μέσα στα πρώτα 5 λεπτά της αντίδρασης ενώ προϊόν με υψηλή καθαρότητα και κρυσταλλικότητα μπορεί να απομονωθεί μετά τα 10 πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Επιπλέον, ενώ τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σχηματίζεται σημαντική ποσότητα από τα 5 πρώτα λεπτά της αντίδρασης φαίνεται πως είναι απαραίτητη η μία ώρα αντίδρασης για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή απόδοση του υλικού. Εφόσον γνωρίζουμε ότι η μία ώρα είναι αρκετή για την αντίδραση, το αντιδρών μίγμα παρέμεινε σε αυτήν τη θερμοκρασία για 1h και κατόπιν αφέθηκε να ψυχθεί

σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια η λευκή σκόνη MOR-1 απομονώθηκε με φυγοκέντρηση και ξηράνθηκε στον αέρα. Τέλος αφού απομονώθηκε, κατεργάστηκε με πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (~4M HCl), προκειμένου να πρωτονιωθούν πλήρως οι αμινομάδες του υποκαταστάτη.

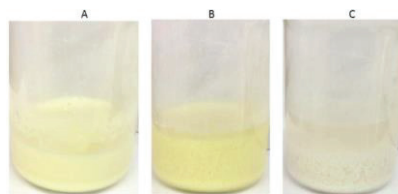


Σχήμα 3.1.2.1β Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη δειγμάτων MOR-1, τα οποία απομονώθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης της σύνθεσης, σε σύγκριση με του UiO-66.

3.1.2.2 Σύνθεση MOR-1-HA

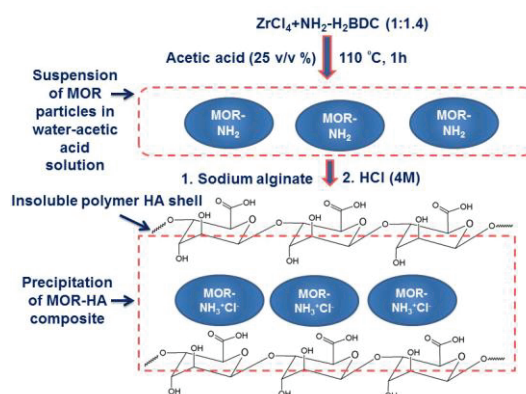
Τα μεταλλοργανικά πολυμερή, όπως είναι οι μεταλλοργανικές ρητίνες (MORs), απομονώνονται συνήθως με τη μορφή σκόνης ή πολύ μικρών μονο-κρυστάλλων, τα οποία δεν είναι κατάλληλα σε πρακτικές εφαρμογές ανταλλαγής ιόντων, συγκεκριμένα για χρήση ως στατικές φάσεις σε ιοντοανταλλακτικές κολόνες. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τα MOFs τύπου UiO-66 τα οποία συνήθως απομονώνονται ως νανοσωματίδια (100-200nm).

Στην πραγματικότητα η απομόνωση τέτοιων υλικών, που σχηματίζουν αιωρήματα στο νερό απαιτούν τη δημιουργία κροκίδωσης ώστε να προκληθεί συσσωμάτωση των σωματιδίων και να οδηγηθούμε στον εύκολο διαχωρισμό τους. Μία τέτοια μέθοδος θα μπορούσε να είναι η προσθήκη αλγινικού νατρίου, το οποίο σε όξινο περιβάλλον μετατρέπεται σε αλγινικό οξύ. Το αλγινικό οξύ σχηματίζει ένα αδιάλυτο πολυμερές κέλυφος γύρω από τα σωματίδια που τελικά καταβυθίζονται, οδηγώντας μας έτσι στον εύκολο διαχωρισμό του στερεού από το διάλυμα (Σχήμα 3.1.2.2α).



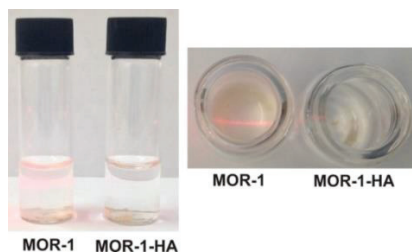
Σχήμα 3.1.2.2α Α. Αιώρημα μεταλλοργανικής ρητίνης στο νερό, Β. Προσθήκη αλγινικού νατρίου, Γ. Καταβύθιση σύνθετης μεταλλοργανικής ρητίνης με αλγινικό οξύ.

Έτσι για να ξεπεράσουμε αυτό το μειονέκτημα των MOFs οδηγηθήκαμε στην σύνθεση και την απομόνωση σύνθετων υλικών. Συγκεκριμένα εφαρμόσαμε τη μέθοδο ενθυλάκωσης με αλγινικό οξύ (HA) για την παρασκευή σύνθετου υλικού MOR-1-HA. Στο αιώρημα του MOR-1 το οποίο προκύπτει κατά τη σύνθεση του υλικού προσθέσαμε το διάλυμα του αλγινικού νατρίου, το οποίο μετατρέπεται άμεσα σε αλγινικό οξύ λόγω του όξινου διαλύματος και ενθυλακώνει τα σωματίδια του MOR-1 οδηγώντας στην απομόνωση του MOR-1-HA (Σχήμα 3.1.2.2β). Το MOR-1-HA μπορεί στη συνέχεια να απομονωθεί εύκολα με διήθηση.



Σχήμα 3.1.2.2β Σχηματική αναπαράσταση της απομόνωσης του σύνθετου υλικού MOR-1 με την μέθοδο ενθυλάκωσης με αλγινικό οξύ.

Στη συνέχεια, το υλικό MOR-1-HA κατεργάζεται με υδροχλωρικό οξύ για να διαλυθούν τυχόν περίσσεια υποκαταστάτη που δεν διαλύθηκε και να πρωτονιωθούν πλήρως οι αμινομάδες και έτσι απομονώνεται το $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_3^+\text{-BDC})_6]\text{Cl}_6\text{-HA}$ με πρωτονιωμένες τις αμινομάδες και εύκολα ανταλλάξιμα ιόντα Cl^- . Να σημειωθεί ότι μόνο 2.1% κατά βάρος αλγινικού είναι επαρκές για να σχηματιστεί το σύνθετο υλικό, χωρίς να εμποδίζεται η διάχυση των ιόντων μέσα στους πόρους από ένα μεγάλο ποσοστό HA.

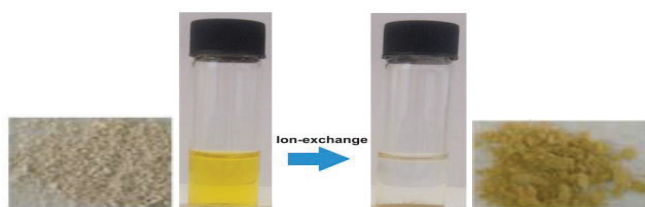


Σχήμα 3.1.2.2γ Κατά την ανάμειξη MOR-1 με νερό ένα λεπτό αιώρημα σχηματίζεται αμέσως (αριστερά φιαλίδιο), ενώ το MOR-1-HA είναι σαφώς διαχωρισμένο από το νερό (δεξιά φιαλίδιο). Αυτό επιβεβαιώνεται από τον έλεγχο των διαλυμάτων με ένα λέιζερ. Έτσι, η δέσμη λέιζερ είναι εύκολο να παρατηρηθεί καθώς περνάει μέσω του υγρού στο αριστερό φιαλίδιο (φαινόμενο Tyndall), ενώ είναι αόρατη όταν ταξιδεύει μέσω του διαυγούς διαλύματος στο δεξιά φιαλίδιο.

Λόγω της παρουσίας του κελύφους HA το οποίο καλύπτει τα σωματίδια του MOR, το σύνθετο υλικό MOR-1-HA δεν διασπείρεται εύκολα στο νερό, σε αντίθεση με το καθαρό MOR-1 το οποίο σχηματίζει αιώρημα κατά την ανάμειξη του με νερό (Σχήμα 3.1.2.2γ). Αυτό το χαρακτηριστικό του MOR-1-HA είναι το κλειδί για την επιτυχή χρήση του σε ιοντοανταλλακτικές στήλες (όπως θα δούμε παρακάτω).

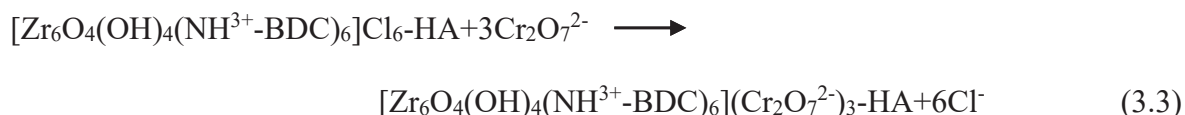
3.1.2.3 Απομόνωση MOR-1-HA@Cr(VI)

Λεπτομερείς μελέτες απορρόφησης Cr(VI) έγιναν για το MOR-1-HA σε χαμηλό pH (pH~3) προκειμένου να προσομοιάσουμε τις όξινες συνθήκες του Cr(VI) σε βιομηχανικά απόβλητα (όπως για παράδειγμα απόβλητα βυρσοδεψείων και λύματα επιμεταλλώσεων). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το Cr(VI) απαντάται ως $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, σύμφωνα με την ισορροπία:



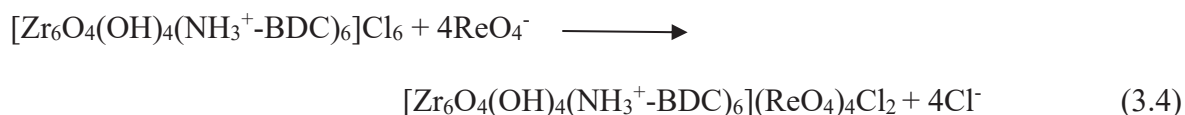
Σχήμα 3.1.2.3 Αποχρωματισμός του διχρωμικού διαλύματος (pH~3, αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ =1080 ppm) μετά την επαφή του με το MOR-1-HA το οποίο αλλάζει χρώμα (από λευκό σε πορτοκαλί).

Η σύνθεση και η απομόνωση του σύνθετου υλικού το οποίο έχει προσροφήσει Cr(VI) [MOR-1- HA@Cr(VI)] επιτυγχάνεται μετά την κατεργασία με διάλυμα Cr₂O₇²⁻ για ~ 1 ώρα. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και οπτικά με τον αποχρωματισμό του διαλύματος και την αλλαγή του χρώματος του προσροφητικού υλικού (Σχήμα 3.1.2.3). Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων που οδηγεί την απομόνωση του MOR-1-HA/Cr₂O₇²⁻ περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση:



3.1.2.4 Απομόνωση MOR-1/ReO₄⁻

Πραγματοποιήθηκαν επίσης, λεπτομερείς μελέτες ρόφησης Re(VII) για το MOR-1 σε pH~7 προκειμένου να προσομοιάσουμε τη συμπεριφορά του Tc(VII), για το οποίο δεν μπορούμε να πραγματοποιήσουμε μελέτες στο εργαστήριο διότι δεν υπάρχει η υποδομή για μελέτες ραδιενεργών στοιχείων. Η απομόνωση MOR-1 το οποίο έχει προσροφήσει Re(VII) (MOR-1/ReO₄⁻) επιτυγχάνεται μετά την κατεργασία του MOR-1 με διάλυμα ReO₄⁻ για ~ 1 ώρα Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων που οδηγεί την απομόνωση του MOR-1/ReO₄⁻ περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση:



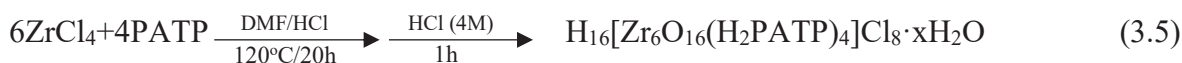
Παρατηρούμε από την παραπάνω αντίδραση ότι πραγματοποιείται μερική ανταλλαγή Cl⁻ από TcO₄⁻ (θα γίνει αναλυτική συζήτηση σε επόμενο κεφάλαιο).

3.1.2.5 Σύνθεση MOR-2

Για την σύνθεση του MOR-2 πραγματοποιήθηκαν αρκετοί δοκιμαστικοί τρόποι συνθέσεων τόσο διαλυτοθερμικές όσο και υδροθερμικές, κρατώντας σταθερές τις μοριακές αναλογίες (1:1.4) για το άλας του μετάλλου (ZrCl₄) και του υποκαταστάτη (2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιου)-τερεφθαλικό οξύ). Στις υδροθερμικές συνθέσεις είχαμε ως διαλύτη νερό και διαφορετικές αναλογίες οξέων. Όσον αφορά τις διαλυτοθερμικές παραλλαγές που δοκιμάσαμε ήταν συνθέσεις με διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο χωρίς οξύ, με διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

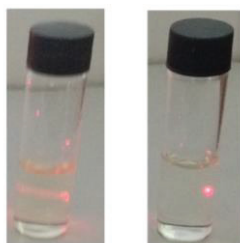
και διαφορετικά οξέα όπως υδροχλωρικό οξύ (HCl), νιτρικό οξύ (HNO₃), οξικό οξύ (CH₃COOH) κ.ά, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Μετά από αυτήν την μελέτη καταλήξαμε στο συμπέρασμα πως η διαλυτοθερμική σύνθεση με διαλύτη DMF και HCl ήταν εκείνη που μας έδινε ως αποτέλεσμα προϊόν σε υψηλή καθαρότητα, κρυσταλλικότητα και απόδοση:



Μετά την απομόνωση του, το MOF κατεργάστηκε με σχετικά πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (~4M HCl), προκειμένου να πρωτονιωθούν πλήρως τα τμήματα πυριδίνης και μεθυλαμίνης του υποκαταστάτη. Με αυτόν τον τρόπο εισάγεται κατιονικό φορτίο στην ένωση που εξισορροπείται από το φορτίο ανιόντων Cl⁻. Τα τελευταία εύκολα ανταλλάσσονται με άλλα ανιόντα όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο. Το πυριδίνιο-μεθυλαμμώνιο τμήμα του υποκαταστάτη αναμένεται να έχει ιδιαίτερα ισχυρή αλληλεπίδραση με το Cr(VI)(όπως θα δούμε παρακάτω).

3.1.2.6 Σύνθεση MOR-2-HA

Όπως παρατηρήθηκε και για το MOR-1, έτσι και το MOR-2 δεν είναι κατάλληλο για χρήση ως στατική φάση ανταλλαγής ιόντων σε στήλες, για τον λόγο ότι απομονώνεται ως λεπτή σκόνη και κάνει εναιωρήματα στο νερό, διαπερνώντας με αυτόν τον τρόπο τη στήλη. Για να αντιμετωπίσουμε αυτό το πρόβλημα, συνθέσαμε το σύνθετο υλικό του MOR-2 με αλγινικό οξύ, MOR-2-HA, προσθέτοντας HCl στο εναιώρημα του MOR-2 σε διάλυμα αλγινικού νατρίου (SA) στο νερό. Το σύνθετο υλικό μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από το νερό (Σχήμα 3.1.2.6) επειδή ένα λεπτό κέλυφος HA καλύπτει τα σωματίδια του MOR-2 και επειδή πλέον δεν σχηματίζουν υδατικά εναιωρήματα.

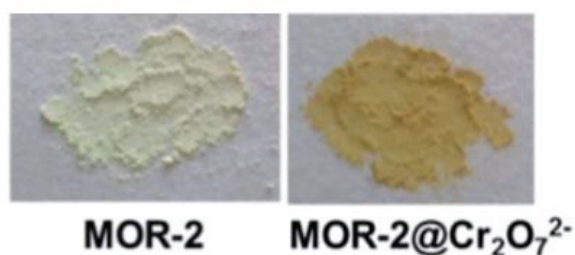


Σχήμα 3.1.2.6 Διαλύματα από την στήλη MOR-2/άμμου καθώς πλένεται με απιονισμένο νερό, το MOR-2 διέρχεται μέσω της στήλης(αριστερά), δημιουργώντας λεπτό εναιώρημα, όπως επιβεβαιώνεται από τη δοκιμή με τη δέσμη λέιζερ (φαινόμενο Tyndall) σε αντίθεση με το διάλυμα (δεξιά) που διέρχεται μέσω της στήλης MOR-2-HA/άμμου.

Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι το σύνθετο υλικό MOR-2-HA μπορεί να απομονωθεί επιτυχώς και να χρησιμοποιηθεί σε ιοντοανταλλακτικές στήλες ακόμα και μόνο με 1% κατά βάρους περιεκτικότητα σε αλγινικό οξύ. Έτσι τα σωματίδια δεν καλύπτονται από ένα παχύ στρώμα αλγινικού οξέως που θα μπορούσε να επιβραδύνει την κινητική ρόφησης του. Ωστόσο, η ικανότητα του MOR-2 να σχηματίζει λεπτά και σταθερά εναιωρήματα στο νερό, αν και δεν είναι επιθυμητό για χρήση στη ιοντοανταλλαγή στήλες, είναι ελκυστική για εφαρμογές του MOR-2 ως αισθητήρα φωταύγειας (όπως θα δούμε παρακάτω).

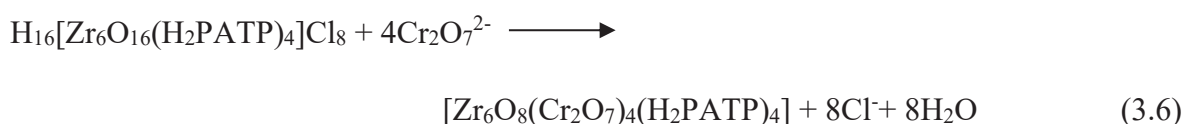
3.1.2.7 Απομόνωση MOR-2@Cr₂O₇²⁻

Η πορώδης δομή του MOR-2 σε συνδυασμό με την παρουσία των εύκολα ανταλλάξιμων ανιόντων Cl⁻ μας ώθησε να μελετήσουμε τις ιδιότητες ιοντοανταλλαγής αυτού του υλικού. Στοχεύσαμε την ερευνά μας στις ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων Cr(VI) του MOR-2, λόγω των γνωστών δυσμενών επιδράσεων του εξασθενούς χρωμίου στον άνθρωπο.



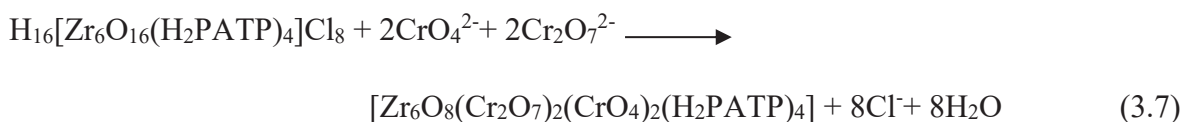
Σχήμα 3.1.2.7 Οι φωτογραφίες του αρχικού MOR-2 πριν την ιοντοανταλλαγή και του MOR-2@Cr₂O₇²⁻, που προκύπτει μετά την ιοντοανταλλαγή διχρωμικών ανιόντων.

Η ρόφηση διχρωμικών από το MOR-2 μπορεί να παρατηρηθεί οπτικά με την αλλαγή του χρώματος του (από υποκίτρινο αρχικά άλλαξε σε πορτοκαλί-καφέ μετά την ρόφηση Cr₂O₇²⁻ (Σχήμα 3.1.2.7). Η αντίδραση ιοντοανταλλαγής είναι η παρακάτω:

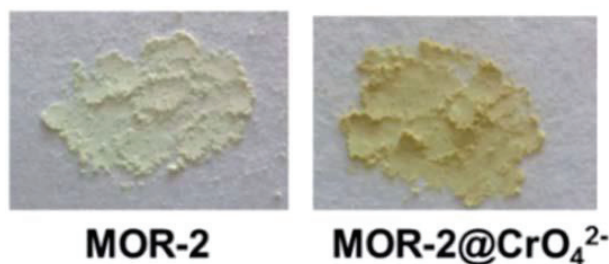


3.1.2.8 Απομόνωση MOR-2@CrO₄²⁻

Όπως και προηγουμένως, με την ιοντοανταλλαγή των διχρωμικών ανιόντων έτσι και εδώ η ιοντοανταλλαγή παρατηρήθηκε και οπτικά με την αλλαγή στο χρώμα του MOR-2@CrO₄²⁻ (από υποκίτρινο σε πορτοκαλί-καφέ) μετά την ρόφηση των χρωμικών ανιόντων (Σχήμα 3.1.2.8). Η αντίδραση ιοντοανταλλαγής είναι η παρακάτω:



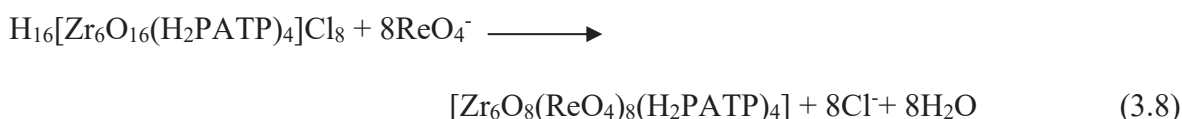
Σε αυτήν την περίπτωση, παρατηρούμε την ανταλλαγή 8Cl⁻ από 2CrO₄²⁻ και 2Cr₂O₇²⁻ και όχι από 4CrO₄²⁻. Αυτό βασίζεται στα πειραματικά δεδομένα ρόφησης (όπως θα δούμε παρακάτω).



Σχήμα 3.1.2.8 Οι φωτογραφίες του αρχικού MOR-2 πριν την ιοντοανταλλαγή και του MOR-2@CrO₄²⁻, που προκύπτει μετά την ιοντοανταλλαγή χρωμικών ανιόντων.

3.1.2.9 Απομόνωση MOR-2/ReO₄⁻

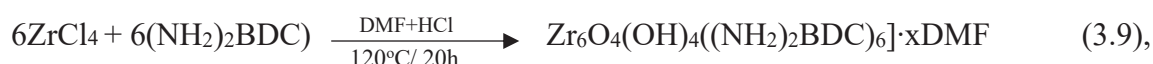
Πραγματοποιήθηκαν επίσης, λεπτομερείς μελέτες ρόφησης Re(VII) και για το MOR-2 σε pH~7. Το MOR-2 με ροφημένο Re(VII) (MOR-2/ReO₄⁻) απομονώνεται με την κατεργασία του MOR-2 με διάλυμα ReO₄⁻ για ~ 1 ώρα. Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων που οδηγεί την απομόνωση του MOR-2/ReO₄⁻ περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση:



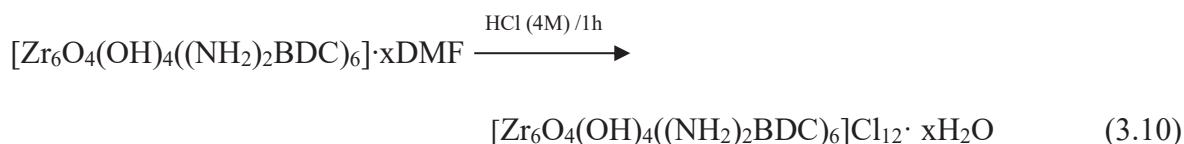
Παρατηρούμε εδώ ότι γίνεται πλήρης ανταλλαγή των ιόντων Cl⁻ από τα ReO₄⁻ (λεπτομέρειες αναφέρονται σε επόμενο κεφάλαιο).

3.1.2.10 Σύνθεση MOR-3

Η σύνθεση του MOR-3 πραγματοποιήθηκε διαλυτοθερμικά όπως και για τα MOR-2 και MOR-1. Πρόκειται για ένα νέο μεταλλοργανικό πολυμερές Zr^{4+} με τον υποκαταστάτη 2,5-διάμινο-τερεφθαλικό οξύ, $[Zr_6O_4(OH)_4((NH_2)_2BDC)_6] \cdot xDMF$ το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς την εκλεκτικότητα του για τα ανιόντα Cr(VI) έναντι άλλων ανταγωνιστικών (όπως θα δούμε παρακάτω). Η σύνθεση του πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:

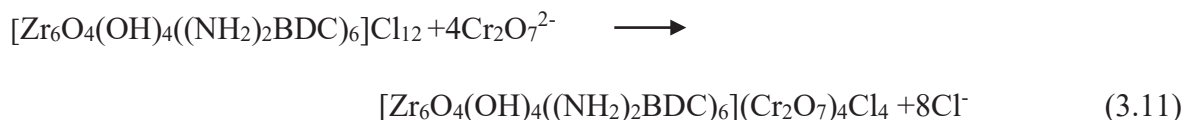


με μοριακή αναλογία $ZrCl_4$ και υποκαταστάτη $\sim 1,4$. Ο διαλύτης ήταν διμεθυλοφορμαμίδιο και υδροχλωρικό οξύ ενώ η αντίδραση χρειάζεται 20h για να σχηματισθεί το προϊόν. Η καφέ σκόνη που δημιουργήθηκε, διηθήθηκε, εκπλύθηκε με DMF και ακετόνη και ξηράθηκε στον αέρα. Στη συνέχεια το MOR-3 κατεργάζεται με υδροχλωρικό οξύ (HCl \sim 4M) για να πρωτονιωθούν πλήρως οι λειτουργικές ομάδες του υποκαταστάτη σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



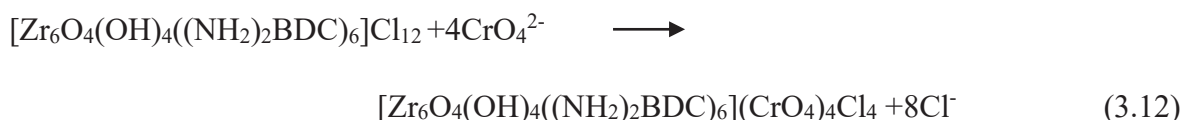
3.1.2.11 Απομόνωση MOR-3@Cr₂O₇²⁻

Για το MOR-3 πραγματοποιήσαμε λεπτομερείς μελέτες ρόφησης $Cr_2O_7^{2-}$ ανιόντων. Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων που οδηγεί την απομόνωση του MOR-3@Cr₂O₇²⁻ επιτυγχάνεται μετά την κατεργασία του MOR-3 με διάλυμα $Cr_2O_7^{2-}$ για ~ 1 ώρα και περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση:



3.1.2.12 Απομόνωση MOR-3@CrO₄²⁻

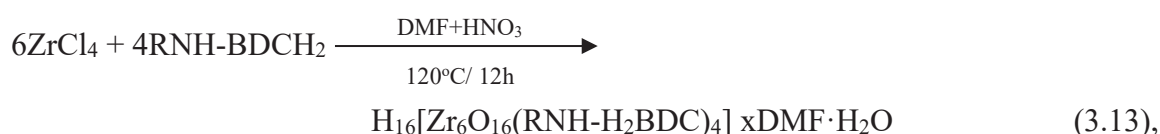
Για το MOR-3 πραγματοποιήσαμε επίσης και μελέτες ρόφησης για CrO₄²⁻ ανιόντα. Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων επιτυγχάνεται μετά την κατεργασία του MOR-3 με διάλυμα CrO₄²⁻ για ~ 1 ώρα και περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση:



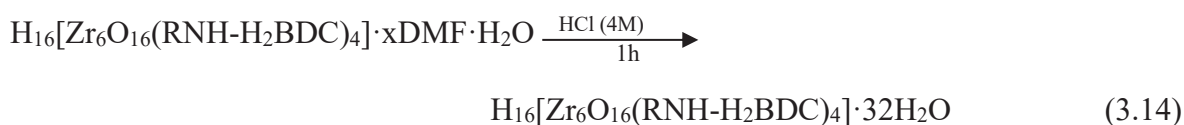
3.1.2.13 Σύνθεση ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF & BUT-MOF

Μετά την σύνθεση του MOR-2, ενός 8-συνδεδεμένου μεταλλοργανικού πολυμερούς καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η χαμηλότερη συνδεσιμότητά του οφείλεται σε στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των 2-πικολυλ-αμινο λειτουργικών ομάδων του MOF, οι οποίες δεν ευνοούν τον σχηματισμό των συνηθισμένων 12-συνδεδεμένων μεταλλοργανικών πολυμερών Zr⁴⁺ με τερεφθαλικούς υποκαταστάτες. Έτσι παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη για το εάν μια ελαφρά τροποποίηση-επιμήκυνση των λειτουργικών ομάδων ενός πολυτοπικού υποκαταστάτη, ο οποίος οδηγεί συνήθως σε 12-συνδεδεμένα πολυμερή όπως π.χ. ο NH₂-BDC²⁻, θα οδηγήσει επίσης στη δημιουργία πολυμερούς με συνδεσιμότητα <12. Έτσι, αποφασίσαμε να συνθέσουμε MOFs Zr⁴⁺ με αλκυλ (αιθυλ-, προπυλ-, ισοβουτυλ-, n-βουτυλ-)αμινο-τερεφθαλικούς υποκαταστάτες, δηλαδή υποκαταστάτες με λειτουργικές ομάδες ελαφρώς έως μέτρια επιμήκεις σε σύγκριση με την αμινομάδα (-NH₂) του γνωστού 12-συνδεδεμένου μεταλλοργανικού πολυμερούς NH₂-UiO-66. Για την σύνθεση κρυσταλλικών MOFs Zr⁴⁺ με τους υποκαταστάτες αλκυλ-αμινο-BDC²⁻ εφαρμόσαμε μια ποικιλία συνθετικών προσεγγίσεων.

Έτσι, συνθέσαμε μεταλλοργανικά πολυμερή Zr⁴⁺ με υποκαταστάτες αιθυλ-, προπυλ-, ισοβουτυλ-, n-βουτυλ -αμινο-BDC²⁻ διαλυτοθερμικά με γραμμομοριακή αναλογία άλατος μετάλλου και υποκαταστάτη ~1.4 σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο και νιτρικό οξύ (HNO₃) σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:

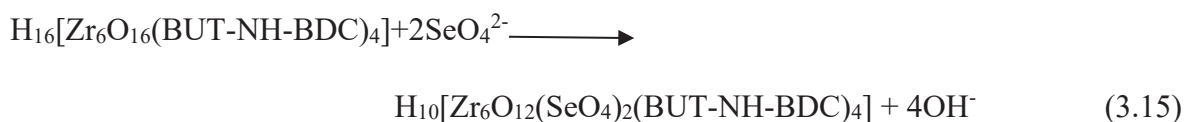


όπου RNH-BDCH₂: 2-αλκυλ-αμινο-τερεφθαλικό οξύ, με R:αιθυλ-, προπυλ-, ισοβουτυλ- και n-βουτυλ και τα αντίστοιχα προϊόντα MOFs ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF. Τέλος, τα υλικά αφού εκπλύθηκαν με DMF και ακετόνη αφέθηκαν για ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου. Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι όπως και στα προηγούμενα υλικά έτσι και εδώ η ενεργοποίηση των MOFs πραγματοποιήθηκε με την επεξεργασία τους με διάλυμα HCl, ως μέσο για την πρωτονίωση των αμινομάδων εισάγοντας έτσι κατιονικό φορτίο στα πολυμερή σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



3.1.2.14 Απομόνωση BUT-MOF/SeO₄²⁻

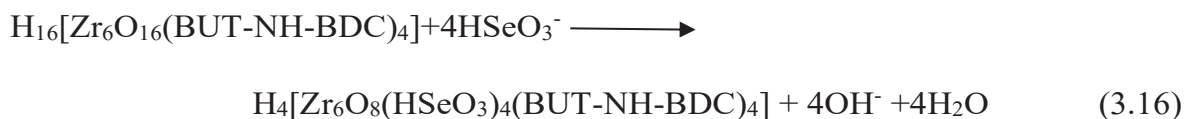
Το BUT-MOF αποδείχθηκε ένα από τα πιο αποτελεσματικά ροφητικά για ανιόντα SeO₄²⁻ που έχουν αναφερθεί ποτέ, με εξαιρετικές ικανότητες ρόφησης, ταχεία κινητική, σε πολύ μεγάλο εύρος pH αλλά και εκλεκτικότητα έναντι διαφόρων ανταγωνιστικών ανιόντων. Η διαδικασία ιοντοανταλλαγής περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

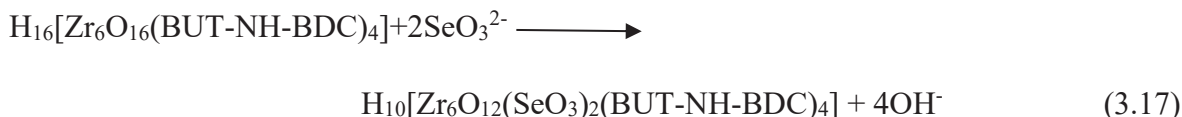


Έτσι μετά τις διαδικασίες ιοντοανταλλαγής (~10 λεπτών) με ανιόντα SeO₄²⁻ απομονώθηκε το BUT-MOF/SeO₄²⁻.

3.1.2.15 Απομόνωση BUT-MOF/HSeO₃²⁻

Όπως γνωρίζουμε το Se (IV) υπάρχει ως HSeO₃⁻ και SeO₃²⁻ σε ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα (pH > 9), αντίστοιχα. Εμείς μελετήσαμε την ικανότητα ρόφησης του BUT-MOF για ανιόντα HSeO₃⁻ σε pH ~ 7 αλλά και για τα ανιόντα SeO₃²⁻ σε pH > 9.5. Οι διαδικασίες ιοντοανταλλαγής περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

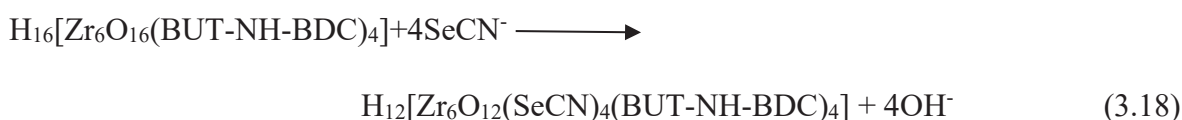




Έτσι μετά τις διαδικασίες ιοντοανταλλαγής (~10 λεπτών) με ανιόντα HSeO_3^- απομονώθηκε το BUT-MOF/ HSeO_3^{2-} .

3.1.2.16 Απομόνωση BUT-MOF/ SeCN^-

Για πρώτη φορά παρουσιάζουμε ένα μεταλλοργανικό πολυμερές με εκλεκτική ικανότητα ρόφησης SeCN^- , για ένα ιδιαίτερα τοξικό ανιόν. Το BUT-MOF παρουσίασε ιδιαίτερα αποτελεσματική ρόφηση SeCN^- . Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων που οδηγεί την απομόνωση του BUT-MOF/ SeCN^- περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση:

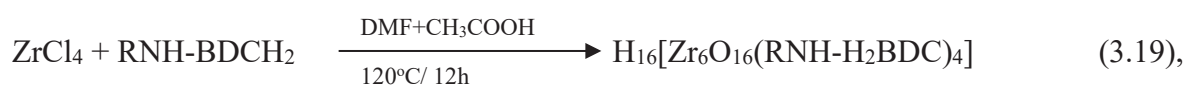


Η απομόνωση του BUT-MOF/ SeCN^- επιτυγχάνεται μετά την κατεργασία του BUT-MOF με διάλυμα SeCN^- για ~ 10 λεπτών.

3.1.2.17 Σύνθεση PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF & DODEC-MOF

Στη συνέχεια της έρευνας μας, προχωρήσαμε ένα βήμα παρακάτω στην σύνθεση νέων μεταλλοργανικών πολυμερών Zr^{4+} με πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες RNH-BDCH_2 με αλκυλάμινο ομάδες μακριάς αλυσίδας $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} (n \geq 5)$, ούτως ώστε να απομονώσουμε υδρόφοβα και υπερυδρόφοβα υλικά.

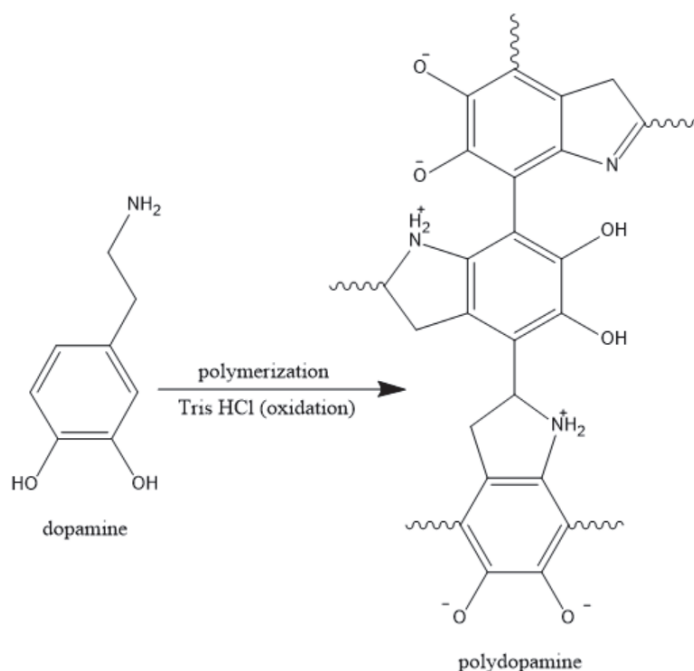
Έτσι, συνθέσαμε μεταλλοργανικά πολυμερή Zr^{4+} με υποκαταστάτες αλκυλ-άμινο BDC^{2-} διαλυτοθερμικά με μοριακή αναλογία άλατος μετάλλου και υποκαταστάτη ~1.4 σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο και οξικό οξύ (CH_3COOH) σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



όπου R: C_nH_{2n+1} , $n=5-12$ και τα αντίστοιχα προϊόντα MOFs PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF. Τέλος, τα υλικά αφού εκπλύθηκαν με DMF και ακετόνη αφέθηκαν για ξήρανση ενώ απομονώθηκαν εξαιρετικά κρυσταλλικά, με μεγάλη καθαρότητα και σε καλή απόδοση.

3.1.3 Σύνθεση τροποποιημένων υφασμάτων με πολυτοπαμίνη και μεταλλοργανικά πολυμερή (Υφάσματα/PDA/MOFs)

Η δημιουργία μεταλλοργανικών πολυμερών με πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες με αλκυλάμινο ομάδες μακριάς αλυσίδας είχε ως αποτέλεσμα μεταλλοργανικά πολυμερή με ισχυρά υδρόφοβο χαρακτήρα. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν μια σειρά από σημαντικές εφαρμογές όπως είδαμε παραπάνω και η ανάπτυξη τους έχει μεγάλο ενδιαφέρον. Ωστόσο, λόγω της μικρής μηχανικής τους αντοχής (διότι απομονώνονται ως σκόνες) η πρακτική τους εφαρμογή δεν είναι δυνατή. Για τον λόγο αυτό, αποφασίσαμε να τα ενσωματώσουμε σε ένα υπόστρωμα, όπως το ύφασμα, το οποίο θα αποκτούσε τις ιδιότητες του MOF μετά την διαδικασία ενσωμάτωσης και ταυτόχρονα θα μπορούσε να ανακτηθεί εύκολα μετά τη χρήση του.

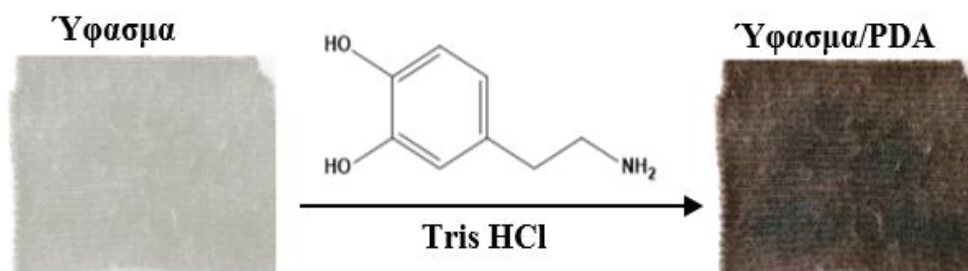


Σχήμα 3.1.3.1 Απεικόνιση του πολυμερισμού της ντοπαμίνης σε πολυτοπαμίνη (PDA).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

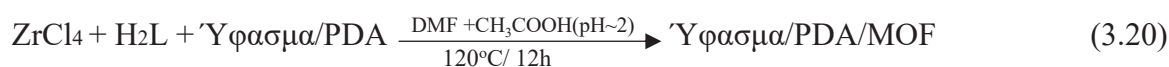
Ωστόσο, για να μπορέσουμε να εναποθέσουμε τα επιθυμητά μεταλλοργανικά πολυμερή πάνω στο ύφασμα, θα πρέπει το ύφασμα να είναι τροποποιημένο ώστε να υπάρχουν θέσεις διαθέσιμες για χημική ενσωμάτωση με το μεταλλοργανικό πολυμερές. Αυτό το πρόβλημα λύθηκε με την επικάλυψη του υφάσματος με πολυντοπαμίνη.

Η επικάλυψη του υφάσματος με πολυντοπαμίνη πραγματοποιήθηκε με προσθήκη του υφάσματος σε διάλυμα υδροχλωρικής ντοπαμίνης και Tris-base/H₂O, όπου αρχικά οξειδώνεται η ντοπαμίνη λόγω του αλκαλικού διαλύματος και στην συνέχεια πολυμερίζεται, δημιουργώντας την επίστρωση πολυντοπαμίνης στην επιφάνεια του υφάσματος (Σχήμα 3.1.3.1). Τέλος, το ύφασμα/PDA εκπλύθηκε αρκετές φορές με νερό και ακετόνη και αφέθηκε να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Η δημιουργία πολυντοπαμίνης στο ύφασμα μπορεί να παρατηρηθεί και οπτικά με την αλλαγή του χρώματος στο ύφασμα, από λευκό σε σκούρο γκρι όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 3.1.3.2).

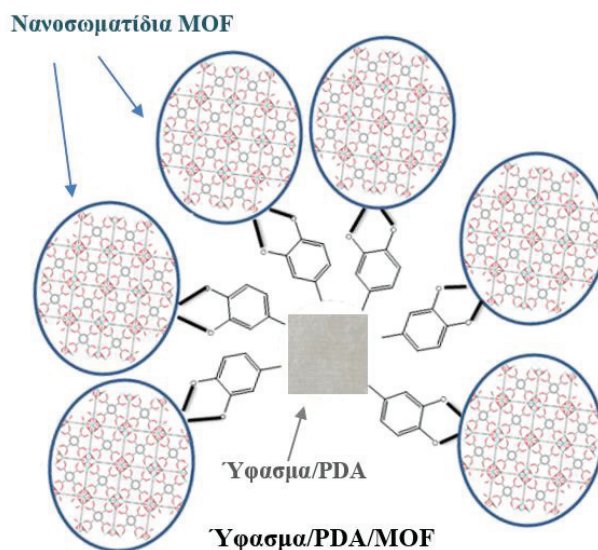


Σχήμα 3.1.3.2 Απεικόνιση τροποποίησης υφάσματος με πολυντοπαμίνη σε ύφασμα/PDA.

Στην συνέχεια η σύνθεση-ακίνητοποίηση των MOFs πάνω σε ύφασμα/PDA πραγματοποιήθηκε με προσθήκη του υφάσματος (το οποίο είχε επικαλυφθεί με πολυντοπαμίνη) στο αντιδρών μίγμα που οδηγεί στο επιθυμητό MOF. Συγκεκριμένα, το ύφασμα/PDA μεταφέρθηκε στο αντιδρών μίγμα ZrCl₄/H₂L (γραμμομοριακής αναλογίας ~ 1.4 όπου H₂L: RNH-H₂BDC, R=C_nH_{2n+1}, n=5-12), σε διάλυμα διμεθυλοφορμαμίδιου και οξικού οξέως (DMF/CH₃COOH) στους 120 °C για ~ 12 ώρες σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



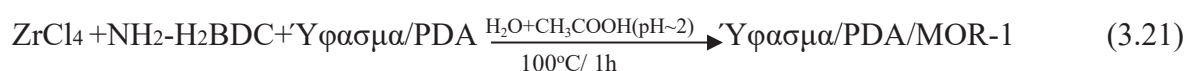
Στη συνέχεια το ύφασμα/PDA/MOF εκπλένεται επανειλημμένα με DMF, για να το καθαρίσουμε από τυχόν υπολείμματα υποκαταστάτη, ακετόνη και ξηραίνεται στον αέρα. Στο Σχήμα 3.1.3.3 παρακάτω, απεικονίζεται η χημική τροποποίηση ενός υφάσματος με πολυντοπαμίνη και μεταλλοργανικό πολυμερές (Υφασμα/PDA/MOF).



Σχήμα 3.1.3.3 Σχηματική απεικόνιση τροποποιημένου υφάσματος με πολυντοπαμίνη και μεταλλοργανικό πολυμερές (Υφασμα/PDA/MOF).

Πέρα από υδρόφοβα-υπερυδρόφοβα υφάσματα/PDA/MOFs κρίθηκε αναγκαία η απομόνωση και ενός υδρόφιλου υφάσματος/PDA/MOF το οποίο θα ήταν χρήσιμο για συγκριτική μελέτη. Έτσι αποφασίσαμε να συνθέσουμε το ύφασμα/PDA/MOR-1, για τον λόγο ότι το MOR-1 είναι ένα μεταλλοργανικό πολυμερές σταθερό στο νερό και έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια ώστε να είναι συγκρίσιμο με τα υπόλοιπα υδρόφοβα-υπερυδρόφοβα υφάσματα/PDA/MOFs.

Η σύνθεση του υφάσματος/PDA/MOR-1 πραγματοποιήθηκε όπως ακριβώς και για το MOR-1 με την επιπλέον προσθήκη του υφάσματος/PDA στην αντίδραση:



Τέλος, το ύφασμα/PDA/MOR-1 εκπλένεται επανειλημμένα με DMF, ακετόνη και ξηραίνεται στον αέρα.

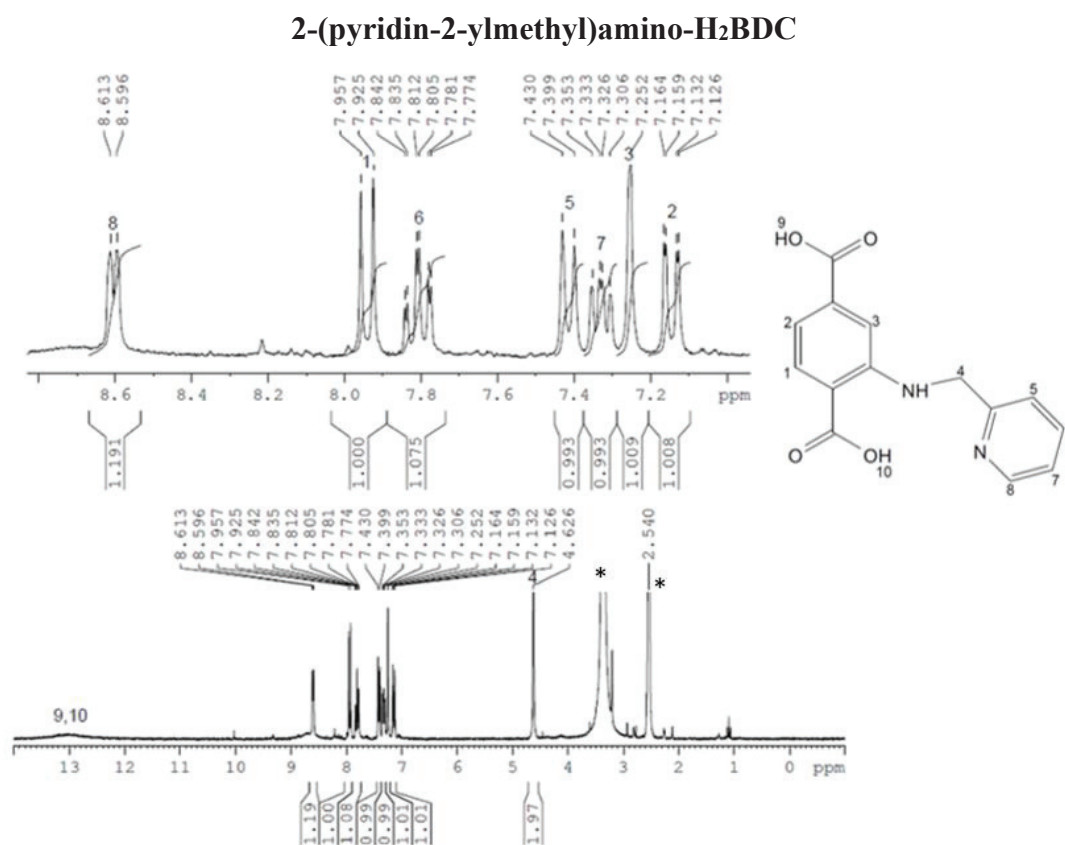
3.2 Χαρακτηρισμός

3.2.1 Χαρακτηρισμός Υποκαταστατών

3.2.1.1 Χαρακτηρισμός 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ)αμμώνιο)-τερεφθαλικό οξύ

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Για τον χαρακτηρισμό των οργανικών υποκαταστατών η κύρια τεχνική που χρησιμοποιήσαμε ήταν η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τον υποκαταστάτη 2-((πυριδινυλ-2-μεθυλ) αμμώνιο) -τερεφθαλικό οξύ βρήκαμε:



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 13.00 (2H, br, COOH), 8.59 (1H, d, J = 5 Hz, pyH), 7.95 (1H, d, J = 7.5 Hz, ArH), 7.81 (1H, dd, J₁ = 8 Hz, J₂ = 7.5 Hz, PyH), 7.39 (1H, d, J = 8 Hz, pyH), 7.32 (1H, dd, J₁ = 8 Hz, J₂ = 5 Hz, pyH), 7.25 (1H, s, ArH), 7.12 (1H, d, J = 8 Hz, ArH), 4.26 (2H, d, J = 6 Hz, -CH₂-).

* Οι κορυφές οφείλονται στους διαλύτες: νερό στα 3.36 ppm, διμεθυλοσουλφοξείδιο στα 2.54 ppm.

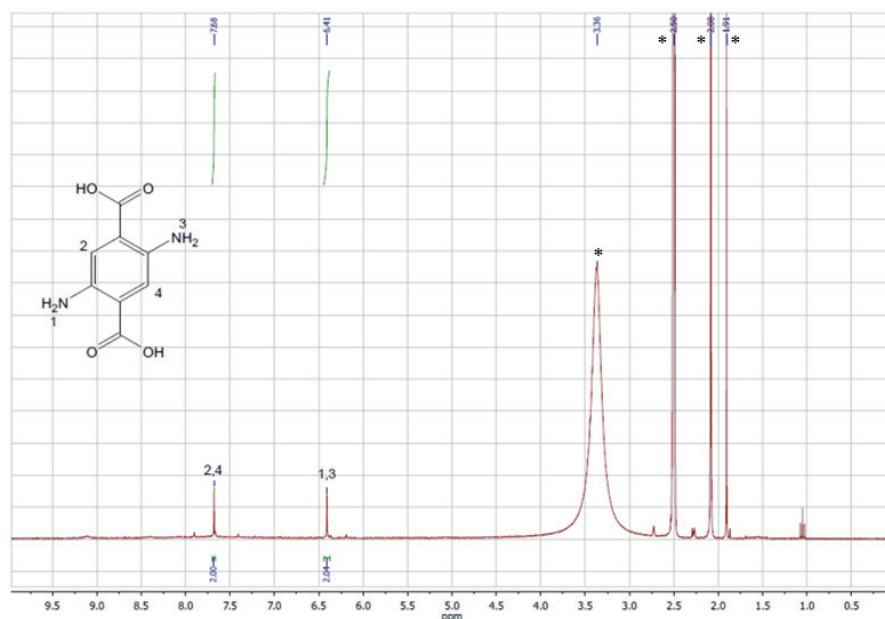
Τα δεδομένα επιβεβαιώνουν την ορθή σύνθεση του υποκαταστάτη με αρκετά καλή καθαρότητα.

3.2.1.2 Χαρακτηρισμός 2,5-διάμινο-τερεφθαλικού οξέως [(NH₂)₂H₂BDC)]

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τον υποκαταστάτη 2,5-διάμινο-τερεφθαλικό οξύ βρήκαμε:

2,5-Diamino- H₂BDC



¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 7.68 (2H, s, -CH-), 6.41 (2H, s, -NH₂-). * Οι κορυφές οφείλονται στους διαλύτες: νερό στα 3.36 ppm, διμεθυλοσουλφοξείδιο στα 2.49 ppm, ακετόνη στα 2.09 ppm και οξικό οξύ στα 1.91ppm.

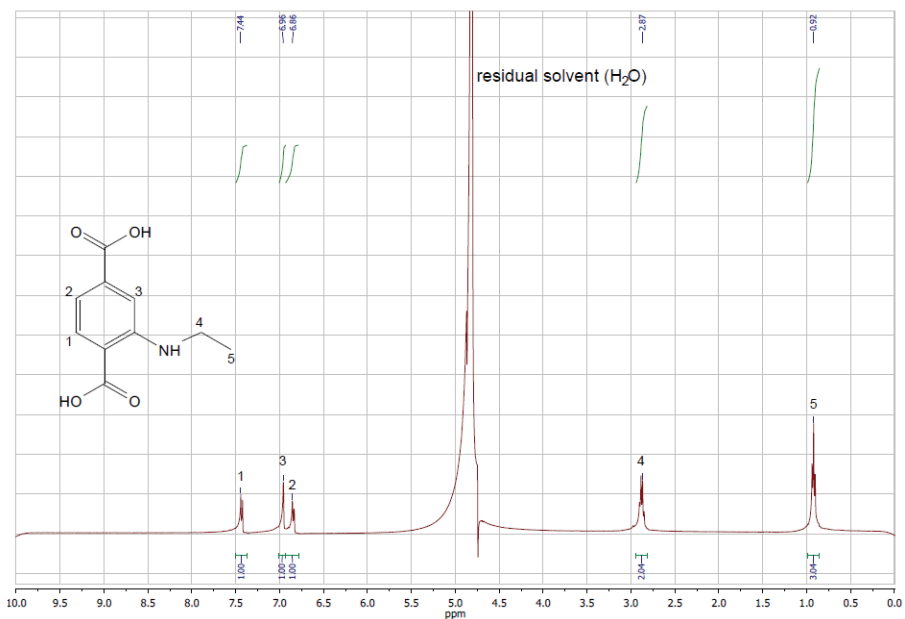
Τα δεδομένα επιβεβαιώνουν την ορθή σύνθεση του υποκαταστάτη με σχετικά καλή καθαρότητα.

3.2.1.3 Χαρακτηρισμός αλκυλάμινο-τερεφθαλικών οξέων (RNH-H₂BDC, R=C_nH_{2n+1}, n=2-12)

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

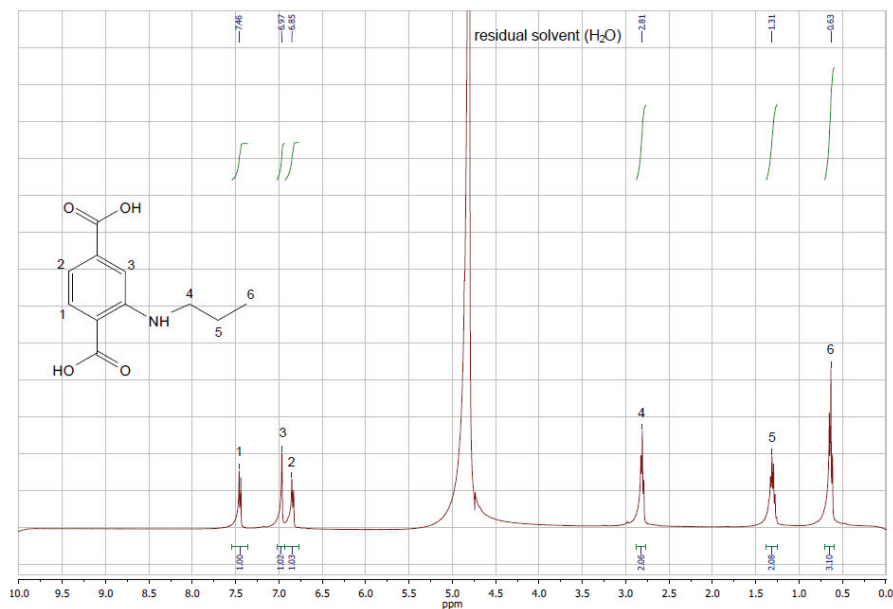
Παρακάτω παρουσιάζονται τα ¹H NMR δεδομένα και η απόδοση των κορυφών για κάθε έναν από τους αλκυλαμινο- υποκαταστάτες,

2-Ethyl-amino-BDC



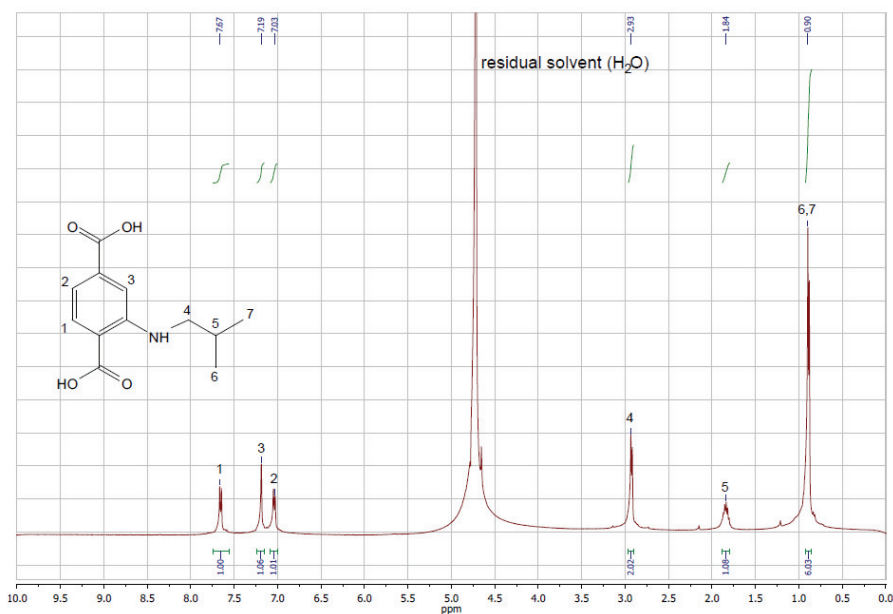
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.44 (1H, d, J = 8 Hz, -CH-), 6.96 (1H, s, -CH-), 6.86 (1H, d, J = 7.9 Hz, -CH-), 2.87 (2H, t, J = 10.5 Hz, -CH₂-), 0.92 (3H, t, J = 7.1 Hz, -CH₃-).

2-Propyl-amino-BDC



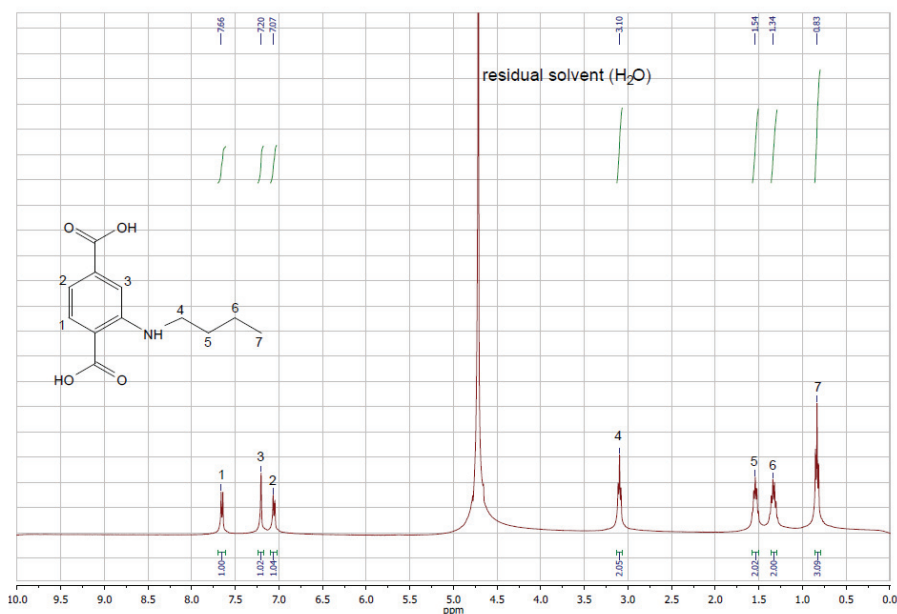
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.46 (1H, d, J = 8 Hz, -CH-), 6.97 (1H, s, -CH-), 6.85 (1H, d, J = 7.8 Hz, -CH-), 2.81 (2H, t, J = 6.7 Hz, -CH₂-), 1.31 (2H, dd, J = 14.2, 7.1 Hz, -CH₂-), 0.63 (3H, t, J = 7.4 Hz, -CH₃-).

2-Isobutyl-amino-BDC



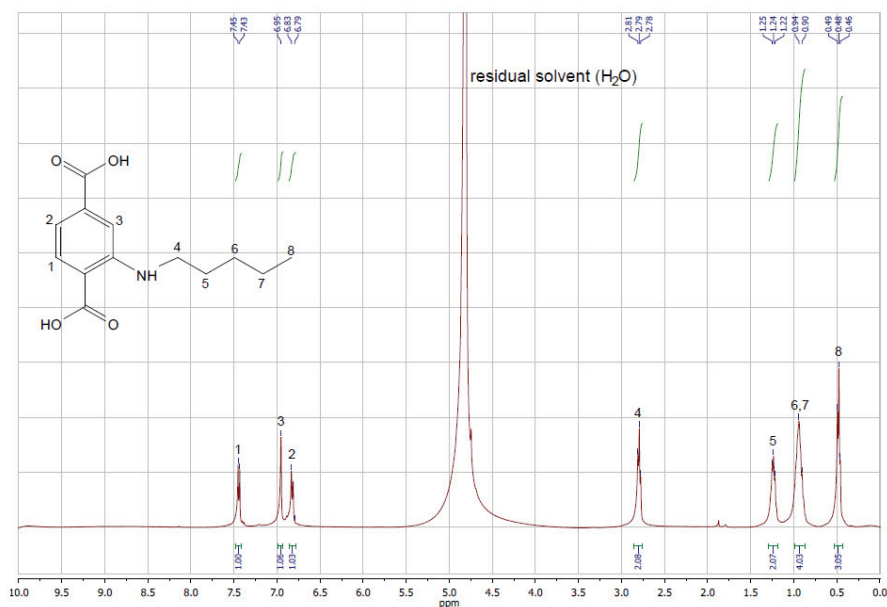
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.67(1H, d, $J = 8$ Hz, -CH-), 7.19 (1H, s, -CH-), 7.03 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, -CH-), 2.93 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, -CH₂-), 1.84 (1H, dt, $J = 12.1, 5.9$ Hz, -CH-), 0.90 (6H, t, $J = 6.6$ Hz, -CH₃-).

2-Butyl-amino-BDC



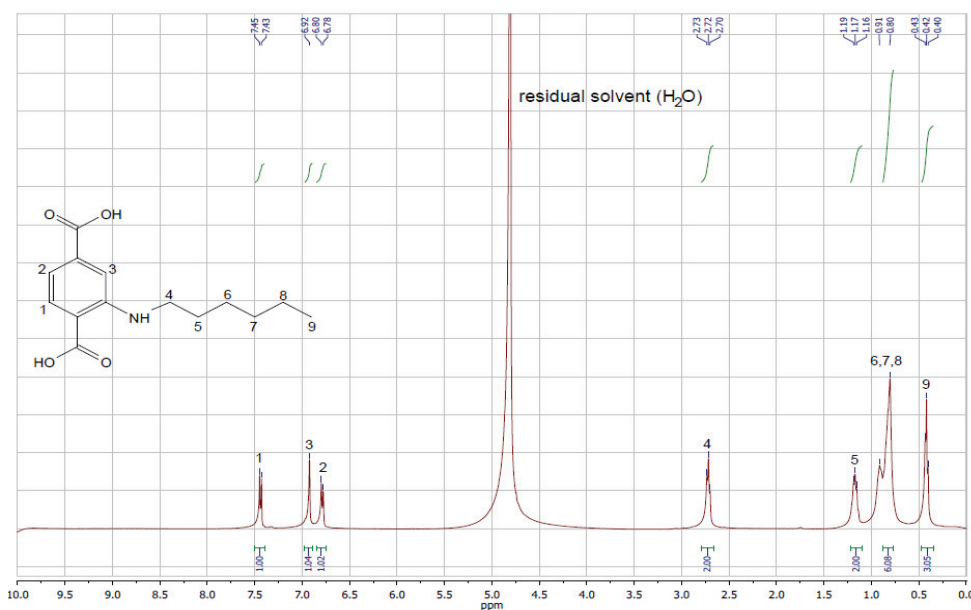
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.66 (1H, d, $J = 8$ Hz, -CH-), 7.20 (1H, s, -CH-), 7.07 (1H, d, $J = 8$ Hz, -CH-), 3.10 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, -CH₂-), 1.54 (2H, dd, $J = 14.4, 7.1$ Hz, -CH₂-), 1.34 (2H, dd, $J = 14.7, 7.4$ Hz, -CH₂-), 0.83 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, -CH₃-).

2-Pentyl-amino-BDC



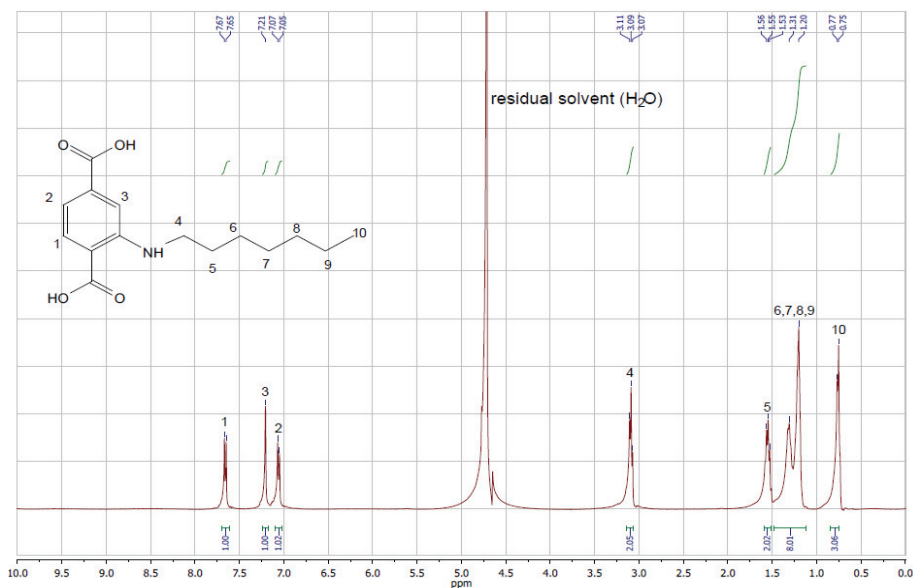
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.44(1H, d, J = 8 Hz, -CH-), 6.95 (1H, s, -CH-), 6.82 (1H, d, J = 7.9 Hz, -CH-), 2.79 (2H, t, J = 6.7 Hz, -CH₂-), 1.23 (2H, t, J = 6.8 Hz, -CH₂-), 0.92 (4H, d, J = 14.2 Hz, -CH₂-), 0.48(3H, t, J = 6.8. Hz, -CH₃-).

2-Hexyl-amino-BDC



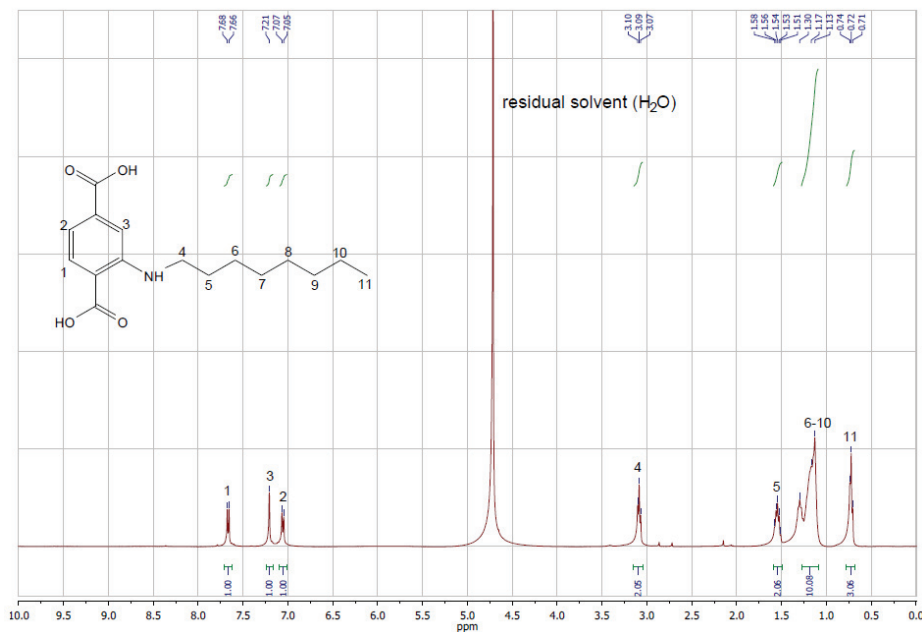
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.44 (1H, d, J = 8 Hz, -CH-), 6.79 (1H, s, -CH-), 6.79 (1H, d, J = 8 Hz, -CH-), 2.72 (2H, t, J = 6.7 Hz, -CH₂-), 1.18 (2H, t, J = 6.5 Hz, -CH₂-), 0.86 (6H, d, J = 7.4 Hz, -CH₂-), 0.42 (3H, t, J = 6.3 Hz, -CH₃-).

2-Heptyl-amino-BDC



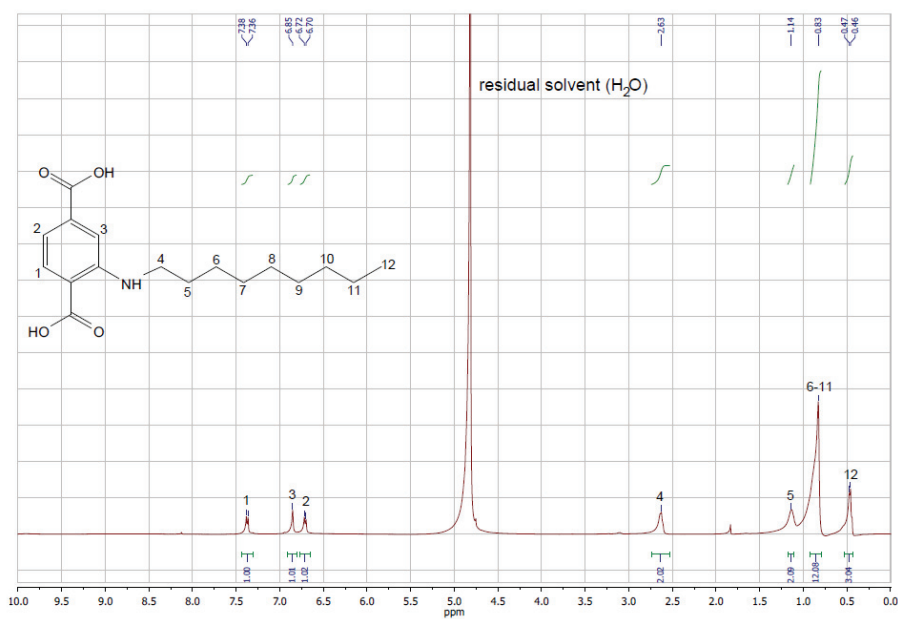
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.66 (1H, d, $J = 8$ Hz, -CH-), 7.21 (1H, s, -CH-), 7.06 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, -CH-), 3.09 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, -CH₂-), 1.55 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, -CH₂-), 1.26 (8H, d, $J = 43$ Hz, -CH₂-), 0.76 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, -CH₃-).

2-Octyl-amino-BDC



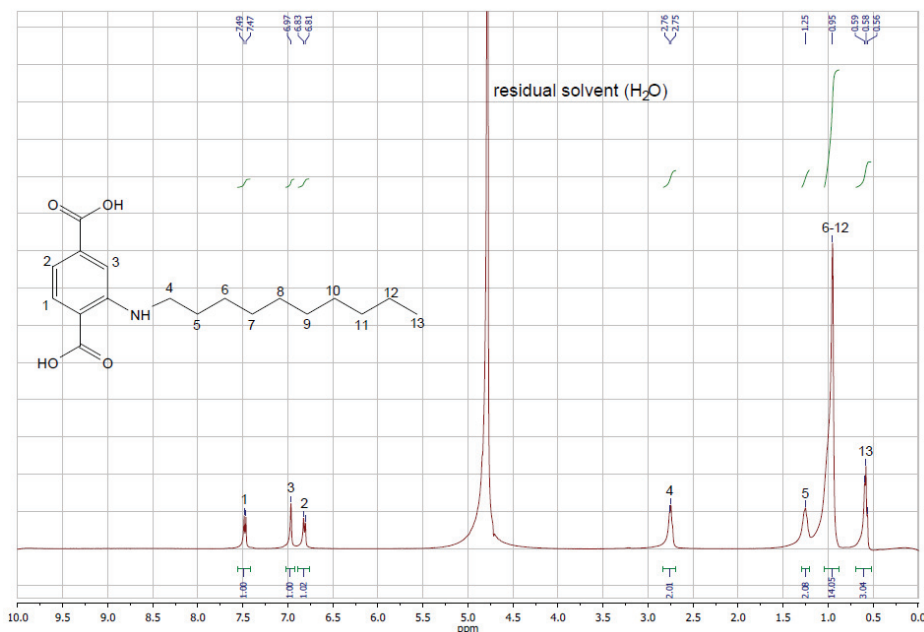
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.67 (1H, d, $J = 8$ Hz, -CH-), 7.21 (1H, s, -CH-), 7.06 (1H, d, $J = 8$ Hz, -CH-), 3.09 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, -CH₂-), 1.54 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, -CH₂-), 1.15 (10H, d, $J = 15.7$ Hz, -CH₂-), 0.72 (3H, t, $J = 6.3$ Hz, -CH₃-).

2-Nonyl-amino-BDC



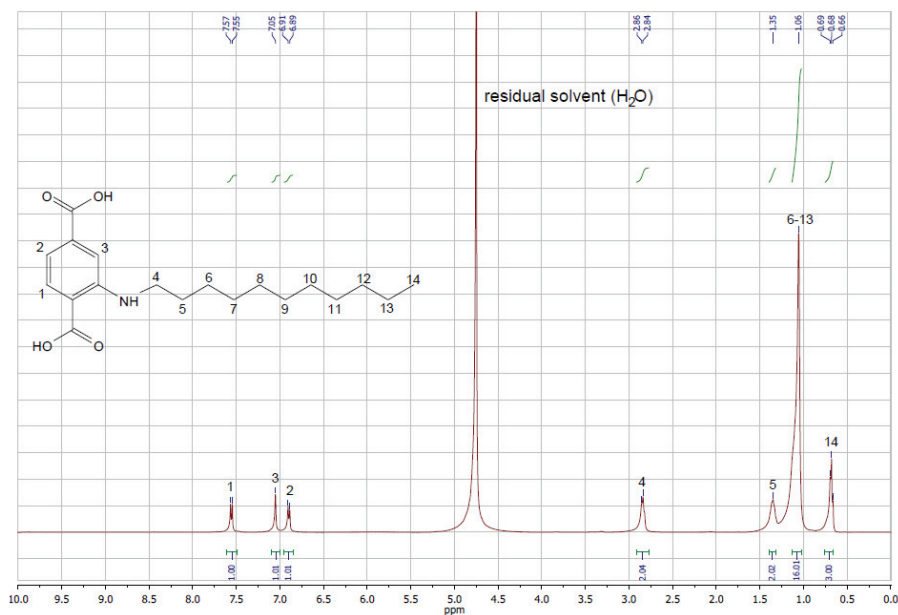
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.37 (1H, d, J = 8 Hz, -CH-), 6.85 (1H, s, -CH-), 6.71 (1H, d, J = 7.9 Hz, -CH-), 2.63 (2H, d, J = 6.1 Hz, -CH₂-), 1.14 (2H, s, -CH₂-), 0.83 (12H, s, -CH₂-), 0.47 (3H, d, J = 5.8 Hz, -CH₃-).

2-Decyl-amino-BDC



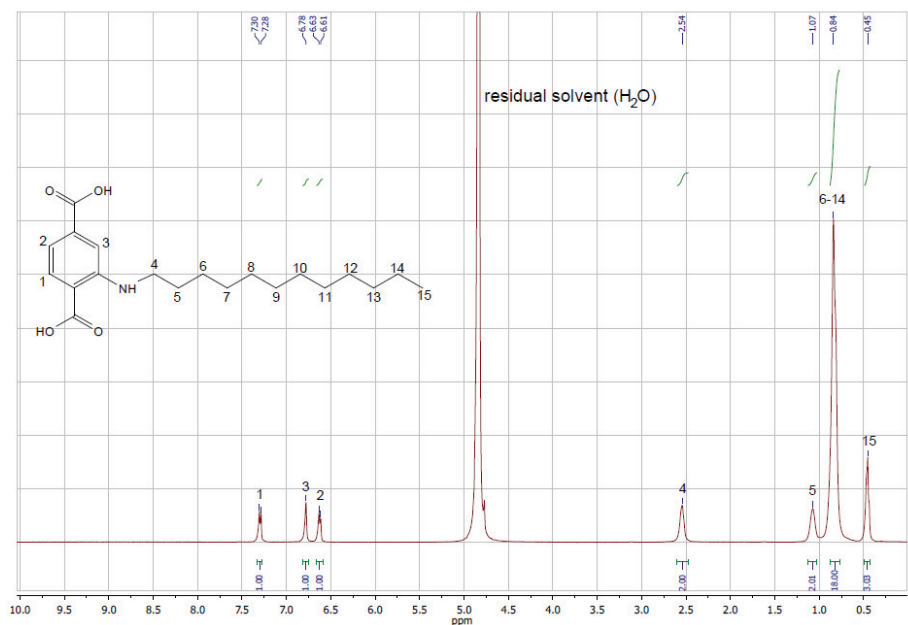
¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.48 (1H, d, J = 8 Hz, -CH-), 6.97 (1H, s, -CH-), 6.82 (1H, d, J = 7.9 Hz, -CH-), 2.75 (2H, d, J = 6.1 Hz, -CH₂-), 1.25 (2H, d, J = 6.7 Hz, -CH₂-), 0.95 (14H, s, -CH₂-), 0.58 (3H, t, J = 6.3 Hz, -CH₃-).

2-Undecyl-amino-BDC



¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.56 (1H, d, $J = 8$ Hz, -CH-), 7.05 (1H, s, -CH-), 6.90 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, -CH-), 2.85 (2H, d, $J = 6.1$ Hz, -CH₂-), 1.35 (2H, s, -CH₂-), 1.06 (16H, s, -CH₂-), 0.68 (3H, t, $J = 6.3$ Hz, -CH₃-).

2-Dodecyl-amino-BDC

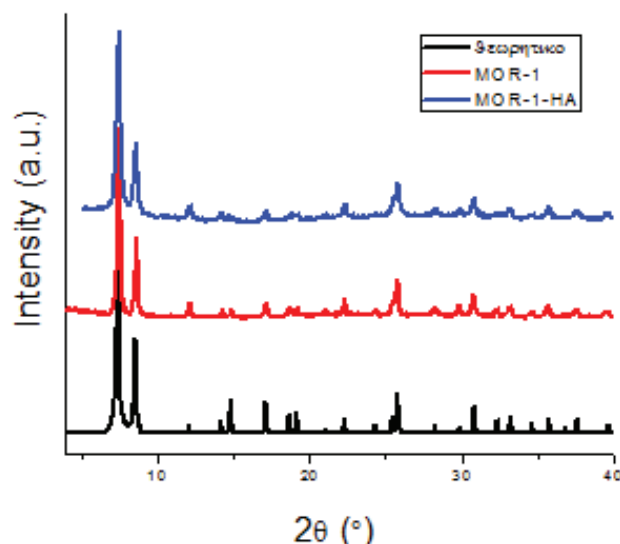


¹H NMR (400 MHz, D₂O-NaOH): δ (ppm) 7.29 (1H, d, $J = 8$ Hz, -CH-), 6.78 (1H, s, -CH-), 6.62 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, -CH-), 2.54 (2H, s, -CH₂-), 1.07 (2H, s, -CH₂-), 0.84 (18H, s, -CH₂-), 0.45 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, -CH₃-).

3.2.2 Χαρακτηρισμός Υλικών

3.2.2.1 Χαρακτηρισμός MOR-1 και MOR-1-HA

Περίθλαση Ακτίνων X σε σκόνη



Σχήμα 3.2.2.1α Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για το MOR-1 και το MOR-1-HA σε σύγκριση με το θεωρητικό για το UiO-66.

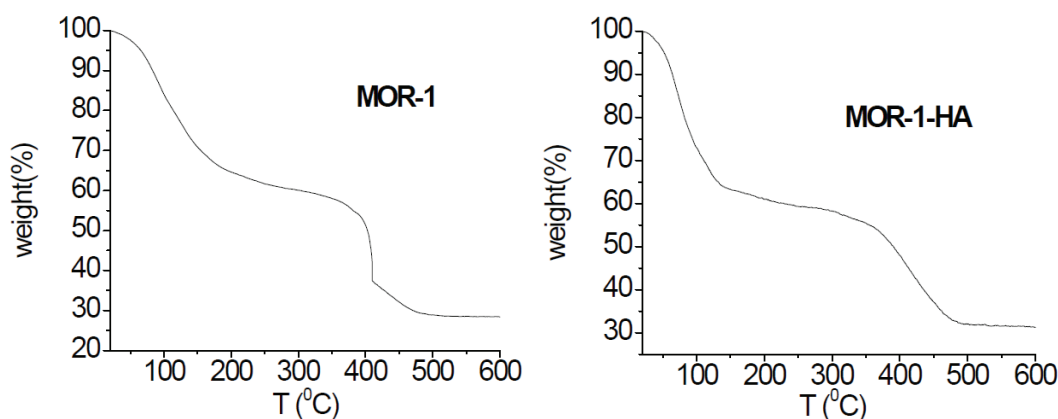
Η τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (PXRD) πραγματοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των δειγμάτων που απομονώθηκαν. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του δείγματος MOR-1, το οποίο απομονώθηκε μετά την υδροθερμική αντίδραση μίας ώρας και μετά τον καθαρισμό της με οξύ, με το θεωρητικά αναμενόμενο, με βάση την τυπική κρυσταλλική δομή που έχουν τα υλικά τύπου UiO-66. Έτσι, μετά από τη σύγκριση του πειραματικού με το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα διαπιστώνεται η ισοδομικότητα του MOR-1 με το UiO-66, το οποίο κρυστάλλωνει στην κυβική ομάδα χώρου Fm-3m ($a = 20.7 \text{ \AA}$). Στη συνέχεια συγκρίθηκαν τα διαγράμματα του MOR-1 και MOR-1-HA και παρατηρήθηκε ότι τη δομή του MOR-1 διατηρείται και μετά την ενθυλάκωση με το αλγινικό οξύ (Σχήμα 3.2.2.1α).

Θερμοσταθμική Ανάλυση

Τα δεδομένα της θερμοσταθμικής ανάλυσης για το MOR-1 το οποίο μετρήθηκε στον αέρα, έδειξε μία συνεχή απώλεια βάρους ξεκινώντας από τους 20 °C και τελειώνει στους ~ 500 °C. Το MOR-1 μετασχηματίζεται τελικά σε ZrO_2 σύμφωνα με την εξίσωση:

$[Zr_6O_4(OH)_4(NH_3^+-C_8O_4H_3)_6]Cl_6 \cdot xH_2O \longrightarrow 6ZrO_2 + \text{πτητικά προϊόντα (CO}_2, H_2O, HCl, NO_x \text{ και τα λοιπά)}$.

Έτσι ένα mole $[Zr_6O_4(OH)_4(NH_3^+-C_8O_4H_3)_6]Cl_6 \cdot xH_2O$ δίνει 6 moles ZrO_2 ή σε μοριακό βάρος (g) $[Zr_6O_4(OH)_4(NH_3^+-C_8O_4H_3)_6]Cl_6 \cdot xH_2O$ ($=1972.9 + 18x$) δίνουν 6x μοριακό βάρος (g) ZrO_2 ($6x \times 123.2 = 739.2$). Από τα δεδομένα TGA (Σχήμα 3.2.2.1β), γνωρίζουμε ότι τα 100 g MOR-1 μετατρέπονται σε 28.4 g ZrO_2 . Έτσι η αναλογία μάζας MOR-1/ $ZrO_2 = 100 / 28.4 = 3.52$ ή αλλιώς $(1972.9 + 18x) / 739.2 = 3.52$ και επομένως το $x \sim 35$. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης (C, H, N).

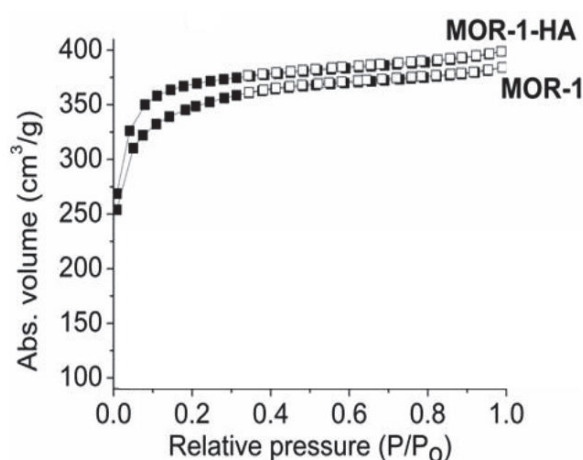


Σχήμα 3.2.2.1β Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης του MOR-1 και του σύνθετου υλικού MOR-1-HA.

Τα δεδομένα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το MOR-1-HA λήφθηκαν και αυτά στον αέρα, ενώ και εδώ υπάρχει μία συνεχής απώλεια βάρους ξεκινώντας από τους 20 °C και τελειώνοντας στους ~ 500 °C. Ενώ γνωρίζουμε (Σχήμα 3.2.2.1β) ότι 100 g MOR-1-HA ή 97.9 g MOR-1 (λόγω του 2.1 g αλγινικού οξέως που έχει το σύνθετο) μετατρέπονται σε 31.2 g ZrO_2 (οργανικά μόρια συμπεριλαμβανομένων των HA αποσυντίθενται σε CO_2 , NO_x , H_2O και Cl^- απελευθερώνονται ως HCl). Έτσι η αναλογία μάζας MOR-1/ $ZrO_2 = 97.9 / 31.2 = 3.14$ ή σε μοριακά βάρη (μοριακό βάρος MOR-1/ 6x (μοριακό βάρος ZrO_2) = $(1972.9 + 18x) / 739.2 = 3.14$ και $x \sim 19$ (ο αριθμός μορίων του νερού).

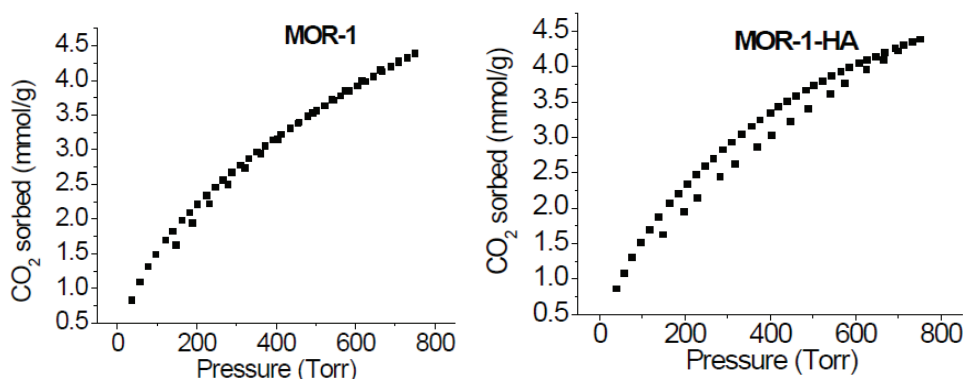
Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

Οι μετρήσεις ρόφησης αζώτου έγιναν σε θερμοκρασία 77 K και για τα υλικά MOR-1, MOR-1-HA οι ισόθερμες βρέθηκαν να είναι τύπου I, χαρακτηριστικές για μικροπορώδη υλικά όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2.2.1γ. Οι ειδικές επιφάνειες του MOR-1 και του MOR-1-HA προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) $\sim 1097 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir $1638 \text{ m}^2/\text{g}$) και $1182 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir $1670 \text{ m}^2/\text{g}$) αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές εμπίπτουν στο εύρος τιμών επιφανειών για υλικά τύπου UiO-66 με αμινο-λειτουργικές ομάδες, που παρασκευάζονται με υδροθερμικές αντιδράσεις.



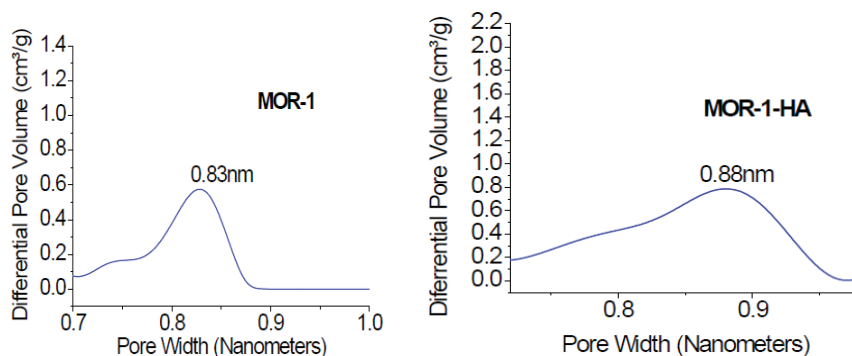
Σχήμα 3.2.2.1γ Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-1 και το MOR-1-HA.

Οι μελέτες προσρόφησης CO_2 έγιναν σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1 bar και έδειξαν την ικανότητα ρόφησης $\sim 4.4 \text{ mmol/g}$ και για τα δύο υλικά (Σχήμα 3.2.2.1δ).



Σχήμα 3.2.2.1δ Ισόθερμες προσρόφησης CO_2 στους 273 K για MOR-1 και MOR-1-HA.

Από τα δεδομένα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με τη μέθοδο DFT (Σχήμα 3.2.2.1δ) προσδιορίζεται το διάγραμμα κατανομής πόρων, το οποίο υποδηλώνει ότι τόσο το MOR-1 όσο και το MOR-1-HA αποτελούνται από ένα μικροπορώδες δίκτυο με μέγεθος πόρων $\sim 8 \text{ \AA}$ και $\sim 9 \text{ \AA}$, αντίστοιχα (Σχήμα 3.2.2.1ε).

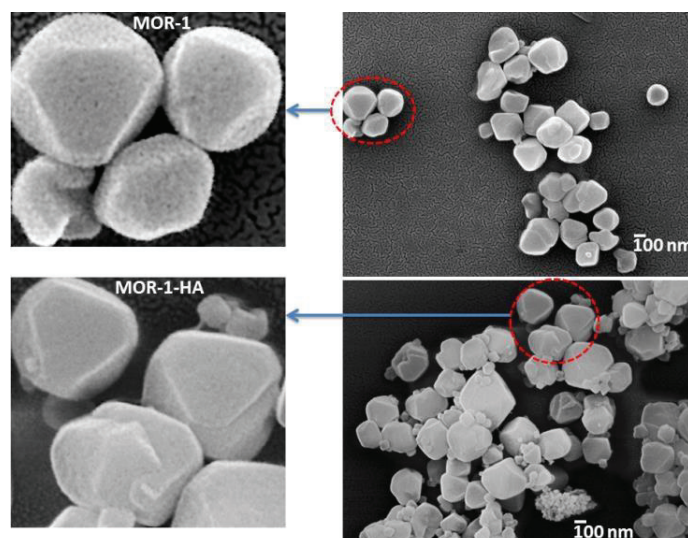


Σχήμα 3.2.2.1ε Τα αποτελέσματα DFT για το μέγεθος των πόρων (υποθέτοντας ότι είναι τύπου σχισμής) για το MOR-1 και το MOR-1-HA. Η ανάλυση DFT των δεδομένων προσρόφησης υποδεικνύει ένα μέγεθος πόρων $\sim 0.8\text{-}0.9 \text{ nm}$ για αυτά τα υλικά.

Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου

Από τις εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (FE-SEM) παρατηρήσαμε ότι τόσο τα υλικά MOR-1 όσο και το MOR-1-HA αποτελούνται από συσσωματώματα νανοσωματιδίων πολυεδρικού σχήματος, μεγέθους $\sim 150\text{-}300 \text{ nm}$. Οι εικόνες υψηλής ανάλυσης (Σχήμα 3.2.2.1στ) αποκαλύπτουν ότι τα νανοσωματίδια του MOR-1 είναι σπογγώδη με σχετικά μεγάλα κενά, ενώ αυτά του MOR-1-HA έχουν εμφανώς μικρότερους πόρους στην επιφάνειά τους.

Προφανώς αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα λεπτό στρώμα αλγινικού οξέος καλύπτει τους μεγάλους πόρους στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων του MOR-1, δημιουργώντας έτσι πυκνότερα τα νανοσωματίδια του σύνθετου υλικού. Επομένως, απομονώθηκε το MOR-1-HA σε μια σχετικά συμπαγή μορφή, η οποία διασπείρεται πολύ λιγότερο στο νερό και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε στήλες. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να τονίσουμε ότι για πρώτη φορά μπορέσαμε να απεικονίσουμε σαφώς τις διαφορές μεταξύ των δύο υλικών, το οποίο εξηγεί τη διαφορετική ικανότητα τους να σχηματίζουν ή όχι εναιώρημα στο νερό.



Σχήμα 3.2.2.1στ Εικόνες FE-SEM για MOR-1 και MOR-1-HA και μεγέθυνση ορισμένων σωματιδίων από αυτά τα υλικά.

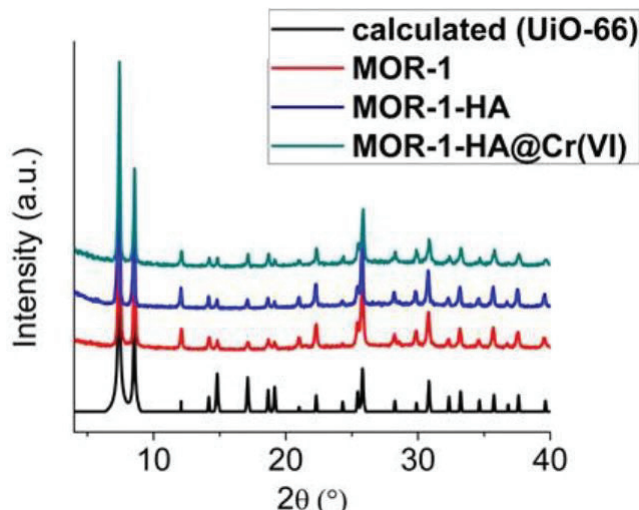
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων X

Από την ανάλυση EDS για το MOR-1-HA βρήκαμε μία αναλογία Zr:Cl ~1, η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με την πρωτονίωση των έξι αμινομάδων της μεταλλικής πλειάδας Zr_6 και την παρουσία έξι ιόντων Cl^- .

3.2.2.2 Χαρακτηρισμός MOR-1-HA@Cr(VI)

Περίθλαση Ακτίνων X σε σκόνη

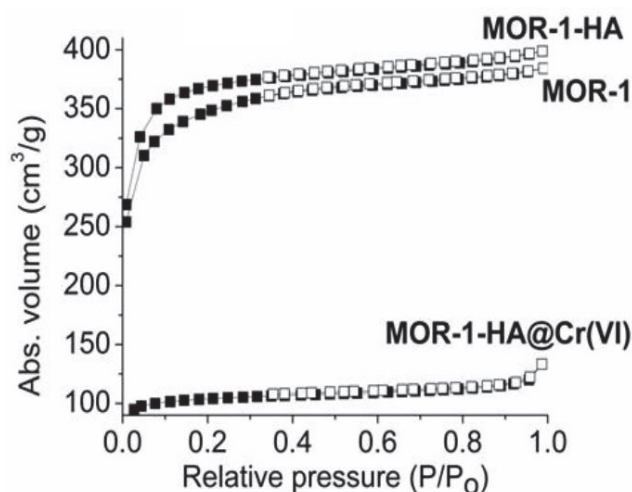
Η τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (PXRD) πραγματοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της κρυσταλλικότητας MOR-1-HA@Cr(VI) και μετά την ιοντοανταλλαγή των διχρωμικών ανιόντων. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του δείγματος MOR-1-HA@Cr(VI) (Σχήμα 3.2.2.2α), το οποίο απομονώθηκε μετά την ιοντοανταλλαγή και την ενσωμάτωση των διχρωμικών ανιόντων, με τα περιθλασιγράμματα των αρχικών υλικών του MOR-1 και MOR-1-HA. Έτσι, μετά από τη σύγκριση παρατηρήσαμε την ισοδομικότητα και των τριών υλικών με το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα του UiO-66, το οποίο κρυστάλλωνει στην κυβική ομάδα χώρου Fm-3m ($a=20.7 \text{ \AA}$).



Σχήμα 3.2.2.2α Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για το MOR-1-HA@Cr(VI) σε σύγκριση με τα διαγράμματα των MOR-1, MOR-1-HA και το θεωρητικό για το UiO-66.

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

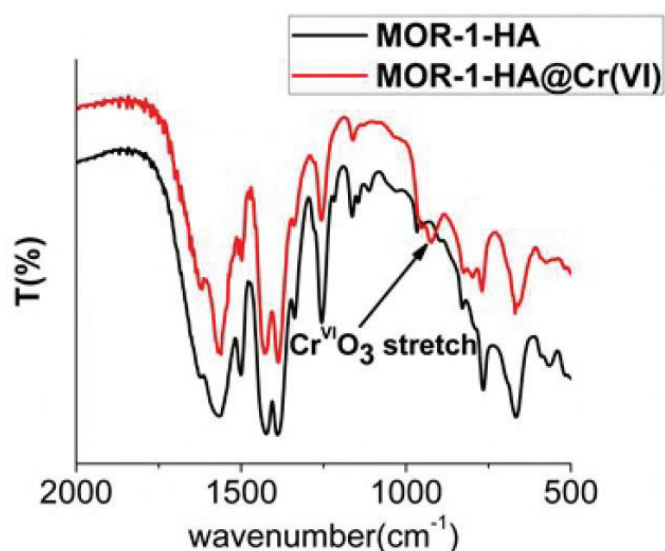
Από τις μετρήσεις ρόφησης αζώτου που έγιναν σε θερμοκρασία 77 K για το MOR-1-HA@Cr(VI) (Σχήμα 3.2.2.2β), προκύπτει πως η ειδική του επιφάνεια είναι 298 m²/g. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μία δραστική μείωση στην επιφάνεια του αρχικού υλικού MOR-1-HA μετά την ρόφηση του Cr(VI). Συγκεκριμένα μετά την διαδικασία ανταλλαγής ανιόντων Cr(VI), η επιφάνεια για το MOR-1-HA μειώνεται από 1182 m²/g σε 298 m²/g (κατά 74.7 %)(Σχήμα 3.2.2.2β). Αυτό αποτελεί σημαντική ένδειξη ότι οι πόροι της δομής έχουν γεμίσει με ανιόντα Cr(VI).



Σχήμα 3.2.2.2β Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-1-HA@Cr(VI) σε σύγκριση με τα αρχικά υλικά MOR-1 και MOR-1-HA.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου (Σχήμα 3.2.2.2γ) του MOR-1-HA@Cr(VI) έδειξε την ύπαρξη μίας κορυφής στα 924 cm^{-1} , η οποία δεν υπάρχει στο φάσμα του MOR-1-HA και οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$. Στον πίνακα αναφέρονται οι χαρακτηριστικές κορυφές για το φάσμα υπερύθρου του MOR-1-HA@Cr(VI).



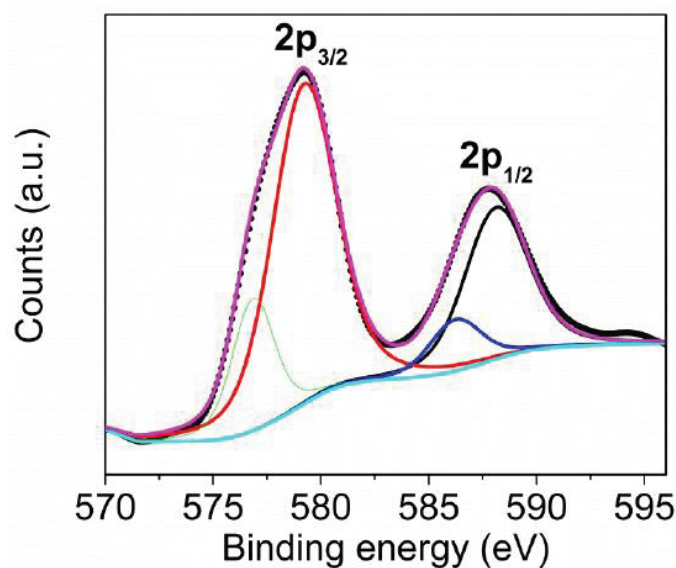
Σχήμα 3.2.2.2γ Φάσματα Υπερύθρου για MOR-1-HA και MOR-1-HA@Cr(VI).

Πίνακας 3.2.1 Χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα υπερύθρου του MOR-1-HA@Cr(VI)

	MOR-1-HA@Cr(VI)
$\delta(\text{NH}_2)$, cm^{-1}	1565
$\nu(\text{C}(\text{Cring}))$, cm^{-1}	1620
$\nu(\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3)_{\text{ant}}$, cm^{-1}	924

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X

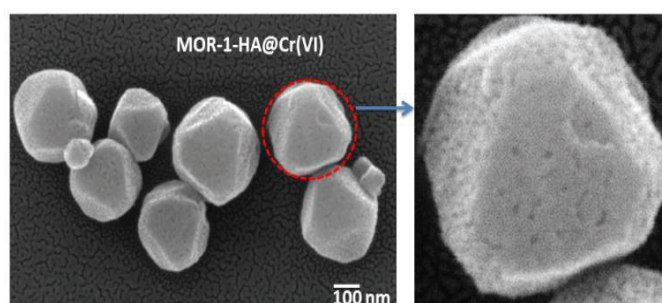
Η παρουσία Cr(VI) στο MOR-1-HA@Cr(VI) αποδείχτηκε επίσης και με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Τα δεδομένα έδειξαν την ύπαρξη χαρακτηριστικών κορυφών $\text{Cr}2p_{1/2}$ και $\text{Cr}2p_{3/2}$, με τις αντίστοιχες κύριες συνιστώσες τους να αντιστοιχούν σε ενέργειες σύνδεσης 588.1 και 579.2 eV (Σχήμα 3.2.2.2δ). Αυτές οι ενέργειες συνάδουν με Cr στην οξειδωτική κατάσταση (VI).



Σχήμα 3.2.2.2δ Φάσματα φωτοηλεκτρονίων υψηλής ανάλυσης Cr $2p_{1/2}$ και Cr $2p_{3/2}$ για το MOR-1-HA@Cr(VI) με τις κορυφές να αναλύονται σε δύο συνιστώσες. Τα μικρά σήματα με ενέργεια σύνδεσης σε 586,2 και 576,9 eV αποδίδονται σε ίχνη Cr(III) που προκύπτουν από φαινόμενα αναγωγής υπό ακτινοβολία με ακτίνες X.

Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου

Από τις εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (FE-SEM) για το MOR-1-HA@Cr(VI) (Σχήμα 3.2.2.2ε) παρατηρήσαμε ότι τα νανοσωματίδια διατηρούν το πολυεδρικό σχήμα που είχαν αρχικά. Ωστόσο, εάν κοιτάξουμε πιο προσεκτικά παρατηρούμε ότι τα νανοσωματίδια έχουν κάποια ατέλεια και σχετικά μεγάλους πόρους στην επιφάνειά τους, η οποία προφανώς προέκυψε κατά την διαδικασία ιοντοανταλλαγής.



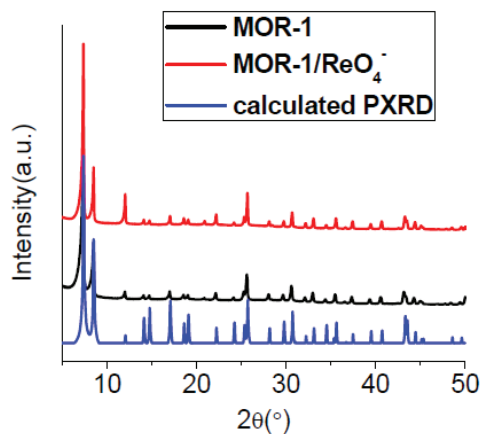
Σχήμα 3.2.2.2ε Εικόνα FE-SEM για το MOR-1-HA@Cr(VI) και μεγέθυνση ενός από τα σωματίδια του.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων Χ

Από τα δεδομένα EDS για το MOR-1-HA@Cr(VI) δεν είδαμε την παρουσία ανιόντων Cl⁻ ενώ παράλληλα με τα υπόλοιπα αναλυτικά δεδομένα από ICP-MS και φασματοσκοπία UV-Vis βρήκαμε την αναλογία Zr:Cr ~ 1, η οποία έρχεται σε συμφωνία με την θεωρητικά αναμενόμενη (Zr:Cr =1 λαμβάνοντας υπόψη την εισαγωγή 3Cr₂O₇²⁻ ανά Zr₆, 6Cl⁻ 3 Cr₂O₇²⁻). Έτσι αυτά τα δεδομένα επιβεβαιώνουν την πλήρη ανταλλαγή 6 ανιόντων Cl⁻ από 3 ανιόντα Cr₂O₇²⁻.

3.2.2.3 Χαρακτηρισμός MOR-1/ReO₄⁻

Περίθλαση ακτίνων Χ σε σκόνη



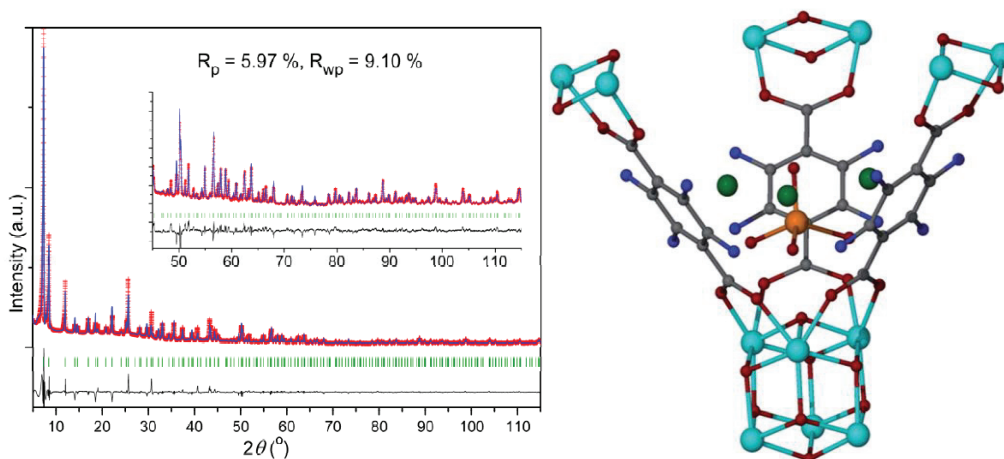
Σχήμα 3.2.2.3α Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ για τα MOR-1, MOR-1/ReO₄⁻ και το θεωρητικό για το UiO-66.

Με σύγκριση των διαγραμμάτων του MOR-1 και MOR-1/ReO₄⁻, είναι ξεκάθαρο ότι τη δομή του MOR-1 διατηρείται ακόμα και μετά την ενσωμάτωση των ανιόντων ReO₄⁻ (Σχήμα 3.2.2.3α).

Επίλυση της δομής του MOR-1/ReO₄⁻

Τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων Χ για το MOR-1/ReO₄⁻, αναλύθηκαν με το EXPO2014 προκειμένου να εντοπισθεί η θέση του ReO₄⁻. Από τις προσπάθειες επίλυσης της δομής με άμεσες μεθόδους βρήκαμε ότι ο πυρήνας απαρτίζεται από το γνωστό Zr₆O₈ και υπάρχει

διάχυτη ηλεκτρονική πυκνότητα στην κυψελίδα. Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που εμφανιζόταν συστηματικά, ήταν η παρουσία μίας σχετικά υψηλής ηλεκτρονικής πυκνότητας πάνω από την τριγωνική πλευρά του οκταεδρικού Zr_6O_8 κοντά στο γειτονικό μ_3 -O άτομο.

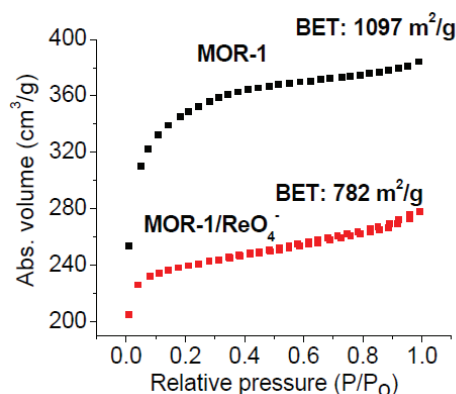


Σχήμα 3.2.2.3β Το τελικό διάγραμμα Rietveld για το MOR-1/ReO₄⁻ (αριστερά), αναπαράσταση της μονάδας του Zr₆ στο MOR-1/ReO₄⁻ με την παρουσία ανιόντων ReO₄⁻ και Cl⁻. (Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε, Re: πορτοκαλί και Cl: πράσινο)

Αυτή η ηλεκτρονική πυκνότητα αποδόθηκε στο ReO₄⁻. Οι θέσεις των ατόμων Zr, τα άτομα μ_3 -O και τα άτομα τετραφθαλικών ακολουθούν τις απαιτήσεις της ομάδας συμμετρίας χώρου (Fm-3m), ενώ οι ποσότητες για τα ανιόντα ReO₄⁻ και Cl⁻ τροποποιήθηκαν σύμφωνα με τα αναλυτικά δεδομένα. Ο τελικός τύπος που προέκυψε ήταν $\{[Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_6NO_4)_6](ReO_4)_4Cl_2\}_n$. Η δομή βελτιστοποιήθηκε με τη μέθοδο Rietveld, με τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης να είναι αρκετά ικανοποιητικά (Σχήμα 3.2.2.3β).

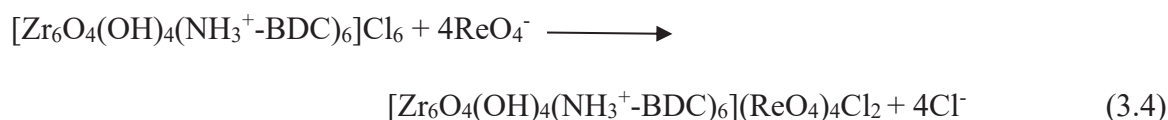
Μετρήσεις Προσρόφησης Αζώτου

Η ειδική επιφάνεια του MOR-1/ReO₄⁻ προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmet-Teller (BET) στα ~ 782 m²/g (Σχήμα 3.2.2.3γ). Η τιμή για το υλικό που έχει προσροφήσει ανιόντα ReO₄⁻ είναι μειωμένη κατά 29 % σε σχέση με την τιμή της ειδικής επιφάνειας του αρχικού υλικού. Αυτό αποδεικνύει την ύπαρξη ανιόντων ReO₄⁻ μέσα στους πόρους του MOF. Αυτή η μείωση της ειδικής επιφάνειας του MOR-1/ReO₄⁻ είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με την αξιοσημείωτη μείωση (κατά 96%) που παρατηρήσαμε για το MOR-1- HA@Cr(VI)



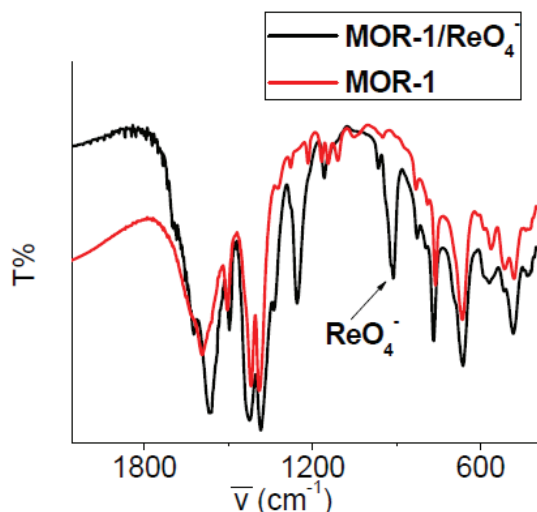
Σχήμα 3.2.2.3γ Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-1 και το MOR-1/ReO₄⁻.

λόγω της προσρόφησης των διχρωμικών ανιόντων. Πιθανόν αυτό οφείλεται στην μερική αντικατάσταση των ανιόντων Cl⁻ από τα ανιόντα ReO₄⁻. Πράγματι, σύμφωνα με τα δεδομένα ρόφησης για το Re(VII), εισάγονται τέσσερα ανιόντα ReO₄⁻ ανά μονάδα MOR-1 (υπολογισμένη ικανότητα ρόφησης για 4 ReO₄⁻ ανά [Zr₆O₄(OH)₄(NH₃⁺-BDC)₆]Cl₆·35H₂O είναι 1.54 mmol g⁻¹, ενώ η πειραματική βρέθηκε 1.47 ± 0.07 mmol g⁻¹). Έτσι, έχουμε τέσσερα ανιόντα Cl⁻ να ανταλλάσσονται ανά μονάδα MOR-1 (παραμένουν ανιόντα Cl⁻ στους πόρους του MOF, όπως επιβεβαιώθηκε και με τα δεδομένα από το EDS). Με βάση τα παραπάνω η εξίσωση που περιγράφει την διαδικασία ανταλλαγής ReO₄⁻ για το MOR-1 είναι η ακόλουθη:



Φασματοσκοπία Υπερύθρου

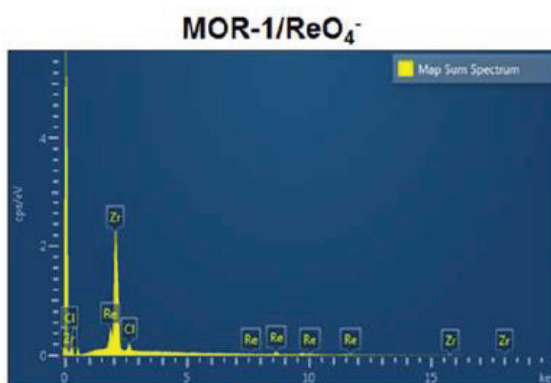
Τα φάσματα υπερύθρου του MOR-1 και του MOR-1/ReO₄⁻ (Σχήμα 3.2.2.3δ), έδειξαν την ύπαρξη μίας κορυφής στα 912 cm⁻¹ για το τελευταίο υλικό, η οποία δεν υπάρχει στο φάσμα του αρχικού MOR-1. Η ύπαρξη της κορυφής οφείλεται στο Re(VII), επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την ύπαρξη των ανιόντων ReO₄⁻.



Σχήμα 3.2.2.3δ Φάσματα Υπερύθρου για το MOR-1 και το MOR-1/ReO₄⁻.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων X

Από τα δεδομένα μικροανάλυσης ακτίνων X (Σχήμα 3.2.2.3ε) για το υλικό MOR-1/ReO₄⁻, παρατηρήσαμε ότι υπάρχει μερική ανταλλαγή ιόντων Cl⁻ από το Re(VII) διότι έχουμε ταυτόχρονη παρουσία και των δύο ανιόντων στο υλικό.



Σχήμα 3.2.2.3ε Δεδομένα EDS για το MOR-1/ ReO₄⁻.

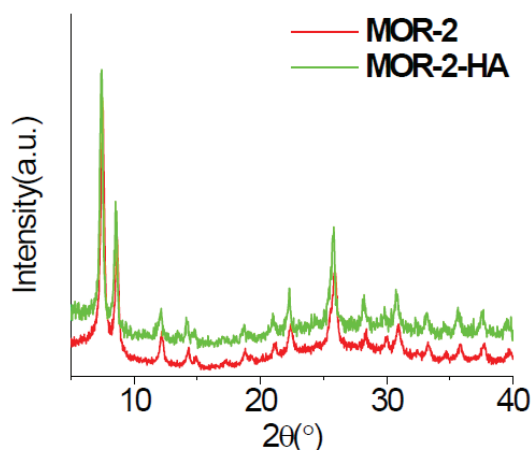
3.2.2.4 Χαρακτηρισμός MOR-2 και MOR-2-HA

Περίθλαση Ακτίνων X σε σκόνη

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (PXRD) πραγματοποιήθηκε για την διαπίστωση της καθαρότητας και της ισοδομικότητας των δειγμάτων MOR-2 και MOR-2-HA, που απομονώθηκαν (Σχήμα 3.2.2.4α). Παρατηρήθηκε ότι η δομή του MOR-2 διατηρείται στη

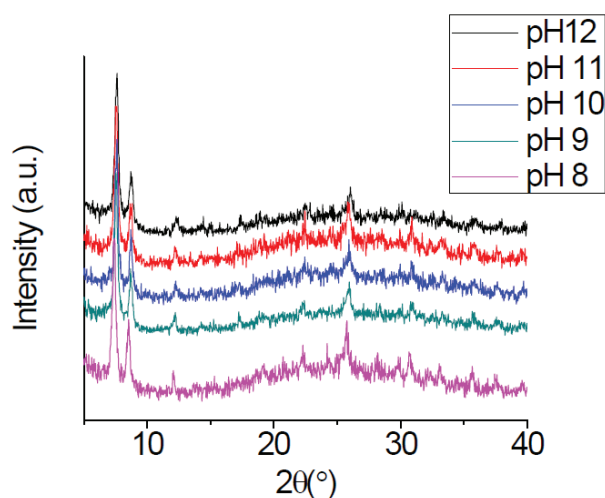
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

σύνθετη μορφή του και μετά την ενθυλάκωση με το αλγινικό οξύ. Επίσης, παρατηρήσαμε πως και τα δύο υλικά διατηρούν την κρυσταλλικότητα τους και μετά την επεξεργασία τους με υδροχλωρικό οξύ (HCl) συγκεντρώσεως ~4M, γεγονός που αποδεικνύει την σταθερότητα τους σε ισχυρά όξινα διαλύματα.



Σχήμα 3.2.2.4α Τα διαγράμματα PXRD του MOR-2 και του MOR-2-HA.

Με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη μελετήσαμε επιπλέον τη σταθερότητα του MOR-2 σε αλκαλικά διαλύματα (έως pH ~ 12). Το υλικό πέραν της εξαιρετικής σταθερότητας που γνωρίζουμε πως παρουσιάζει σε υψηλά όξινες συνθήκες (έως 4 M όπως αναφέραμε και παραπάνω) παρατηρήσαμε πως παρουσιάζει αρκετά καλή σταθερότητα σε αλκαλικές συνθήκες εφόσον η κρυσταλλικότητα του διατηρείται και μετά την κατεργασία του με τα αλκαλικά διαλύματα όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.2.2.4β.

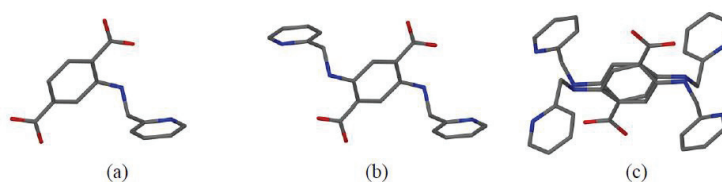


Σχήμα 3.2.2.4β Τα διαγράμματα PXRD του MOR-2 μετά από την επεξεργασία του με διαλύματα αλκαλικού νερού (pH ~ 8-12).

Επίλυση της Δομής του MOR-2

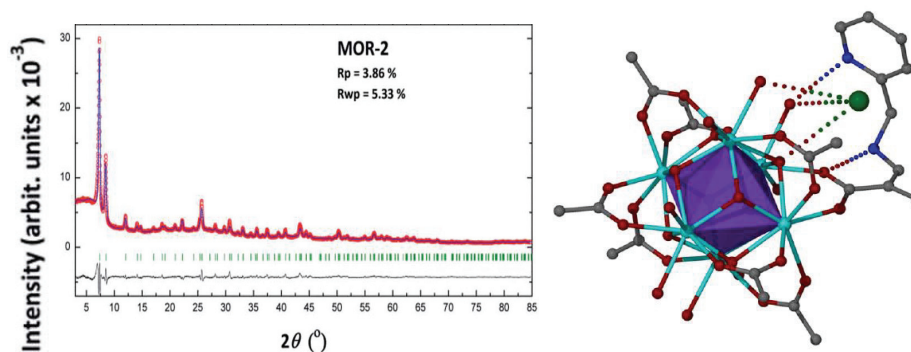
Παρά τις προσπάθειες μας, δεν έγινε εφικτή η απομόνωση κρυστάλλων του MOR-2 για τον ακριβή προσδιορισμό της δομής του μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων X. Η κρυσταλλική δομή του αρχικού υλικού επιλύθηκε με περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη με τη βοήθεια της μεθόδου Rietveld και επιβεβαιώθηκε με μετρήσεις PDF (Pair Distribution Function). Η μοναδιαία κυψελίδα για το MOR-2 βρέθηκε να είναι τετραγωνική κυψελίδα, με διαστάσεις 14.7, 14.7 και 20.8 Å και ομάδα συμμετρίας χώρου $I4/m$.

Αρχικά η προσπάθειά μας ξεκίνησε με την επίλυση της δομής με άμεσες μεθόδους χρησιμοποιώντας το EXPO-2014, το οποίο μας οδήγησε στην λύση μίας πολυμεταλλικής πλειάδας Zr_6O_8 στις αναμενόμενες θέσεις για αρκετές ομάδες συμμετρίας χώρου (όπως $P4_2$, $I4$, $I-4$ $I4/m$, $I4/mmm$). Ωστόσο, επιλέχθηκε η ομάδα συμμετρίας χώρου $I4/m$.



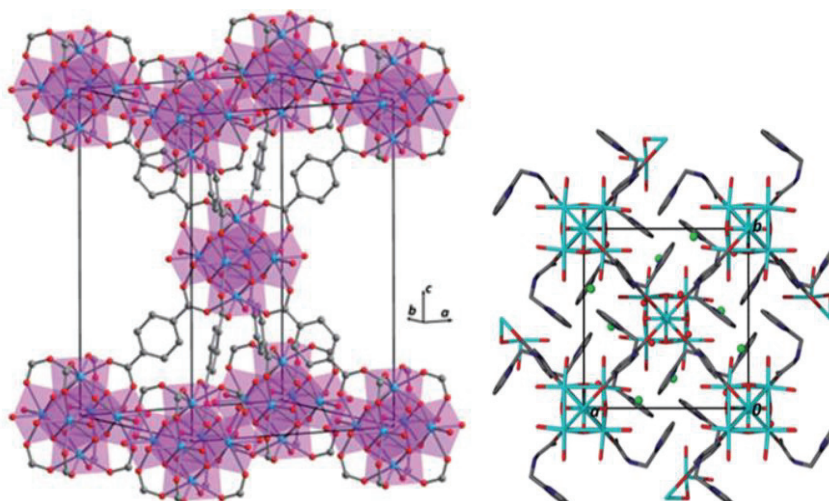
Σχήμα 3.2.2.4γ Απεικόνιση του υποκαταστάτη για τις πιθανές ομάδες συμμετρίας a) I^4 b) $I4/m$, c) $I4/mmm$, τα κέντρα αναστροφής εντοπίζονται στο κέντρο του βενζολικού δακτυλίου για τα (b) και (c).

Η πρώτη προσέγγιση στη λύση της δομής ήταν η κατασκευή ενός πολυμερούς με 12 συνδέσεις βασισμένο στο $UiO-66$, όμως αυτή αποδείχθηκε αποτυχημένη. Το επόμενο βήμα ήταν να δημιουργήσουμε ένα πολυμερές 8-συνδέσεων αφαιρώντας τέσσερις υποκαταστάτες από το ισημερινό επίπεδο του πυρήνα. Αυτό το μοντέλο βελτιστοποιήθηκε και η καλύτερη λύση χρησιμοποιήθηκε ως το σημείο εκκίνησης για την βελτιστοποίηση Rietveld, η οποία έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα. Το διάγραμμα Rietveld και η πολυμεταλλική πλειάδα στο MOR-2 παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.2.4δ. Μπορεί να φανεί ότι κάθε πλειάδα Zr_6 περιλαμβάνει οκτώ τερματικά (OH/H_2O) στο ισημερινό επίπεδο, εκτός από τις γέφυρες O_2/OH και τον υποκαταστάτη H_2PATP . Η συνδεσιμότητα των πολυμεταλλικών πλειάδων στο MOR-2 συμφωνεί με δίκτυο τύπου bcu . Μια τέτοια τοπολογία παρατηρείται για πρώτη φορά σε MOF Zr^{4+} με τερεφθαλικό υποκαταστάτη. Πιστεύουμε ότι για αυτό ευθύνεται το μέγεθος και ενδεχομένως η φύση της λειτουργικής ομάδας πυριδινο-μεθυλ-αμμωνίου.



Σχήμα 3.2.2.4δ Αριστερά: Διάγραμμα Rietveld για το MOR-2.(κόκκινο: πειραματικά σημεία, μπλε θεωρητικά υπολογισμένο). Δεξιά: Η σύνδεση του πυρήνα Zr_6O_8 του MOR-2 με τον υποκαταστάτη και οι αλληλεπιδράσεις τους. (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι Cl:πράσινο και N:μπλε).

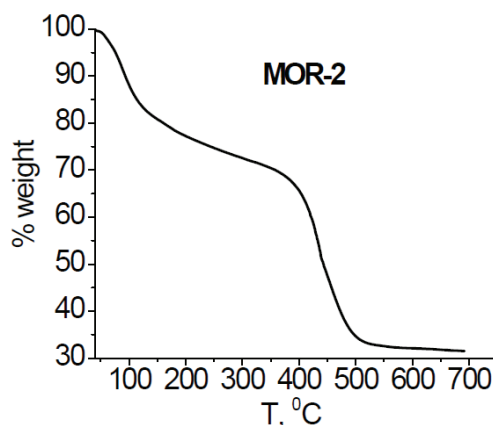
Η λειτουργική ομάδα του υποκαταστάτη, το 2-πυριδίνιο-μεθυλαμμώνιο (απεντοπισμένο σε δύο θέσεις, όπως επιβάλλεται από τη ομάδα συμμετρίας) κατευθύνεται προς το κέντρο των πόρων του δικτύου και ο διαθέσιμος χώρος στη δομή του MOR-2 καταλαμβάνεται από τα ανιόντα Cl^- και τα μόρια του νερού. Η συνδεσιμότητα των πολυμεταλλικών πλειάδων και οι θέσεις των μορίων νερού και των ανιόντων Cl^- φαίνονται στο Σχήμα 3.2.2.4ε:



Σχήμα 3.2.2.4ε Η σύνδεση των πλειάδων Zr_6 στην κυψελίδα του MOR-2 και η θέση των πυριδινίου–μεθυλ-αμμωνίου ομάδων του υποκαταστάτη, των χλωριούχων ιόντων και των μορίων νερού. (Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε και Cl: πράσινο)

Θερμοσταθμική Ανάλυση

Τα δεδομένα της θερμοσταθμικής ανάλυσης για το MOR-2, έδειξαν μία συνεχή απώλεια βάρους που ξεκινά από τους 20 °C και τελειώνει στους ~ 500 °C. Το MOR-2 μετασχηματίζεται τελικά σε ZrO₂ σύμφωνα με την εξίσωση: $[Zr_6O_8(H_2O)_4(H_2PATP)_4]Cl_8 \cdot xH_2O \longrightarrow 6ZrO_2 +$ πτητικά προϊόντα (CO₂, H₂O, HCl, NO_x κτλ.).

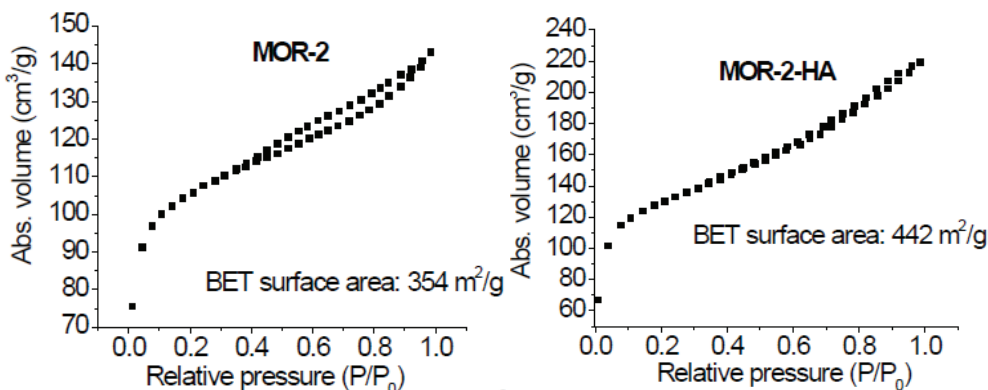


Σχήμα 3.2.2.4στ Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του MOR-2.

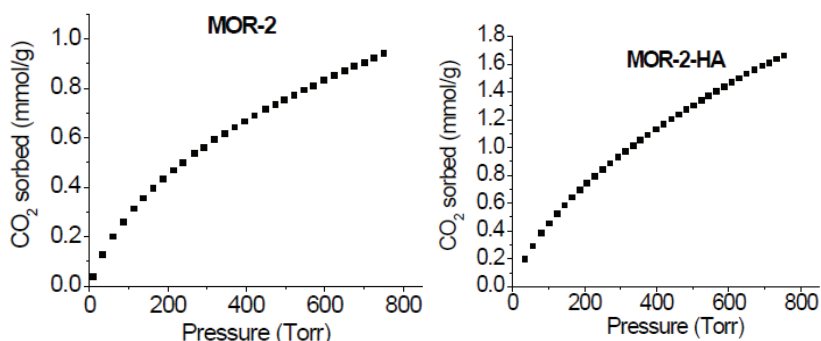
Έτσι, ένα γραμμομόριο $[Zr_6O_8(H_2O)_4(H_2PATP)_4]Cl_8 \cdot xH_2O$ αποδίδει 6 γραμμομόρια ZrO₂ ή σε μοριακό βάρος (g) $[Zr_6O_8(H_2O)_4(H_2PATP)_4]Cl_8 \cdot xH_2O$ (= 2192.11 + 18x) μοριακό βάρος (g) ZrO₂ (6x×123.2 = 739.2). Από τα δεδομένα TGA (Σχήμα 3.2.2.4στ), γνωρίζουμε ότι τα 100 g του MOR-2 μετατρέπονται σε 31.5 g ZrO₂. Έτσι, η αναλογία μάζας MOR-2 / ZrO₂ = 100 / 31.5 = 3.175 ή $(2192.11 + 18x) / 739.2 = 3.175$ και $x \sim 9$. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αρκετά κοντά με τα δεδομένα που βρέθηκαν από την στοιχειακή ανάλυση (C, H, N). Επιπλέον, η τιμή % Zr που υπολογίζεται από τα δεδομένα TGA (συγκεκριμένα από τη μάζα του υπολείμματος ZrO₂) είναι 23.3 %, το οποίο είναι επίσης σχετικά κοντά σε εκείνη που διαπιστώθηκε από τις σταθμικές αναλύσεις.

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

Οι μετρήσεις προσρόφησης αζώτου που πραγματοποιήθηκαν στους 77 K για το MOR-2 και το MOR-2-HA, από τις ισόθερμες παρατηρήσαμε ότι είναι τύπου I χαρακτηριστικές για μικροπορώδη υλικά. Οι ειδικές επιφάνειες του MOR-2 και του MOR-2-HA προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Brunauer-Emmet-Teller (BET) και Langmuir ~ 354 m²/g και 442 m²/g, αντίστοιχα.

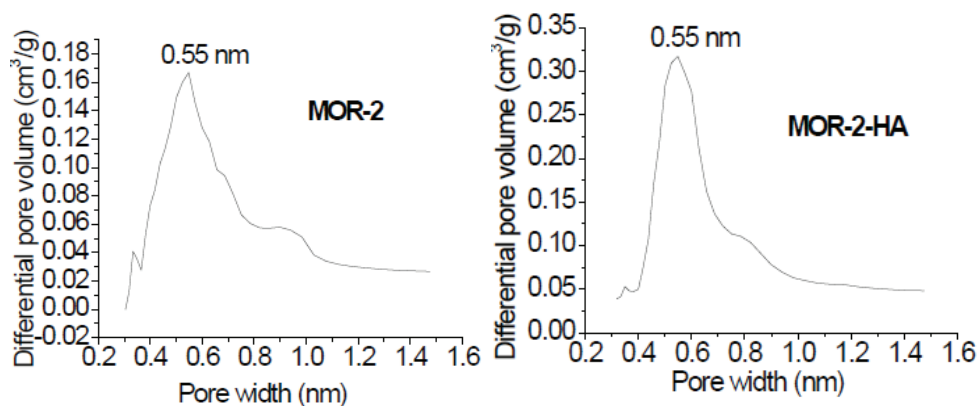


Σχήμα 3.2.2.4η Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-2 και το MOR-2-HA.



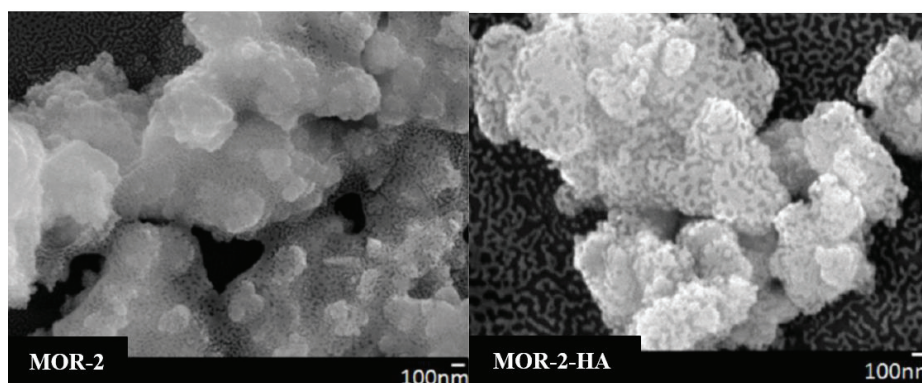
Σχήμα 3.2.2.4θ Οι ισόθερμοι προσρόφησης CO₂ στους 273 K για τα MOR-2 και MOR-2-HA.

Οι μελέτες προσρόφησης CO₂ έγιναν σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1bar, μας έδειξαν την ικανότητα ρόφησης ~ 0.94 mmol/g για το MOR-2. (Σχήμα 3.2.2.4θ) Από τα δεδομένα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) με τη μέθοδο DFT προσδιορίσαμε το διάγραμμα κατανομής πόρων, το οποίο υποδηλώνει ότι τόσο το MOR-2 όσο και το MOR-2-HA αποτελούνται από ένα μικροπορώδες δίκτυο με μέγεθος πόρων ~ 5.5 Å (Σχήμα 3.2.2.4ι). Αυτά τα αποτελέσματα βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τους θεωρητικούς υπολογισμούς που υπολογίσαμε με βάση την κρυσταλλική δομή του MOR-2, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα poreblazer software. Οι θεωρητικές τιμές ήταν 400 m²/g και ~ 4.2-6.5 Å για την ειδική επιφάνεια και το μέγεθος πόρου αντίστοιχα.



Σχήμα 3.2.2.4ι Η κατανομή πόρων MOR-2 και MOR-2-HA, όπως προκύπτει από την ανάλυση των δεδομένων DFT (υποθέτοντας ότι είναι τύπου σχισμής) υποδεικνύει μέγεθος πόρου ~0.55 nm και για τα δύο υλικά.

Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου



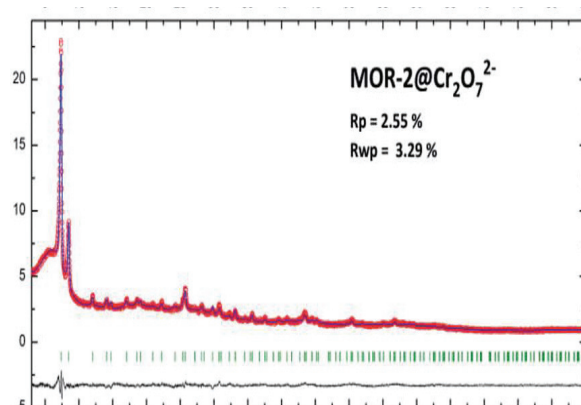
Σχήμα 3.2.2.4κ Εικόνες FE-SEM για το MOR-2 και το MOR-2-HA.

Από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Σχήμα 3.2.2.4κ), παρατηρήσαμε ότι το MOR-2 αποτελείται από συσσωματώματα σωματιδίων, τα οποία είναι σπογγώδη με σχετικά μεγάλα κενά.

3.2.2.5 MOR-2-HA@Cr₂O₇²⁻

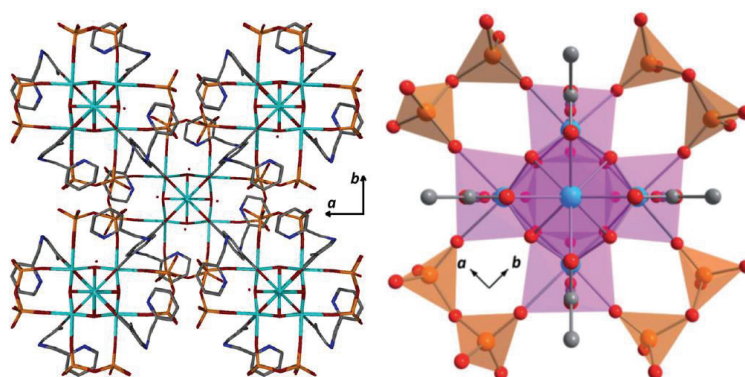
Επίλυση της δομής του MOR-2@Cr₂O₇²⁻

Το περιθλασίγραμμα του MOR-2@Cr₂O₇²⁻ είναι πολύ παρόμοιο με αυτό του αρχικού υλικού (MOR-2) (Σχήμα 3.2.2.5α). Η επίλυση και βελτιστοποίηση της δομής του πραγματοποιήθηκαν με την ίδια διαδικασία που περιγράψαμε παραπάνω (για το αρχικό υλικό).



Σχήμα.3.2.2.5α Διάγραμμα Rietveld για το MOR-2@Cr₂O₇²⁻. (κόκκινο: πειραματικά σημεία, μπλε θεωρητικά υπολογισμένο).

Η δομή προσδιορίστηκε με παρόμοια τετραγωνική κυψελίδα και ομάδα συμμετρίας χώρου *I4/m*. Το μοντέλο δομής (Σχήμα 3.2.2.5 β) που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη βελτιστοποίηση Rietveld ήταν αυτό με τα Cr₂O₇²⁻ να έχουν αντικαταστήσει τους τερματικούς υποκαταστάτες και να γεφυρώνουν Zr⁺ ιόντα ανά δύο (Σχήμα 3.2.2.5β.)

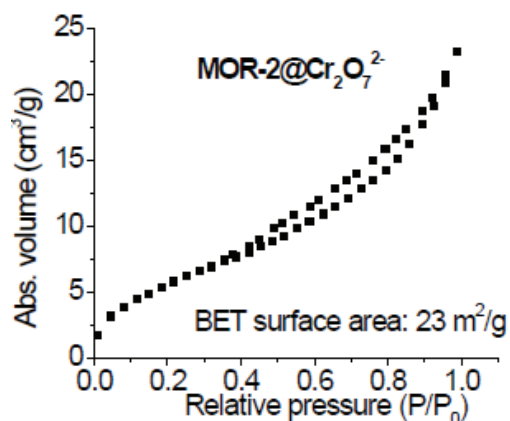


Σχήμα 3.2.2.5β Η κρυσταλλική δομή MOR-2@Cr₂O₇²⁻ και η δομή στον πυρήνα του. (Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι Cr: πορτοκαλί και N:μπλε).

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

Η μέτρηση προσρόφησης αζώτου για το MOR-2@Cr₂O₇²⁻ πραγματοποιήθηκε και για αυτό το υλικό στους 77 K όπως για το αρχικό υλικό MOR-2. Η ειδική του επιφάνεια βρέθηκε να είναι 23 m²/g. Παρατηρούμε πως υπάρχει δραστική μείωση στην επιφάνεια του αρχικού MOR-2 μετά την ρόφηση Cr₂O₇²⁻ ανιόντων. Συγκεκριμένα μετά την διαδικασία ανταλλαγής

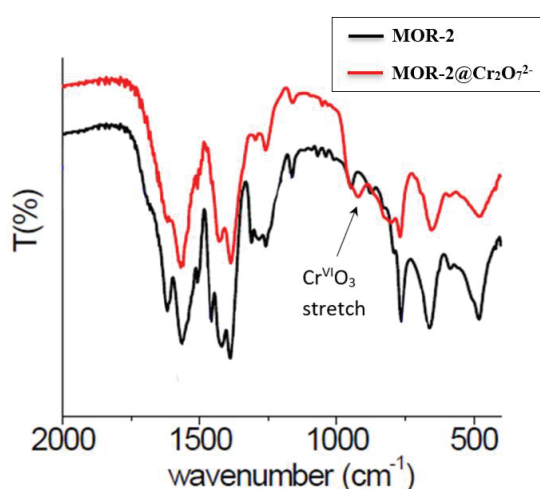
διχρωμικών ανιόντων, η επιφάνεια για το MOR-2 μειώνεται από 354 m²/g σε 23 m²/g. Αυτή η σημαντική μείωση κατά 93.5% αποτελεί σημαντική ένδειξη ότι οι πόροι της δομής έχουν γεμίσει με διχρωμικά ανιόντα.



Σχήμα 3.2.2.5γ Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-2@Cr₂O₇²⁻.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

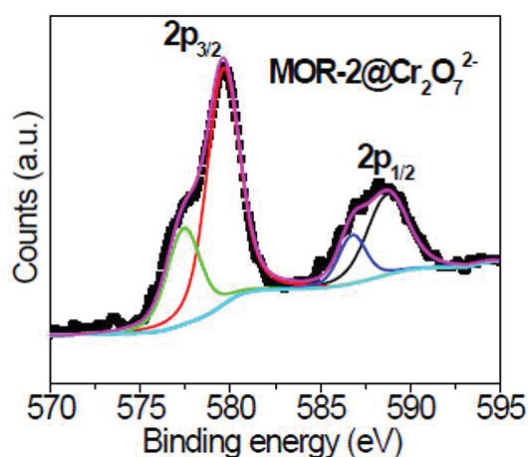
Το φάσμα υπερύθρου του MOR-2@Cr₂O₇²⁻ σε σύγκριση με το φάσμα υπερύθρου του αρχικού υλικού (πριν την ιοντοανταλλαγή Cr₂O₇²⁻ ανιόντων) MOR-2 (Σχήμα 3.2.2.5δ), έδειξαν την ύπαρξη μίας επιπλέον κορυφής στα 926 cm⁻¹ για το πρώτο υλικό. Η κορυφή αυτή οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης Cr^{VI}O₃.



Σχήμα 3.2.2.5δ Φάσμα Υπερύθρου για το MOR-2@Cr₂O₇²⁻ σε σύγκριση με του MOR-2.

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ

Η παρουσία Cr(VI) και στο MOR-2@Cr₂O₇²⁻ αποδείχτηκε επίσης και με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS). Τα δεδομένα έδειξαν την ύπαρξη χαρακτηριστικών κορυφών Cr2p_{1/2} και Cr2p_{3/2}, με τις αντίστοιχες κύριες συνιστώσες τους να αντιστοιχούν σε ενέργειες σύνδεσης 588.1 και 579.2 eV (Σχήμα 3.2.2.5ε). Αυτές οι ενέργειες συνάδουν με Cr στην οξειδωτική κατάσταση (VI).

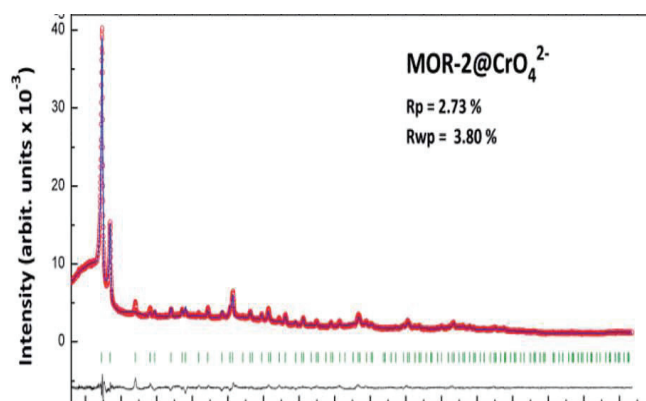


Σχήμα 3.2.2.5ε Φάσμα φωτοηλεκτρονίων υψηλής ανάλυσης Cr2p_{1/2} και Cr2p_{3/2} για το MOR-2@Cr₂O₇²⁻, με τις κορυφές να αναλύονται σε δύο συνιστώσες. Τα μικρά σήματα με ενέργεια σύνδεσης σε 586.8 και 577,4 eV αποδίδονται σε ίχνη Cr(III) που προκύπτουν από φαινόμενα αναγωγής υπό ακτινοβολία με ακτίνες Χ.

3.2.2.6 MOR-2@CrO₄²⁻

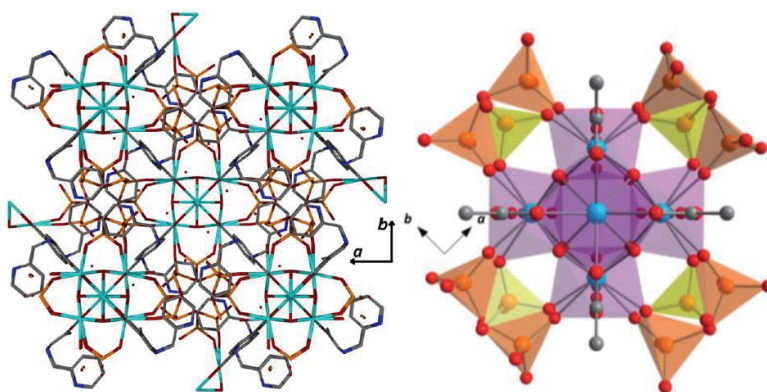
Επίλυση της δομής του MOR-2@CrO₄²⁻

Όσον αφορά το περιθλασίγραμμα του MOR-2@CrO₄²⁻ παρουσιάζει και αυτό μεγάλη ομοιότητα με το αρχικό MOR-2 (Σχήμα 3.2.2.6α), ενώ η λύση και βελτιστοποίηση της δομής του πραγματοποιήθηκαν με την ίδια ακριβώς διαδικασία που περιγράψαμε παραπάνω για τα δύο υλικά (MOR-2 και MOR-2@Cr₂O₇²⁻).



Σχήμα 3.2.2.6α Διάγραμμα Rietveld για το MOR-2@CrO₄²⁻ (κόκκινο: πειραματικά σημεία, μπλε θεωρητικά υπολογισμένο).

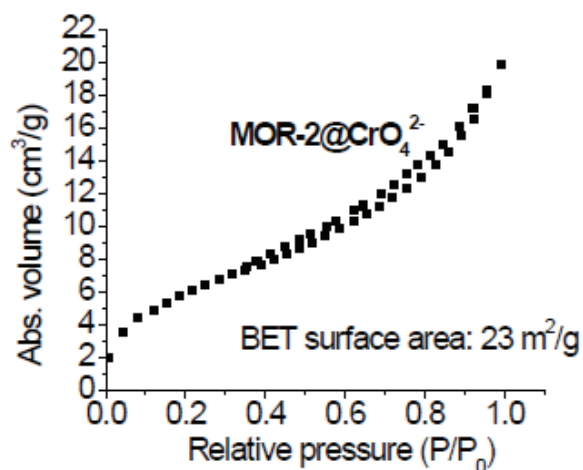
Το μοντέλο δομής που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα για το MOR-2@CrO₄²⁻ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.2.6β, ενώ οι λεπτομέρειες για την δομή αναλύονται στον μηχανισμό ρόφησης Cr(VI) από το MOR-2.



Σχήμα 3.2.2.6β Η κρυσταλλική δομή MOR-2@CrO₄²⁻ και η δομή στον πυρήνα του. (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι Cr:πορτοκαλί και N:μπλε).

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

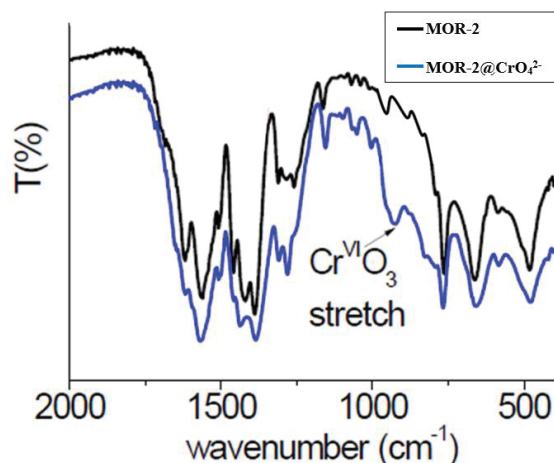
Η BET επιφάνεια για το MOR-2@CrO₄²⁻ βρέθηκε να είναι 23 m²/g. Συγκεκριμένα μετά την διαδικασία ανταλλαγής ανιόντων Cr(VI), η επιφάνεια για το MOR-2 μειώνεται από 354 m²/g στα 23 m²/g. Αυτή η μείωση της επιφάνειας του υλικού κατά 93.5%, αποτελεί σημαντική ένδειξη ότι οι πόροι της δομής έχουν γεμίσει με Cr(VI).



Σχήμα 3.2.2.6γ Η ισόθερμη προσρόφησης αζώτου στους 77 Κ για το MOR-2@CrO₄²⁻.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

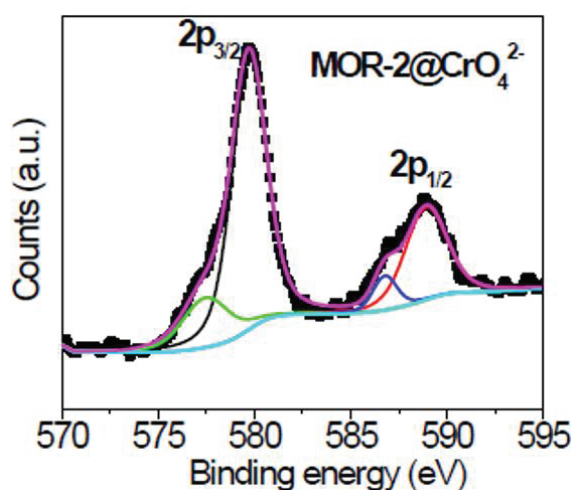
Το φάσμα υπερύθρου του MOR-2@CrO₄²⁻ (Σχήμα 3.2.2.6δ) έδειξε την ύπαρξη μίας κορυφής στα 926 cm⁻¹, η οποία δεν υπάρχει στο φάσμα του αρχικού υλικού MOR-2 πριν προσροφήσει Cr(VI). Επομένως, η κορυφή αυτή οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης Cr^{VI}O₃, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη χρωμικών ανιόντων στο υλικό.



Σχήμα 3.2.2.6δ Φάσμα υπερύθρου για το MOR-2@CrO₄²⁻ σε σύγκριση με το φάσμα υπερύθρου για το αρχικό MOR-2.

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X

Η παρουσία Cr(VI) στο MOR-2@CrO₄²⁻ αποδείχτηκε επίσης και με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Τα δεδομένα έδειξαν την ύπαρξη χαρακτηριστικών κορυφών Cr2p_{1/2} και Cr2p_{3/2}, με τις αντίστοιχες κύριες συνιστώσες τους να αντιστοιχούν σε ενέργειες σύνδεσης 588.1 και 579.2 eV (Σχήμα 3.2.2.6ε). Αυτές οι ενέργειες συνάδουν με Cr στην οξειδωτική κατάσταση (VI).

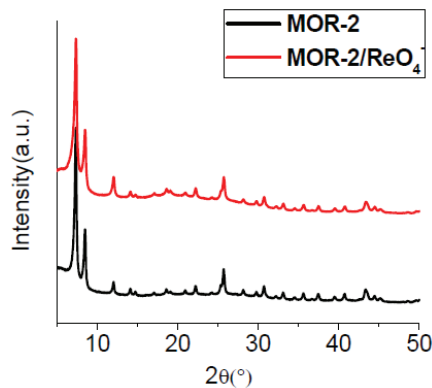


Σχήμα 3.2.2.6ε Φάσματα φωτοηλεκτρονίων υψηλής ανάλυσης Cr2p_{1/2} και Cr2p_{3/2} για το MOR-2@CrO₄²⁻ με τις κορυφές να αναλύονται σε δύο συνιστώσες. Τα μικρά σήματα με ενέργεια σύνδεσης σε 586.8 και 577,4 eV αποδίδονται σε ίχνη Cr(III) που προκύπτουν από φαινόμενα αναγωγής υπό ακτινοβολία με ακτίνες X.

3.2.2.7 Χαρακτηρισμός MOR-2/ReO₄⁻

Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη

Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (PXRD) πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση και η διαπίστωση της καθαρότητας του δείγματος που απομονώθηκε μετά την ρόφηση ανιόντων ReO₄⁻. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του δείγματος MOR-2, (εφόσον γνωρίζουμε από προηγούμενως την κρυσταλλικότητα που παρουσιάζει) με το MOR-2/ReO₄⁻. Παρατηρήθηκε, λοιπόν ότι η δομή του MOR-2 διατηρείται ακόμα και μετά την ενσωμάτωση των ανιόντων ReO₄⁻ (Σχήμα 3.2.2.7α).

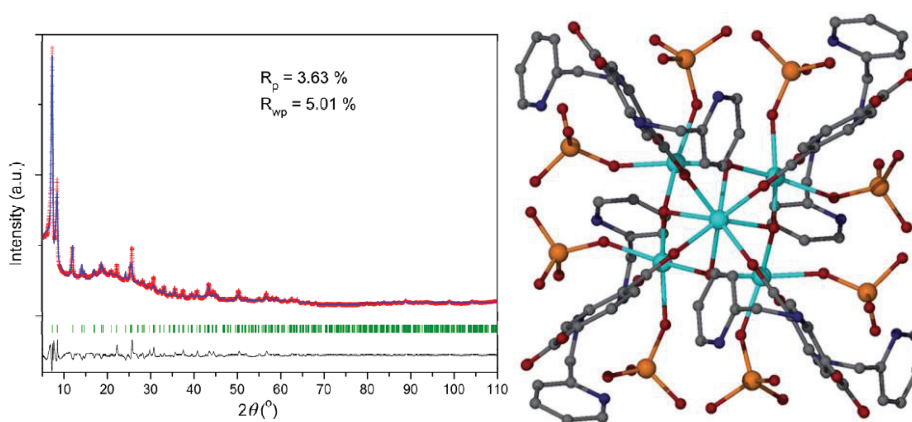


Σχήμα 3.2.2.7α Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για το MOR-2 και το MOR-2/ReO₄⁻.

Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (PXRD) πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση και η διαπίστωση της καθαρότητας του δείγματος που απομονώθηκε μετά την προσρόφιση ανιόντων ReO₄⁻. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του δείγματος MOR-2, (εφόσον γνωρίζουμε από προηγούμενως την κρυσταλλικότητα που παρουσιάζει) με το MOR-2/ReO₄⁻. Παρατηρήθηκε, λοιπόν ότι η δομή του MOR-2 διατηρείται ακόμα και μετά την ενσωμάτωση των ανιόντων ReO₄⁻ (Σχήμα 3.2.2.7α).

Επίλυση της δομής του MOR-2/ReO₄⁻

Για την επίλυση της δομής του MOR-2/ReO₄⁻, προτάθηκαν τρία διαφορετικά μοντέλα με βάση την γνωστή δομή για το MOR-2 και της ποσότητας Re (8 ReO₄⁻ ανά Zr₆), που βρέθηκε πειραματικά (από τις ισόθερμες μελέτες) να έχει απορροφηθεί.

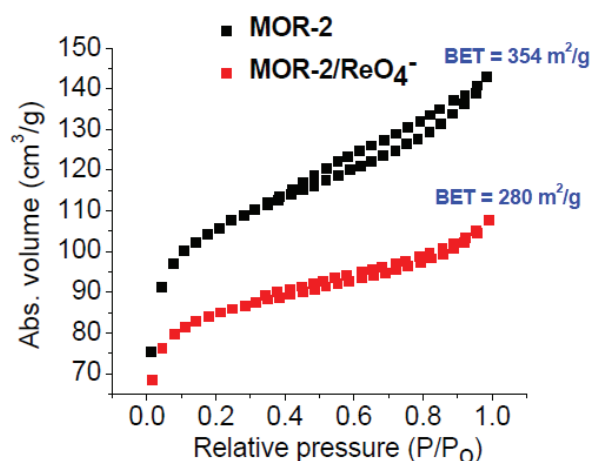


Σχήμα 3.2.2.7β Το τελικό διάγραμμα Rietveld για το MOR-2/ReO₄⁻(αριστερά) και αναπαράσταση της μονάδας του Zr₆ στο MOR-2/ReO₄⁻ με την παρουσία οχτώ μονοδοντικών ReO₄⁻ υποκαταστατών.(Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε, Re: πορτοκαλί και Cl: πράσινο)

Τα τρία αυτά μοντέλα περιλαμβάνουν (α) τέσσερα ανιόντα ReO_4^- στις ισημερινές θέσεις των ατόμων Zr και άλλα τέσσερα ανιόντα ReO_4^- στους πόρους, (β) τέσσερα ανιόντα ReO_4^- ως γεφυρωτικούς υποκαταστάτες στις ισημερινές θέσεις και άλλα τέσσερα ανιόντα ReO_4^- στους πόρους και τέλος (γ) οχτώ ReO_4^- στις θέσεις των τερματικών υποκαταστατών της αρχικής δομής. Προσπαθήσαμε να επιλύσουμε τις δομές και για τα τρία μοντέλα. Οι καλύτερες λύσεις ελήφθησαν από το τρίτο μοντέλο (γ) (Σχήμα 3.2.27β). Το μοντέλο βελτιστοποιήθηκε με τη μέθοδο Rietveld, που έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα (Σχήμα 3.2.27β).

Μετρήσεις Προσρόφησης Αζώτου

Από τις μετρήσεις προσρόφησης αζώτου προσδιορίσαμε τις ειδικές επιφάνειες του MOR-2/ ReO_4^- και του αρχικού MOR-2 (Σχήμα 3.2.2.7γ). Η ειδική επιφάνεια για το τελικό υλικό βρέθηκε να είναι $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, μειωμένη κατά 21 % σε σχέση με την ειδική επιφάνεια του αρχικού υλικού $354 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Αυτή η μείωση της ειδικής επιφάνειας εξηγείται με την ρόφηση των ανιόντων ReO_4^- μέσα στη δομή του MOR-2.

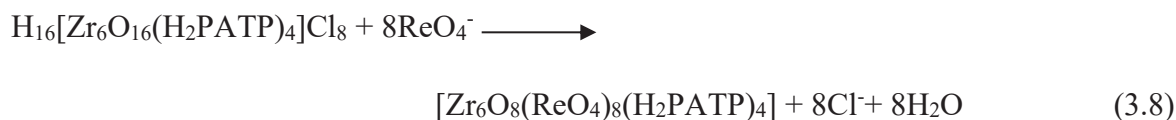


Σχήμα 3.2.2.7γ Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-2 και το MOR-2/ ReO_4^- .

Να σημειώσουμε σε αυτό το σημείο ότι, η ικανότητα ρόφησης που βρέθηκε στα $4.1 \pm 0.4 \text{ mmol g}^{-1}$ είναι σχετικά κοντά σε αυτήν που υπολογίστηκε για την ρόφηση οχτώ ανιόντων ReO_4^- ανά μονάδα του MOR-2 (3.4 mmol g^{-1} με την πλήρη ανταλλαγή οχτώ ανιόντων Cl^- από οχτώ ανιόντα ReO_4^-). Με βάση αυτά τα αποτελέσματα και τα δεδομένα

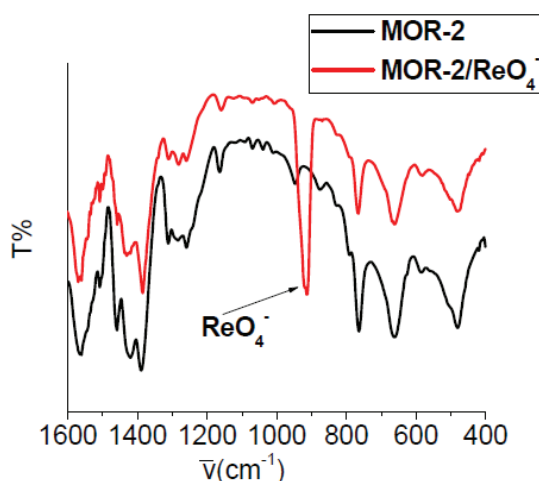
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για τα MOFs Zr^{4+} 8-συνδέσεων, προτείνουμε ότι τα ανιόντα ReO_4^- δεν ανταλλάσσουν μόνο τα ανιόντα Cl^- αλλά και τα οχτώ τερματικά OH/H_2O του Zr_6 . Αυτό περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:



Φασματοσκοπία Υπερύθρου

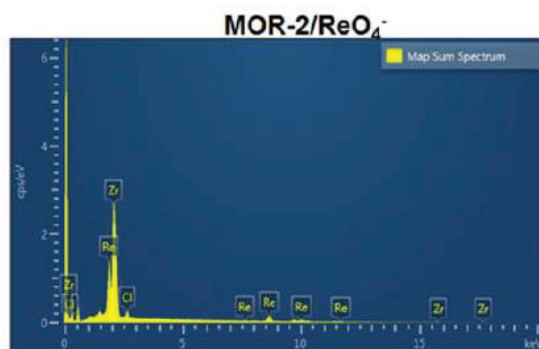
Το φάσμα υπερύθρου του MOR-2/ ReO_4^- (Σχήμα 3.2.2.7δ) έδειξε την ύπαρξη μίας κορυφής στα 914 cm^{-1} , η οποία δεν υπάρχει στο φάσμα του αρχικού MOR-2. Η ύπαρξη της κορυφής οφείλεται στο $Re(VII)$, επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την ύπαρξη των ανιόντων ReO_4^- .



Σχήμα 3.2.2.7δ Φάσματα Υπερύθρου για το MOR-2 και το MOR-2/ ReO_4^- .

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων X

Από τα δεδομένα μικροανάλυσης ακτίνων X για το MOR-2/ ReO_4^- , επιβεβαιώνεται η ύπαρξη $Re(VII)$ (Σχήμα 3.2.2.7ε). Παρατηρούμε όμως ότι υπάρχουν και ανιόντα Cl^- , τα οποία μας προϊδεάζουν ότι υπάρχει μερική ανταλλαγή ανιόντων. Ωστόσο, τα δεδομένα ρόφησης του MOR-2 για ReO_4^- , υποδεικνύουν την πλήρη ανταλλαγή των ανιόντων Cl^- από το $Re(VII)$.



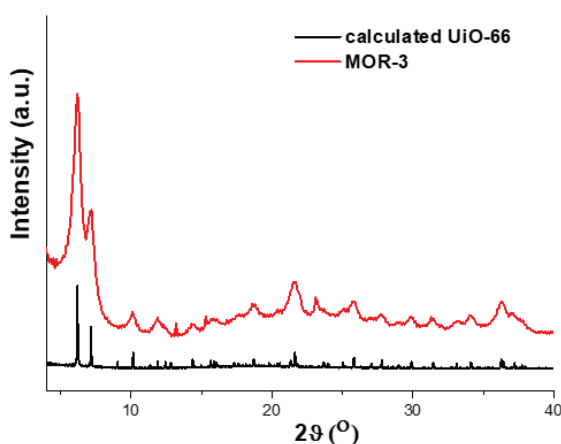
Σχήμα 3.2.2.7ε Δεδομένα eds για το MOR-2/ ReO₄⁻.

Έτσι καταλήξαμε στο συμπέρασμα, ότι το χλώριο που βρέθηκε ήταν μόνο επιφανειακό και πιθανότατα οφείλεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση του με τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες αμμωνίου/πυριδινίου του υποκαταστάτη.

3.2.2.8 Χαρακτηρισμός MOR-3

Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη

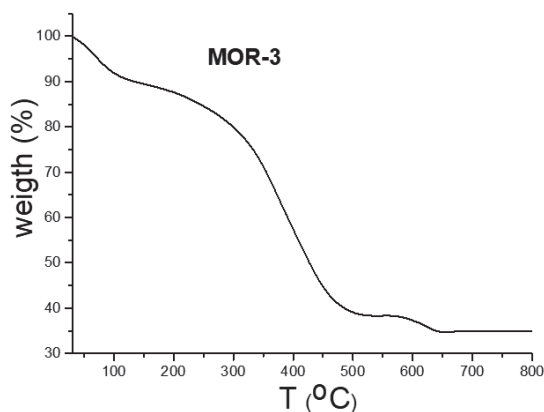
Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση και η διαπίστωση της καθαρότητας του MOR-3. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του δείγματος MOR-3, το οποίο απομονώθηκε μετά από διαλυτοθερμική αντίδραση 20 ωρών και μετά τον καθαρισμό της με οξύ, με το θεωρητικά αναμενόμενο, με βάση την τυπική κρυσταλλική δομή που έχουν τα υλικά τύπου UiO-66 (Σχήμα 3.2.2.8α).



Σχήμα 3.2.2.8α Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη του MOR-3 σε σύγκριση με το θεωρητικό του UiO-66.

Θερμοσταθμική Ανάλυση

Τα δεδομένα της θερμοσταθμικής ανάλυσης για το MOR-3 το οποίο μετρήθηκε στον αέρα, έδειξε μία συνεχή απώλεια βάρους ξεκινώντας από τους 20 °C και τελειώνει στους ~ 800 °C. Το MOR-3 μετασχηματίζεται τελικά σε ZrO₂ σύμφωνα με την εξίσωση: $[Zr_6O_4(OH)_4((NH_2)_2BDC)_6]Cl_{12} \cdot xH_2O \longrightarrow 6ZrO_2 + \text{πτητικά προϊόντα (CO}_2, H_2O, HCl, NO_x \text{ και τα λοιπά)}$.

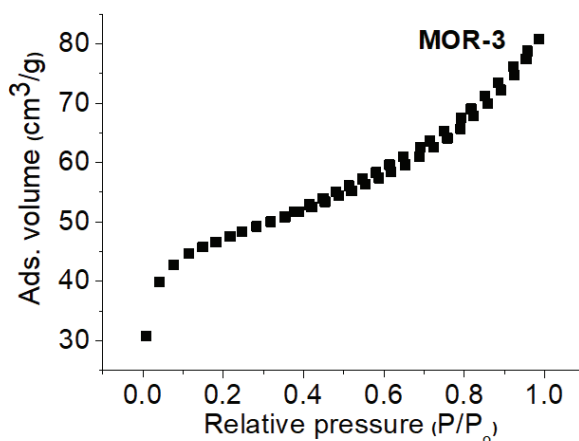


Σχήμα 3.2.2.8β Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του MOR-3.

Έτσι ένα mole $[Zr_6O_4(OH)_4((NH_2)_2BDC)_6]Cl_{12} \cdot xH_2O$ δίνει 6 moles ZrO₂ ή σε μοριακό βάρος (g) $[Zr_6O_4(OH)_4((NH_2)_2BDC)_6]Cl_{12} \cdot xH_2O$ (= 2263.73 + 18x) δίνουν 6x μοριακό βάρος (g) ZrO₂ (6x×123.2 = 739.2). Από τα δεδομένα TGA (Σχήμα 3.2.2.8β), γνωρίζουμε ότι τα 100 g MOR-3 μετατρέπονται σε 34.98 g ZrO₂. Έτσι η αναλογία μάζας MOR-3/ ZrO₂ = 100 /34.98 =2.86 ή αλλιώς (2263.73 +18x)/739.2 = 2.86 και επομένως το x ~ 8.

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

Μετρήσεις προσρόφησης αζώτου πραγματοποιήθηκαν στους 77 K για το MOR-3. Η ειδική επιφάνεια του MOR-3 προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmet-Teller (BET) ~ 159 m²/g. Αυτή η τιμή είναι αρκετά χαμηλή για υλικά τύπου UiO-66 με άμινο-λειτουργικές ομάδες.

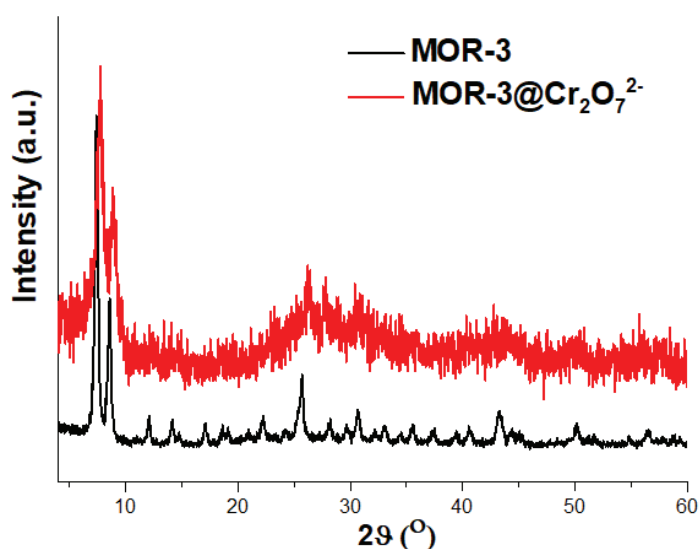


Σχήμα 3.2.2.8γ Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το MOR-3.

3.2.2.9 MOR-3@Cr₂O₇²⁻

Περίθλαση Ακτίνων X σε σκόνη

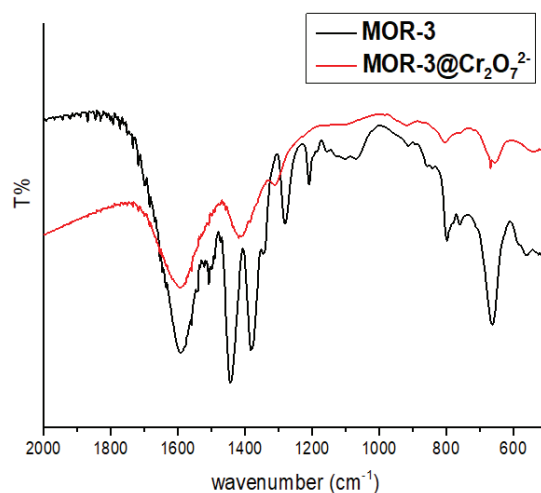
Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (PXRD) πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση του δείγματος που απομονώθηκε μετά την προσρόφηση ανιόντων Cr₂O₇²⁻. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του δείγματος MOR-3@Cr₂O₇²⁻ με το αρχικό MOR-3. Παρατηρούμε ότι το υλικό χάνει την κρυσταλλικότητα του μετά την προσθήκη των ανιόντων και ότι η δομή καταστρέφεται σε έναν βαθμό.



Σχήμα 3.2.2.9α Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη του MOR-3@Cr₂O₇²⁻ και του αρχικού MOR-3.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

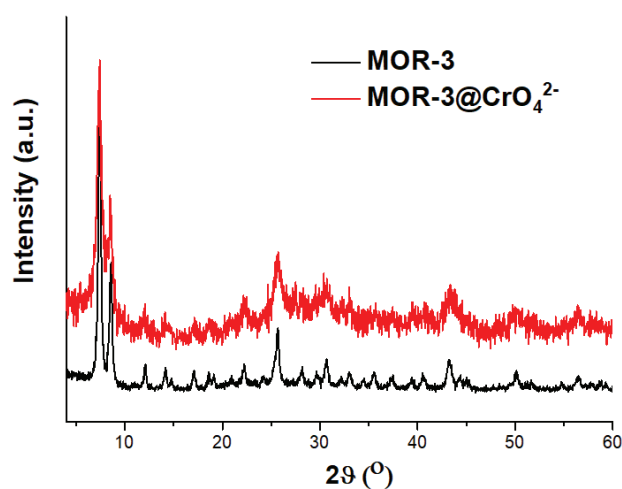
Τα φάσματα υπερύθρου του MOR-3 και του MOR-3@Cr₂O₇²⁻ (Σχήμα 3.2.2.9β) δείχνουν σημαντικές διαφορές, που υποδηλώνει την μερική διάσπαση του υλικού μετά την ρόφηση των διχρωμικών, κάτι το οποίο είναι σε συμφωνία και με τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων Χ του MOR-3@Cr₂O₇²⁻.



Σχήμα 3.2.2.9β Φάσματα Υπερύθρου για το MOR-3@Cr₂O₇²⁻ και το αρχικό MOR-3.

3.2.2.10 MOR-3@CrO₄²⁻

Περίθλαση Ακτίνων Χ σε σκόνη

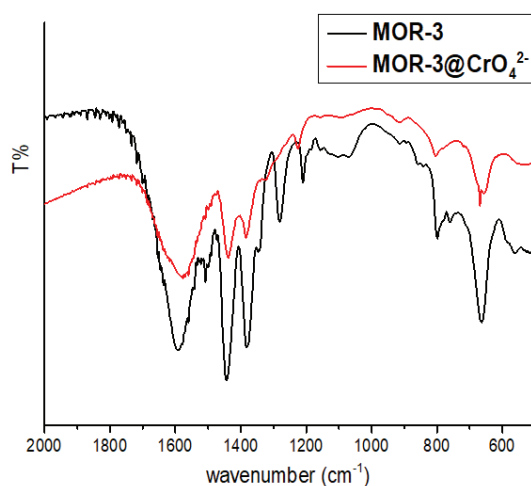


Σχήμα 3.2.2.10α Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σε σκόνη του MOR-3@CrO₄²⁻ και του αρχικού MOR-3.

Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη επιβεβαιώνεται επίσης ότι το MOR-3 χάνει μερικώς την κρυσταλλικότητα του μετά τη ρόφηση CrO_4^{2-} (Σχήμα 3.2.2.10α).

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Τα φάσματα υπερύθρου του MOR-3 και του MOR-3@CrO_4^{2-} (Σχήμα 3.2.2.10β) δείχνουν σημαντικές διαφορές, που υποδηλώνει την μερική διάσπαση του υλικού μετά την ρόφηση των χρωμικών, κάτι το οποίο είναι σε συμφωνία και με τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X του MOR-3@CrO_4^{2-} .

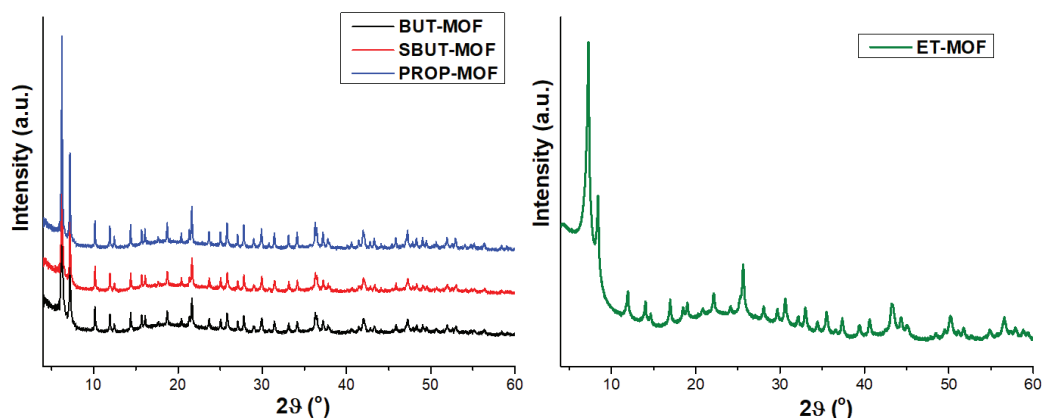


Σχήμα 3.2.2.10β Φάσματα Υπερύθρου για το MOR-3@CrO_4^{2-} και το αρχικό MOR-3.

3.2.2.11 ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF & BUT-MOF

Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη

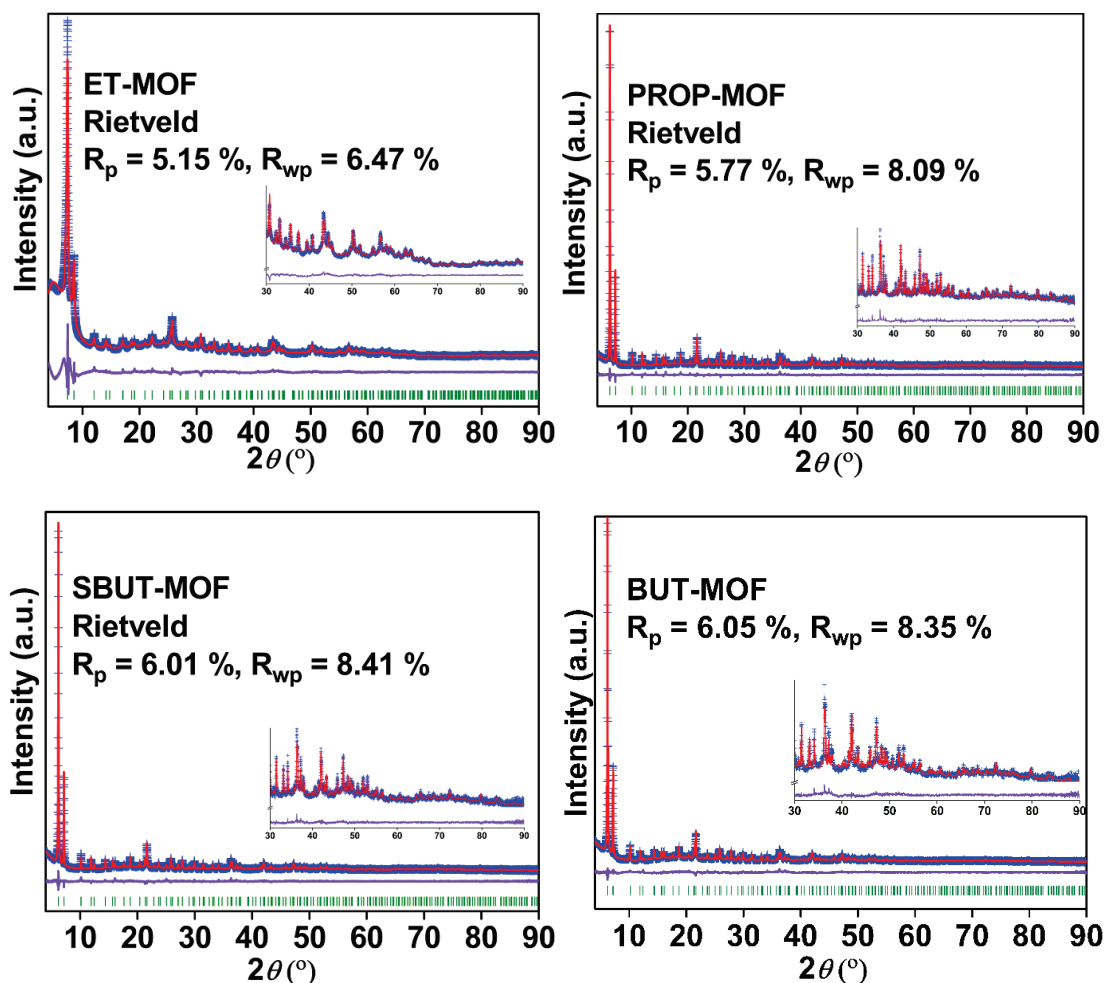
Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF δεν έγινε μόνο η ταυτοποίηση και η διαπίστωση της καθαρότητας αυτών των δομών αλλά βοήθησε επίσης στον προσδιορισμό και τη βελτιστοποίηση των δομών τους (όπως θα δούμε παρακάτω). Έτσι από τα διαγράμματα PXRD των MOFs (Σχήμα 3.2.2.11α) προσδιορίστηκε ότι οι κρυσταλλικές δομές των ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF ανήκουν στο τετραγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα και στην $I4/m$ ομάδα συμμετρίας χώρου.



Σχήμα 3.2.2.11α Τα διαγράμματα PXRD (Synchrotron) των υλικών PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF και το διάγραμμα PXRD (In House) του ET-MOF.

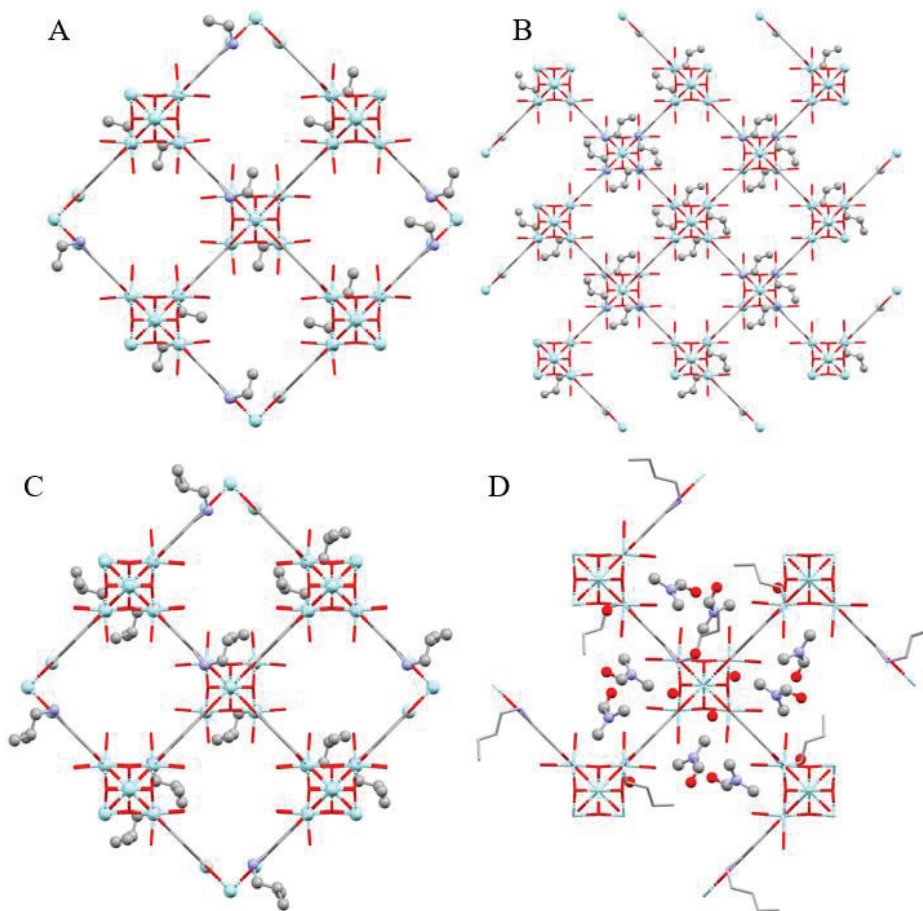
Επίλυση της δομής των ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF & BUT-MOF

Η απομόνωση κρυστάλλων των συγκεκριμένων MOFs δεν ήταν εφικτή. Έτσι για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής τους, εφαρμόστηκαν μέθοδοι περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (PXRD). Από τα περιθλασιγράμματα (PXRD) των MOFs όπως είδαμε και παραπάνω, οι κρυσταλλικές δομές προσδιορίστηκαν ότι ανήκουν στην τετραγωνική κυψελίδα και στην ομάδα συμμετρίας χώρου $I4/m$. Στη συνέχεια, δημιουργήσαμε μοντέλα δομών των MOFs με 8-συνδέσεις, τα οποία βελτιστοποιήθηκαν περαιτέρω μέσω μεθόδων simulation annealing. Αυτά τα μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν ως σημεία εκκίνησης για τις βελτιστοποιήσεις Rietveld. Τα αποτελέσματα αυτών των βελτιστοποιήσεων επιβεβαίωσαν την ορθή επιλογή των συγκεκριμένων δομικών μοντέλων (Σχήμα 3.2.2.11β).

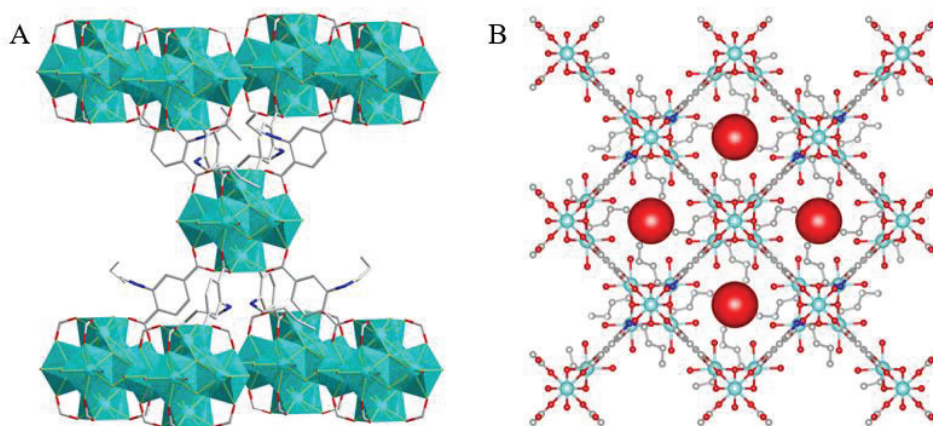


Σχήμα 3.2.2.11β Τα διαγράμματα Rietveld για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς) Ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°.

Στις δομές των MOFs (Σχήμα 3.2.2.11γ, δ), κάθε μεταλλική πλειάδα Zr_6 περιλαμβάνει οκτώ τερματικά (OH^-/H_2O) στο ισημερινό επίπεδο, εκτός από τις γέφυρες O^{2-}/OH^- και τις αλκυλαμινο- BDC^{2-} ομάδες. Η συνδεσιμότητα των πλειάδων Zr_6 έρχεται σε συμφωνία με το δίκτυο τύπου *bcu*. Οι 2-αλκυλαμινο ομάδες των υποκαταστατών είναι προσανατολισμένες προς το κέντρο των πόρων του δικτύου και τα μόρια του διαλύτη (DMF και H_2O) γεμίζουν τον κενό χώρο που είναι διαθέσιμος στις δομές των MOFs (Σχήμα 3.2.2.11δ για το BUT-MOF).

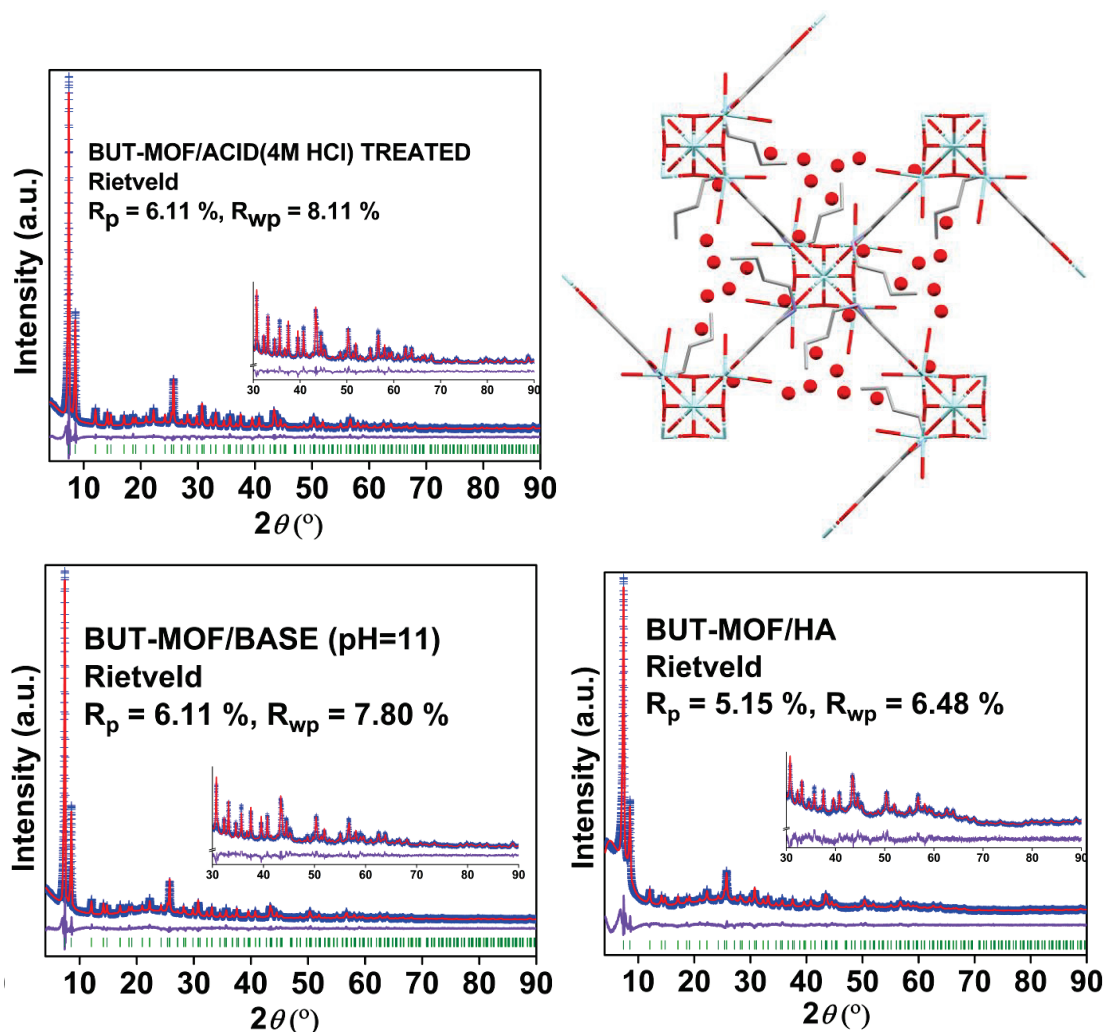


Σχήμα 3.2.2.11γ Οι κρυσταλλικές δομές των A) ET-MOF, B) PROP-MOF, C) SBUT-MOF και D) BUT-MOF (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι και N:μπλε).



Σχήμα 3.2.2.11δ A) Σχηματική αναπαράσταση της συνδεσιμότητας στην δομή του BUT-MOF, B) Η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF, όπου για λόγους ευκρίνειας έχουν αφαιρεθεί οι βουτυλομάδες και παρουσιάζεται ως μοντέλο χαμηλής συμμετρίας *I-4*.

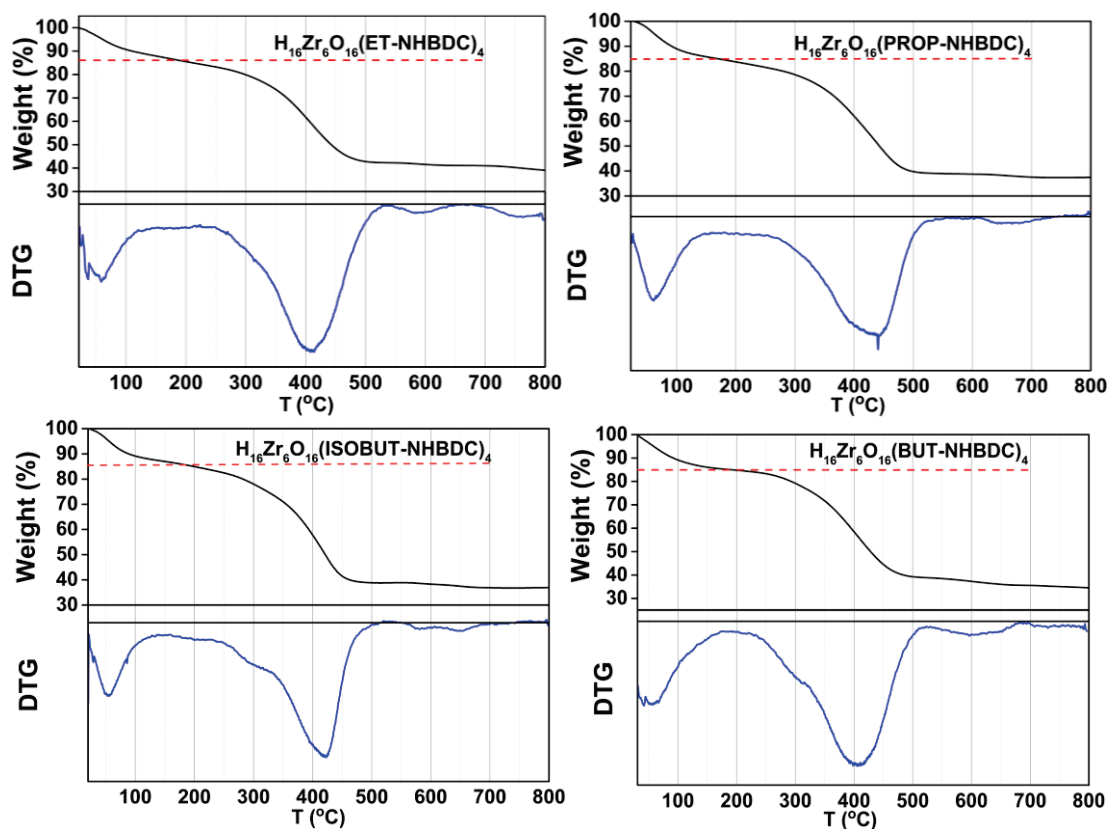
Θα πρέπει να αναφέρουμε σε αυτό το σημείο ότι τα συγκεκριμένα MOFs παρουσίασαν εξαιρετική σταθερότητα σε ισχυρά όξινες έως και αλκαλικές συνθήκες. Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X που ελήφθησαν για το BUT-MOF, παρατηρήσαμε ότι διατηρεί την κρυσταλλικότητα ακόμη και μετά την κατεργασία του με οξύ (4M HCl) BUT-MOF/ACID ή βάση (pH ~11) BUT-MOF/BASE (Σχήμα 3.2.2.11ε). Επίσης παρατηρήθηκε ότι η δομή του BUT-MOF διατηρείται στη σύνθετη μορφή του και μετά την ενθυλάκωση του με το αλγινικό οξύ (Σχήμα 3.2.2.11ε). Η επίλυση και βελτιστοποίηση των δομών αυτών πραγματοποιήθηκε με την ίδια διαδικασία που περιγράψαμε παραπάνω (για το αρχικό υλικό).



Σχήμα 3.2.2.11ε Τα διαγράμματα Rietveld για τα BUT-MOF/ACID, BUT-MOF/BASE και BUT-MOF/HA (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς, ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°) και η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF/ACID (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι και N:μπλε).

Θερμοσταθμική Ανάλυση

Τα δεδομένα θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA και DTG για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF μετρήθηκαν στον αέρα και παρουσίασαν απώλεια βάρους σε δύο κύρια στάδια: στο πρώτο που τελειώνει στους ~ 200 °C, το οποίο αποδίδεται στην απομάκρυνση των διαλυτών πλέγματος και στο δεύτερο που ολοκληρώνεται στους ~ 800 °C, το οποίο οφείλεται στην απομάκρυνση των οργανικών υποκαταστατών (Σχήμα 3.2.2.11στ). Επομένως, στους ~ 200 °C τα MOFs δεν περιέχουν διαλύτες πλέγματος και στους 800 °C μετασχηματίζονται σε ZrO_2 . Για να προσδιορίσουμε τον αριθμό των υποκαταστατών των MOFs συγκρίναμε την πειραματική περιεκτικότητα Zr (%) (υπολογιζόμενο με βάση το ZrO_2) των MOFs (χωρίς διαλύτες) με τις τιμές θεωρητικές τιμές Zr (%) που υπολογίσαμε για τα MOFs με τέσσερις (8-c framework) και με έξι (12-c framework) υποκαταστάτες (Πίνακας 3.2.2.11α). Από την σύγκριση αυτών των δεδομένων είναι σαφές ότι τα MOFs περιέχουν 4 υποκαταστάτες ανά μονάδα MOF.



Σχήμα 3.2.2.11στ Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης TG και DTG (1^{ης} παραγώγου) των ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF.

Πίνακας 3.2.2.11α Πειραματική τιμή Zr(%) των MOFs (χωρίς διαλύτες πλέγματος) σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές Zr(%) των MOFs για 4 και 6 υποκαταστάτες (χωρίς διαλύτες πλέγματος).

MOFs	Πειραματικό Zr(%)	Θεωρητικό Zr(%) για 4 υποκαταστάτες	Θεωρητικό Zr(%) για 6 υποκαταστάτες
ET-MOF	33.7	33.2	28.5
PROP-MOF	33.0	32.1	27.3
SBUT-MOF	32.1	31.1	26.2
BUT-MOF	30.1	31.1	26.2

Επιπλέον, από τα δεδομένα θερμοσταθμικής ανάλυσης μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό των διαλυτών πλέγματος. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Rietveld, οι πόροι των MOFs γεμίζονται με DMF και μόρια νερού. Έτσι και εδώ μέσω σύγκρισης της πειραματικής περιεκτικότητας Zr (%) των MOFs με τις θεωρητικά υπολογισμένες για διαφορετική περιεκτικότητα διαλυτών, καταφέραμε να βρούμε πόσα μόρια DMF και νερού υπάρχουν στα MOFs (Πίνακας 3.2.2.11β). Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι τα μόρια DMF και νερού που βρέθηκαν για τα MOFs συμφωνούν και με εκείνα που βρέθηκαν από τις βελτιστοποιήσεις Rietveld.

Πίνακας 3.2.2.11β Πειραματική τιμή Zr(%) των MOFs σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές Zr(%) των MOFs με διαφορετικούς διαλύτες πλέγματος. (Οι θεωρητικές τιμές που βρίσκονται πιο κοντά στις πειραματικές είναι *bold*).

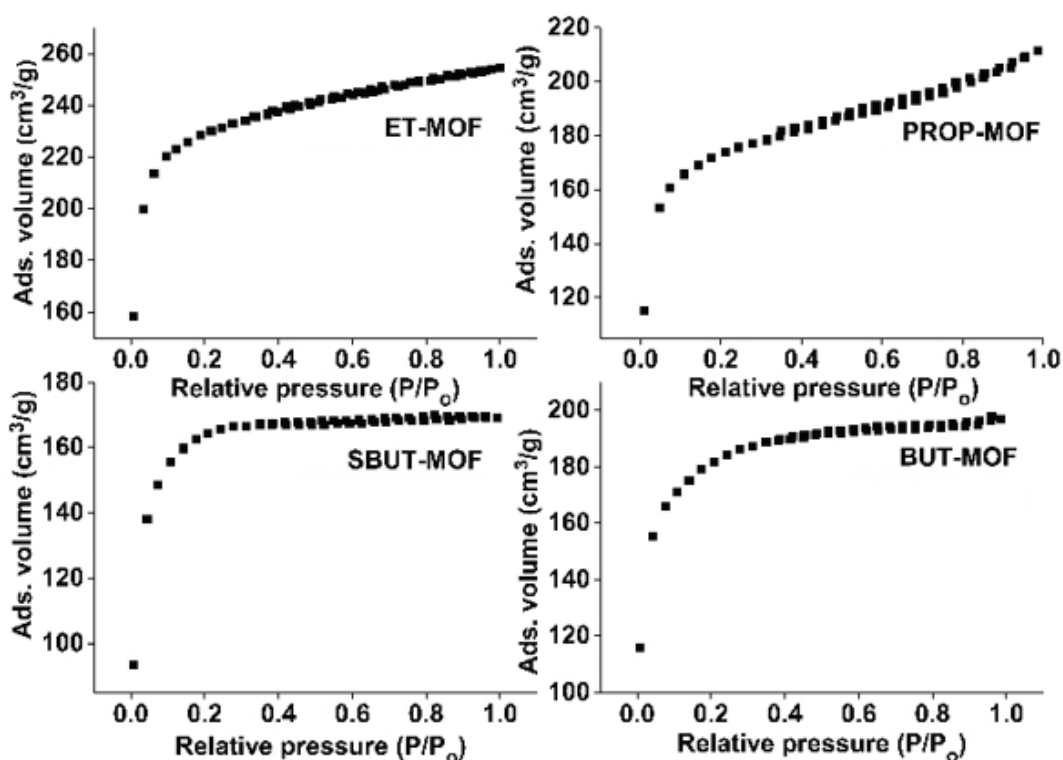
MOFs	Πειραματικό Zr(%)	Θεωρητικό Zr(%) για MOF·3DMF·H ₂ O	Θεωρητικό Zr(%) για MOF·4DMF·H ₂ O	Θεωρητικό Zr(%) για MOF·5DMF·H ₂ O
ET-MOF	28.90	29.03	27.95	26.94
PROP-MOF	27.72	28.19	27.17	26.22
SBUT-MOF	27.32	27.40	26.43	25.53
BUT-MOF	25.55	27.40	26.43	25.53

Τα αλκυλ-αμινο MOFs Zr⁴⁺ πριν από τις μελέτες ρόφησης υποβλήθηκαν σε κατεργασία με διάλυμα υδροχλωρικού οξέως 4M ώστε να πρωτονιωθούν. Η ανάλυση EDS έδειξε μόνο μία μικρή ποσότητα Cl (με ατομική αναλογία Zr:Cl ~ 6:1), η οποία οφείλεται στα μόρια HCl που

βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων. Τα μόρια νερού των πρωτονιωμένων MOFs προσδιορίστηκαν με θερμοσταθμική ανάλυση: $H_{16}[Zr_6O_{16}(RNH-BDC)_4] \cdot xH_2O$ (R = αιθυλ- με $x = 22$, R = προπυλ- με $x = 32$, R = ισοβουτυλ- με $x = 17$ και R = n-βουτυλ με $x = 33$).

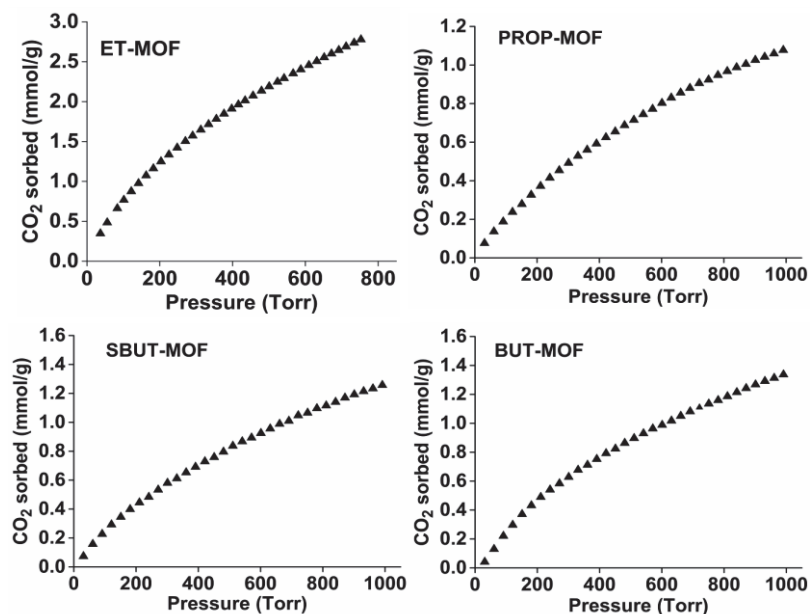
Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

Οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF (Σχήμα 3.2.2.11η) είναι τύπου I χαρακτηριστικές για μικροπορώδη υλικά. Οι ειδικές επιφάνειες των υλικών αυτών προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Brunauer-Emmet-Teller (BET)



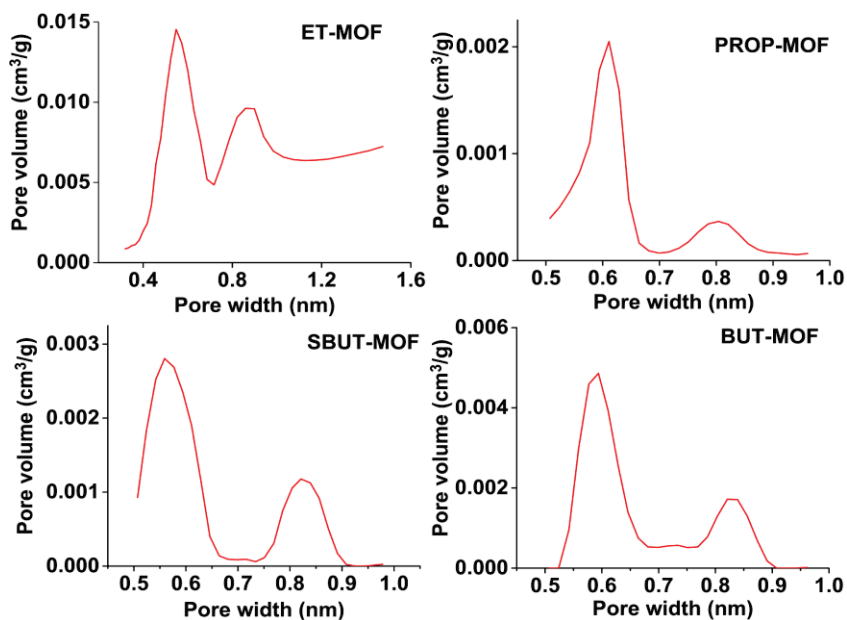
Σχήμα 3.2.2.11η Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για τα υλικά ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF.

στα $\sim 832 \text{ m}^2/\text{g}$, $\sim 580 \text{ m}^2/\text{g}$, $\sim 556 \text{ m}^2/\text{g}$ και $\sim 609 \text{ m}^2/\text{g}$ για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF, αντίστοιχα. Οι πειραματικές τιμές είναι πολύ κοντά με τις τιμές για τις ειδικές επιφάνειες των υλικών που υπολογίστηκαν θεωρητικά με βάση την κρυσταλλική δομή των MOFs, παρέχοντας έτσι μία επιπλέον ισχυρή απόδειξη για την ορθότητα των δομικών μοντέλων. Συγκεκριμένα, οι θεωρητικές επιφάνειες υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα poreblazer και βρέθηκαν να είναι 908 , 573 , 563 και $547 \text{ m}^2/\text{g}$ για ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.2.2.110 Ισόθερμοι προσρόφησης CO₂ στους 273 K για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF.

Οι μελέτες ισόθερμης προσρόφησης CO₂ έγιναν σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1bar, και παρουσίασαν ικανότητα ρόφησης στα 2.78, 1.08, 1.26 και 1.34 mmol/g για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF, αντίστοιχα (Σχήμα 3.2.2.110).

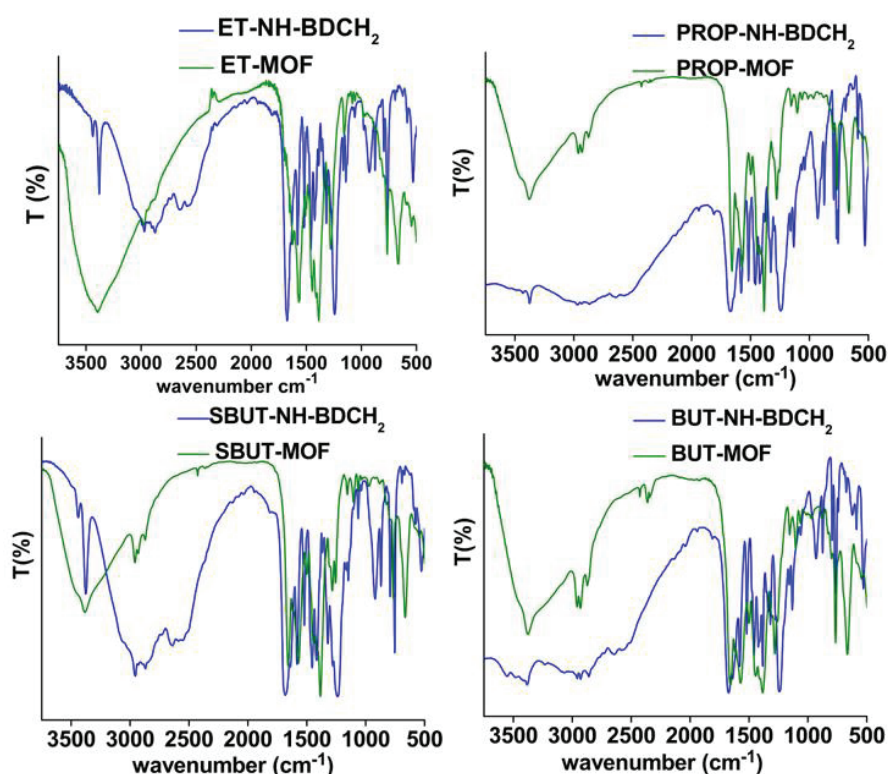


Σχήμα 3.2.2.111 Τα αποτελέσματα DFT για το μέγεθος των πόρων για τα ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF.

Από τα δεδομένα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με τη μέθοδο DFT προσδιορίσαμε το διάγραμμα κατανομής πόρων, τα οποία υποδηλώνουν ότι ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF αποτελούνται από ένα μικροπορώδες δίκτυο με μέγεθος πόρων 5.5-8.5 Å (Σχήμα 3.2.2.11i). Οι θεωρητικές τιμές για το μέγεθος πόρων των υλικών υπολογίστηκαν θεωρητικά με το poreblazer και βρέθηκαν να είναι 4-7 Å, αρκετά κοντά με τις τιμές που βρήκαμε από τα δεδομένα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

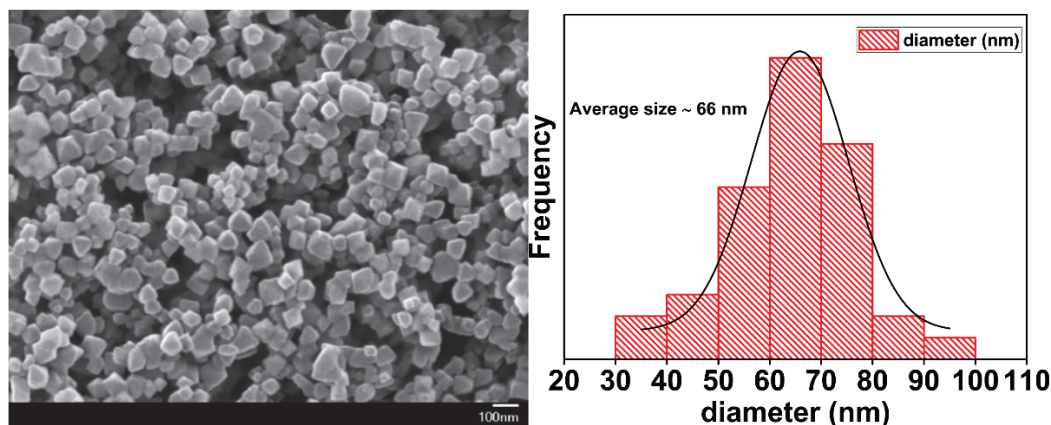
Τα φάσματα υπερύθρου των ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF σε σύγκριση με τα φάσματα των αντίστοιχων υποκαταστατών τους παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 3.2.2.11κ). Από τα διαγράμματα παρατηρούμε, πως οι ταινίες στα 2900 cm^{-1} των φασμάτων υπερύθρου των MOFs είναι οι χαρακτηριστικές των αλκυλ ομάδων των υποκαταστατών, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι έχει πραγματοποιηθεί η ένταξη των συγκεκριμένων υποκαταστατών.



Σχήμα 3.2.2.11κ Φάσματα Υπερύθρου ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF σε σύγκριση με τους αντίστοιχους υποκαταστάτες τους.

Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου

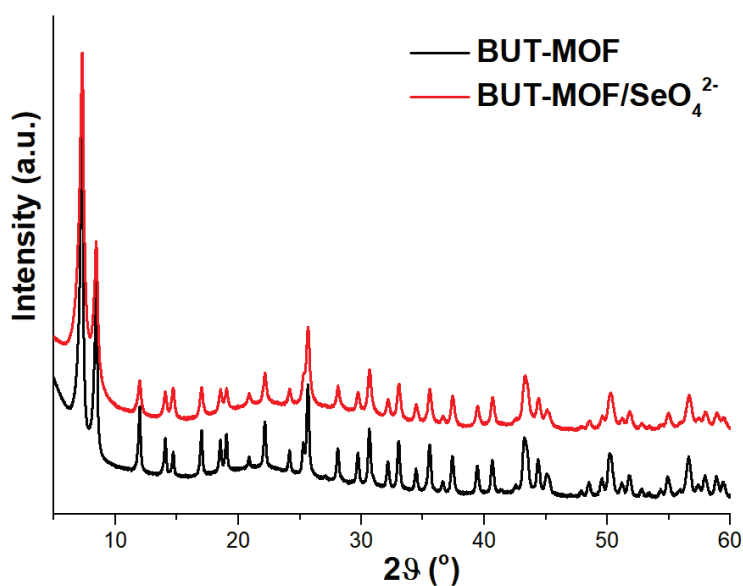
Από την εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το BUT-MOF, παρατηρήσαμε ότι τα νέα MOFs αποτελούνται από νανοσωματίδια, τα οποία έχουν πολυεδρικό σχήμα και έχουν μέσο μέγεθος ~ 66 nm (Σχήμα 3.2.2.11λ).



Σχήμα 3.2.2.11λ Εικόνα FE-SEM για τα νανοσωματίδια BUT-MOF και η κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων του όπως βρέθηκε από την FE-SEM (χρησιμοποιώντας το λογισμικό Image J και με μετρήσεις > 70 σωματιδίων).

3.2.2.12 BUT-MOF/SeO₄²⁻

Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη



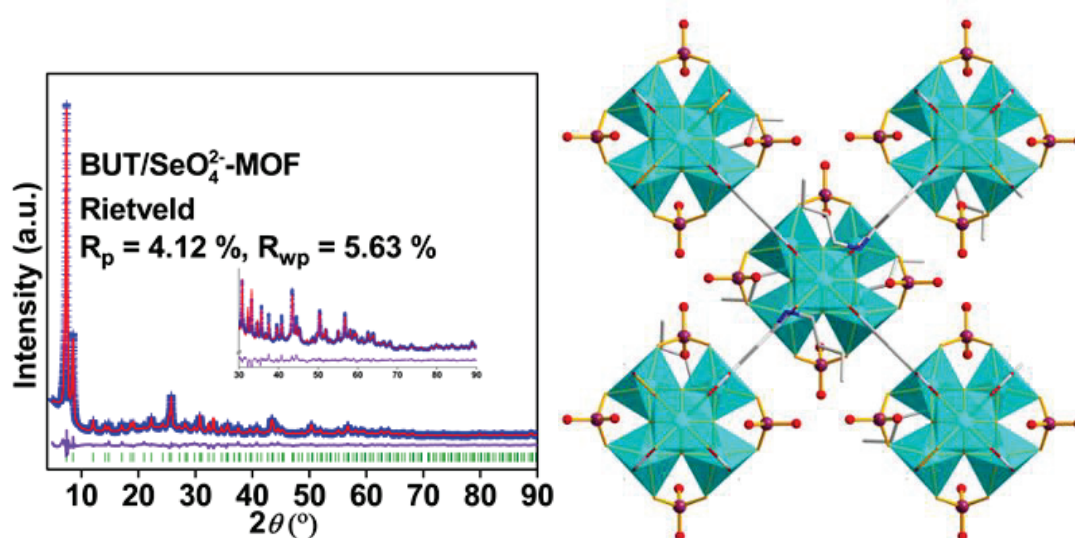
Σχήμα 3.2.2.12α Το διάγραμμα PXRD (In House) του BUT-MOF/SeO₄²⁻ σε σύγκριση με του αρχικού BUT-MOF.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη που πήραμε για το BUT-MOF/SeO₄²⁻ (Σχήμα 3.2.2.12α), παρατηρήσαμε ότι η δομή του υλικού διατηρείται και μετά την ρόφηση των ανιόντων SeO₄²⁻. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι το BUT-MOF/SeO₄²⁻ απομονώθηκε με αρκετά υψηλή κρυσταλλικότητα δεδομένο που είναι σημαντικό για την επίλυση και βελτιστοποίηση της δομής του.

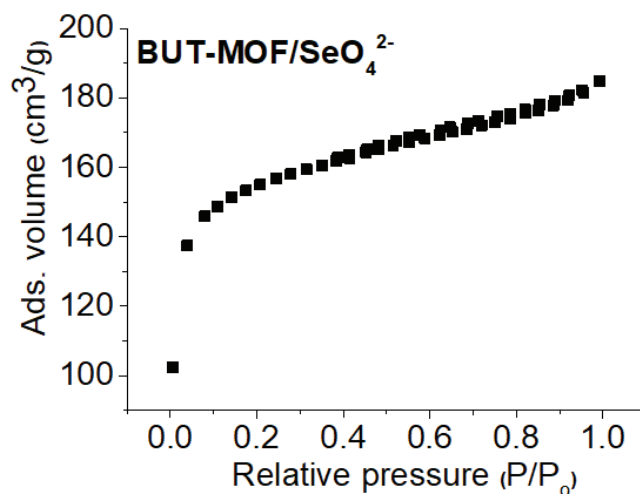
Η επίλυση και βελτιστοποίηση της δομής του πραγματοποιήθηκε με την ίδια διαδικασία που περιγράψαμε παραπάνω (για το αρχικό υλικό).

Η δομή προσδιορίστηκε με παρόμοια τετραγωνική κυψελίδα και ομάδα συμμετρίας χώρου *I4/m*. Το μοντέλο δομής που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα για το BUT-MOF/SeO₄²⁻ σύμφωνα και με την βελτιστοποίηση Rietveld ήταν αυτό στο οποίο 2 SeO₄²⁻ ανιόντα αντικατέστησαν δύο τερματικούς υποκαταστάτες (Σχήμα 3.2.2.12β). Περισσότερες λεπτομέρειες για την δομή αναλύονται στον μηχανισμό ρόφησης Se(VI) από το BUT-MOF. Τα αποτελέσματα αυτών των βελτιστοποιήσεων επιβεβαίωσαν την ορθή επιλογή του συγκεκριμένου δομικού μοντέλου.



Σχήμα 3.2.2.12β Το διάγραμμα Rietveld για το BUT-MOF/SeO₄²⁻ (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς) Ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°, η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF/SeO₄²⁻ (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι, N:μπλε και Se:μωβ).

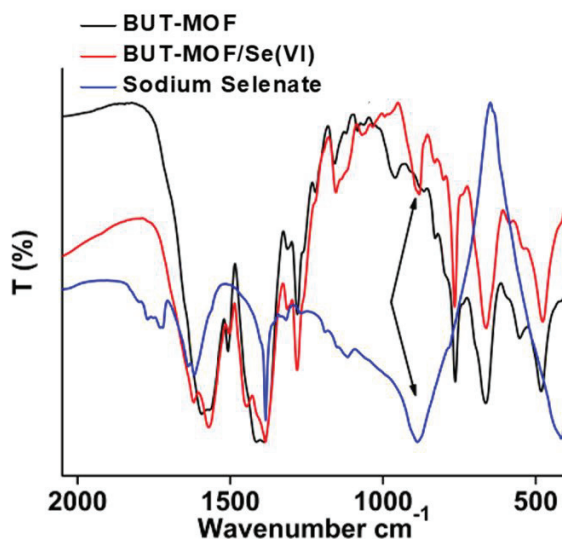
Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων



Σχήμα 3.2.2.12γ Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το BUT-MOF/SeO₄²⁻.

Το BUT-MOF/SeO₄²⁻ που προκύπτει μετά την ρόφηση ανιόντων SeO₄²⁻ παρατηρούμε ότι εμφανίζει μειωμένη ειδική επιφάνεια στα 544 m²/g, σε σύγκριση με αυτή του αρχικού υλικού (Σχήμα 3.2.2.12γ). Αυτό υποδηλώνει ότι η ρόφηση των ανιόντων πραγματοποιείται σε κάποιο βαθμό στο εσωτερικό των πόρων του BUT-MOF.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου



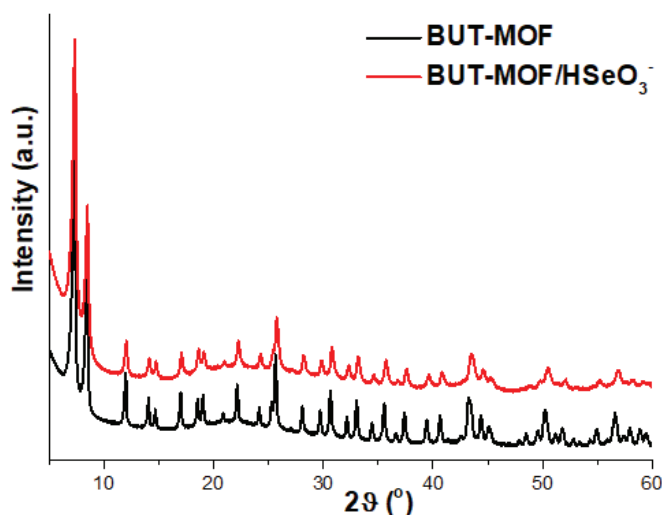
Σχήμα 3.2.2.12δ Το φάσμα υπερύθρου BUT-MOF/SeO₄²⁻ σε σύγκριση με τα φάσματα του αρχικού BUT-MOF και του Na₂SeO₄.

Όσον αφορά το φάσματα υπερέθρου του BUT-MOF/SeO₄²⁻ (Σχήμα 3.2.2.12δ) παρατηρήσαμε την ύπαρξη μίας επιπλέον κορυφής στα 880 cm⁻¹, η οποία δεν υπάρχει στο φάσμα του αρχικού υλικού BUT-MOF. Η κορυφή αυτή οφείλεται στην συμμετρική δόνηση τάσης του O-Se-O, επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την ρόφιση των ανιόντων SeO₄²⁻ από το υλικό.

3.2.2.13 BUT-MOF/HSeO₃⁻

Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη

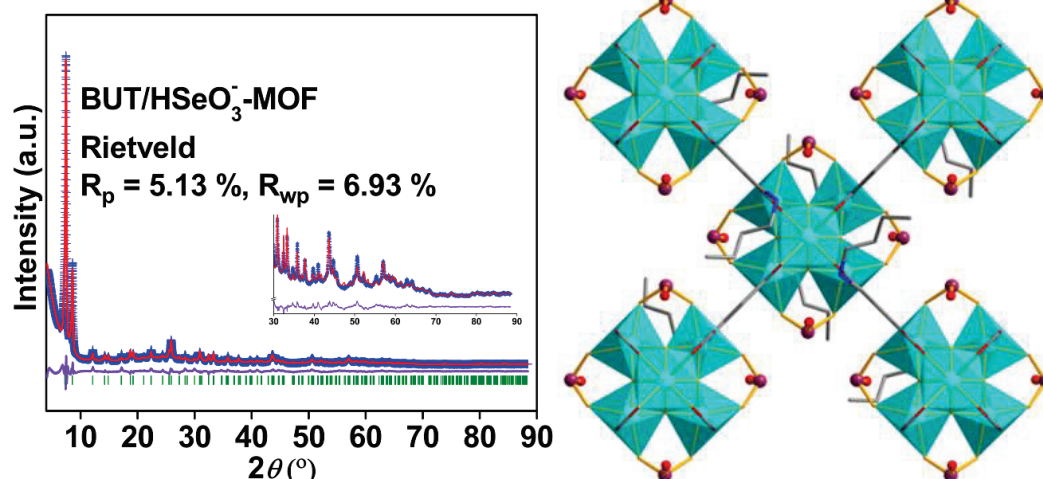
Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη που πήραμε για το BUT-MOF/HSeO₃⁻ (Σχήμα 3.2.2.13α), παρατηρήσαμε ότι η δομή του υλικού διατηρείται και μετά την ρόφιση των ανιόντων HSeO₃⁻. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι το BUT-MOF/HSeO₃⁻ απομονώθηκε με αρκετά υψηλή κρυσταλλικότητα.



Σχήμα 3.2.2.13α Το διάγραμμα PXRD (In House) του BUT-MOF/HSeO₃⁻ σε σύγκριση με του αρχικού BUT-MOF.

Η επίλυση και βελτιστοποίηση της δομής του πραγματοποιήθηκε με την ίδια ακριβώς διαδικασία που περιγράψαμε παραπάνω (για το αρχικό υλικό).

Η δομή προσδιορίστηκε με παρόμοια τετραγωνική κυψελίδα και ομάδα συμμετρίας χώρου *I4/m*. Το μοντέλο δομής που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα για το BUT-MOF/HSeO₃⁻ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.2.13β. Οι λεπτομέρειες για την δομή

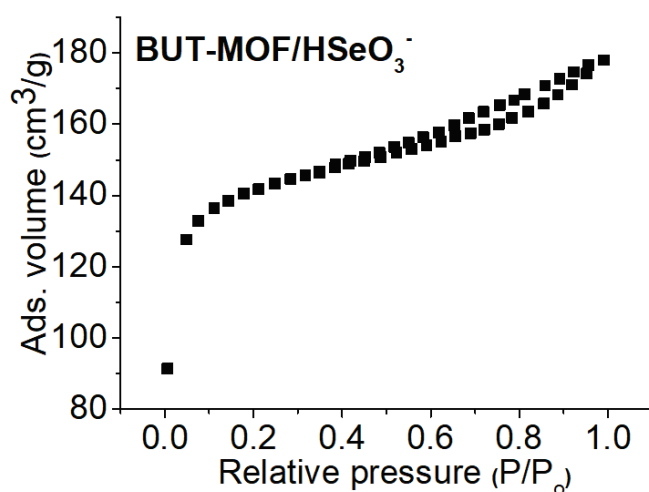


Σχήμα 3.2.2.13β Το διάγραμμα Rietveld για το BUT-MOF/HSeO₃⁻ (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς) Ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°, η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF/HSeO₃⁻ (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι, N:μπλε και Se:μωβ).

αναλύονται στον μηχανισμό ρόφησης Se(IV) από το BUT-MOF. Τα αποτελέσματα αυτών των βελτιστοποιήσεων επιβεβαίωσαν την ορθή επιλογή των συγκεκριμένων δομικών μοντέλων.

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

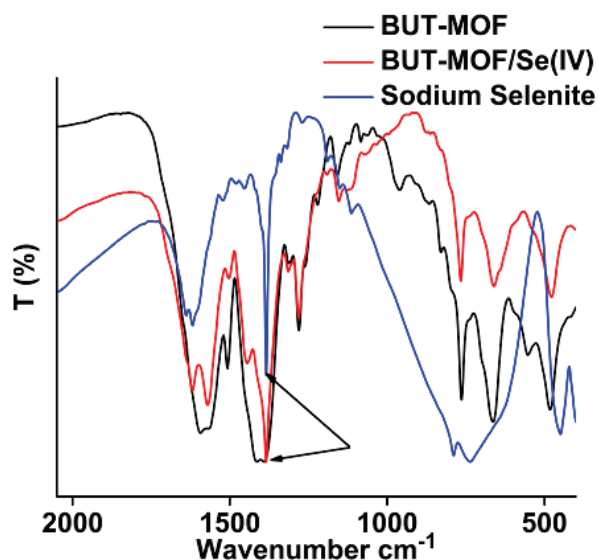
Το BUT-MOF/HSeO₃⁻ που προκύπτει μετά την ρόφηση ανιόντων HSeO₃⁻ παρατηρούμε ότι εμφανίζει μειωμένη ειδική επιφάνεια στα 485 m²/g, σε σύγκριση με αυτή του αρχικού υλικού (Σχήμα 3.2.2.13γ). Αυτό υποδηλώνει ότι η ρόφηση των ανιόντων πραγματοποιείται σε κάποιο βαθμό στο εσωτερικό των πόρων του BUT-MOF.



Σχήμα 3.2.2.13γ Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το BUT-MOF/HSeO₃⁻.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

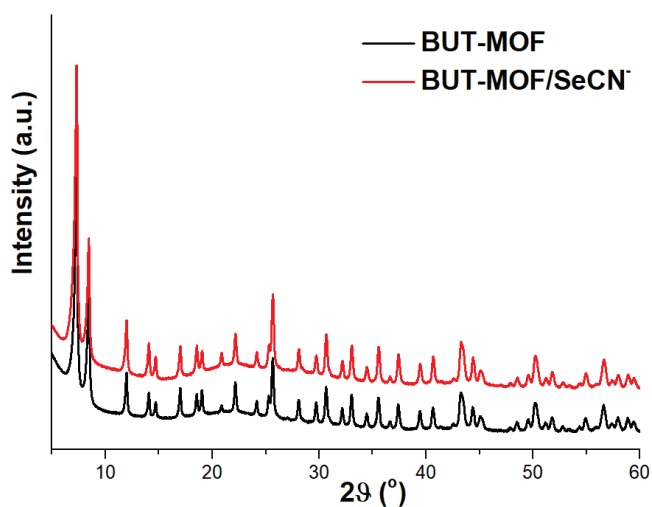
Από το φάσμα υπερύθρου που λήφθηκε για το BUT-MOF/HSeO₃⁻ (Σχήμα 3.2.2.13δ) παρατηρήσαμε την ύπαρξη μίας επιπλέον κορυφής στα 1385 cm⁻¹, η οποία δεν υπάρχει στο φάσμα του αρχικού υλικού BUT-MOF. Η κορυφή αυτή οφείλεται στα HSeO₃⁻ ανιόντα, επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την ρόφηση τους από το υλικό.



Σχήμα 3.2.2.13δ Το φάσμα υπερύθρου BUT-MOF/HSeO₃⁻ σε σύγκριση με τα φάσματα του αρχικού BUT-MOF και του Na₂SeO₃.

3.2.2.14 BUT-MOF/SeCN⁻

Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη

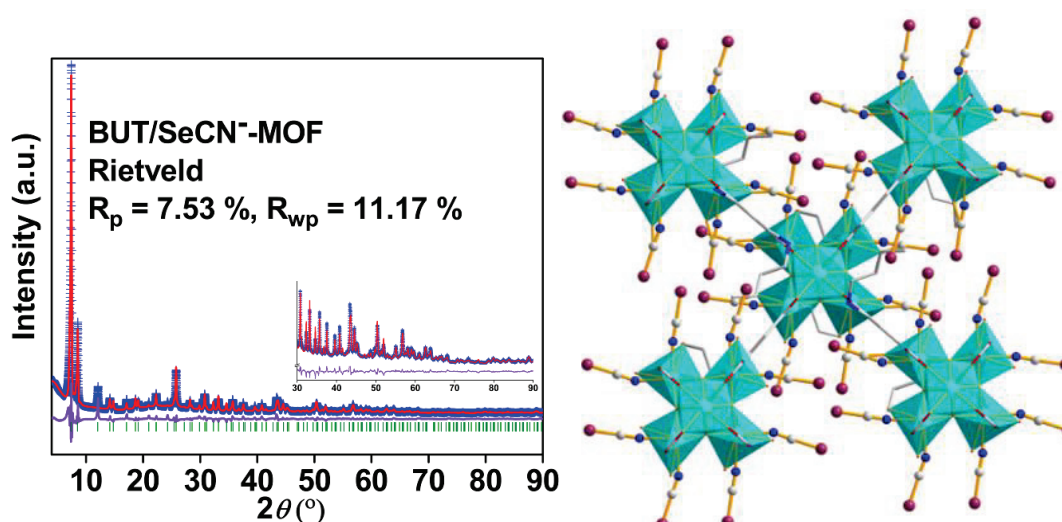


Σχήμα 3.2.2.14α Το διάγραμμα PXRD (In House) του BUT-MOF/SeCN⁻ σε σύγκριση με του αρχικού BUT-MOF.

Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη που πήραμε για το BUT-MOF/SeCN⁻ (Σχήμα 3.2.2.14α), παρατηρήσαμε ότι η δομή του υλικού διατηρείται και μετά την ρόφηση των ανιόντων SeCN⁻. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι το BUT-MOF/SeCN⁻ απομονώθηκε με αρκετά υψηλή κρυσταλλικότητα.

Η επίλυση και βελτιστοποίηση της δομής του πραγματοποιήθηκε με την ίδια ακριβώς διαδικασία που περιγράψαμε παραπάνω (για το αρχικό υλικό).

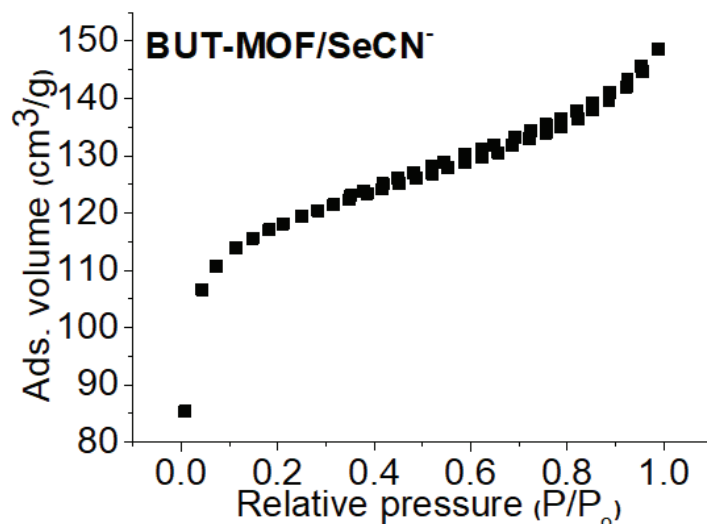
Η δομή προσδιορίστηκε με παρόμοια τετραγωνική κυψελίδα και ομάδα συμμετρίας χώρου *I4/m*. Το μοντέλο δομής που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα για το BUT-MOF/SeCN⁻ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.2.13β, ενώ οι λεπτομέρειες για την δομή αναλύονται στον μηχανισμό ρόφησης SeCN⁻ από το BUT-MOF. Τα αποτελέσματα αυτών των βελτιστοποιήσεων επιβεβαίωσαν την ορθή επιλογή του συγκεκριμένου δομικού μοντέλου.



Σχήμα 3.2.2.14β Το διάγραμμα Rietveld για το BUT-MOF/SeCN⁻ (μπλε: πειραματικά σημεία, κόκκινο: θεωρητικά υπολογισμένο και μωβ: διάγραμμα διαφοράς) Ένθετο: Μεγέθυνση της περιοχής 2θ 30 - 90°, η κρυσταλλική δομή του BUT-MOF/SeCN⁻ (Zr:γαλάζιο, O:κόκκινο, C:γκρι, N:μπλε και Se:μωβ).

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

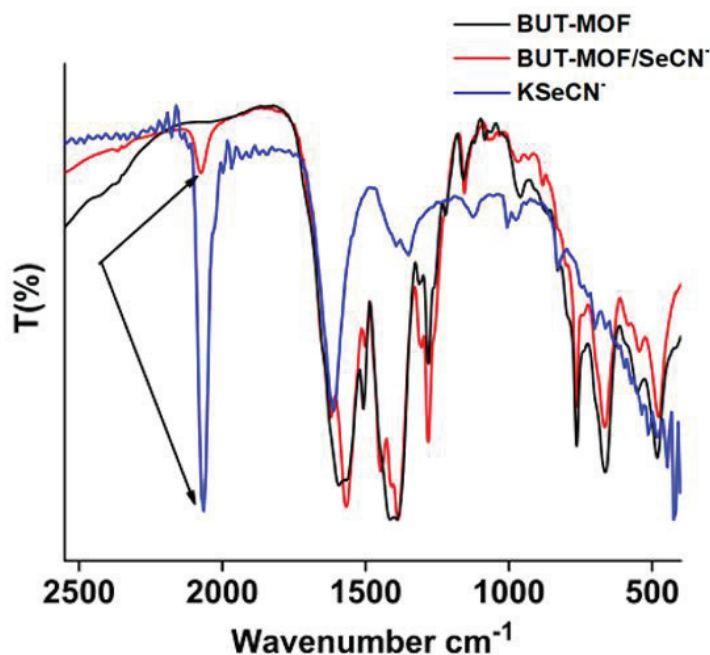
Το BUT-MOF/SeCN⁻ που προκύπτει μετά την ρόφηση ανιόντων SeCN⁻ παρατηρούμε ότι εμφανίζει μειωμένη ειδική επιφάνεια στα 402 m²/g, σε σύγκριση με αυτή του αρχικού υλικού (Σχήμα 3.2.2.14γ). Αυτό υποδηλώνει ότι η ρόφηση των ανιόντων πραγματοποιείται σε κάποιο βαθμό στο εσωτερικό των πόρων του BUT-MOF.



Σχήμα 3.2.2.14γ Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το BUT-MOF/SeCN⁻.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Όσον αφορά τα φάσματα υπερύθρου του BUT-MOF/SeCN⁻ (Σχήμα 3.2.2.14δ) παρατηρήσαμε την ύπαρξη μίας επιπλέον κορυφής στα 2065 cm⁻¹, η οποία δεν υπάρχει στο φάσμα του αρχικού υλικού BUT-MOF. Η κορυφή αυτή οφείλεται στην ν(CN⁻), υποδηλώνοντας με αυτόν τον τρόπο την παρουσία ιόντων SeCN⁻ στο MOF.

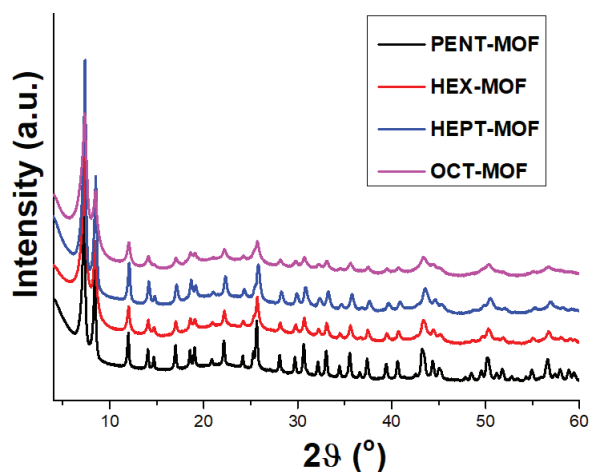


Σχήμα 3.2.2.14δ Το φάσμα υπερύθρου BUT-MOF/SeCN⁻ σε σύγκριση με τα φάσματα του αρχικού BUT-MOF και του KSeCN⁻.

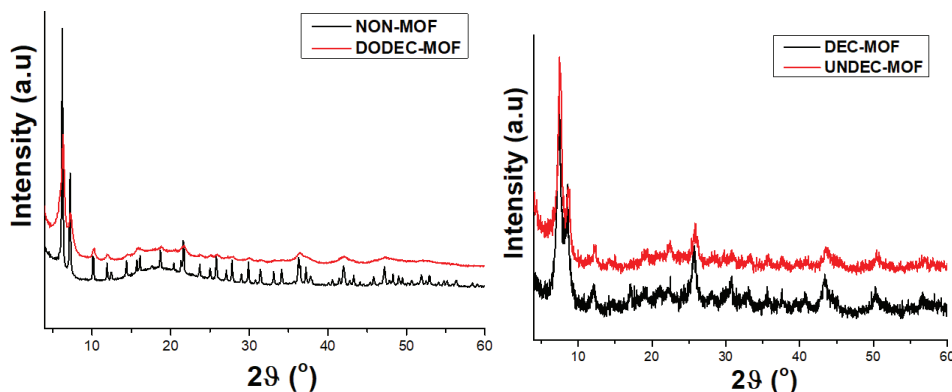
3.2.2.15 PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF & DODEC-MOF

Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη

Για τα υλικά PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF και OCT-MOF η ταυτοποίηση τους και η διαπίστωση της καθαρότητας τους πραγματοποιήθηκε με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (In House) όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2.2.15α. Η ταυτοποίηση του NON-MOF και του DODEC-MOF έγινε με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη με Σύγχροτρο (SR-XRPD) (Σχήμα 3.2.2.15β) ενώ για τα DEC-MOF, UNDEC-MOF πραγματοποιήθηκαν με PXRD (In House) (Σχήμα 3.2.2.15β). Παρατηρούμε, λοιπόν από τα διαγράμματα ότι όλα τα υλικά παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές περιθλάσεις με βάση την τυπική κρυσταλλική δομή που αναμέναμε και ότι έχουν απομονωθεί με αρκετά μεγάλη κρυσταλλικότητα.



Σχήμα 3.2.2.15α Τα διαγράμματα PXRD (In house) των υλικών PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF.



Σχήμα 3.2.2.15β Τα διαγράμματα SR-XRPD των υλικών NON-MOF και DODEC-MOF και τα διαγράμματα PXRD των υλικών DEC-MOF και UNDEC-MOF.

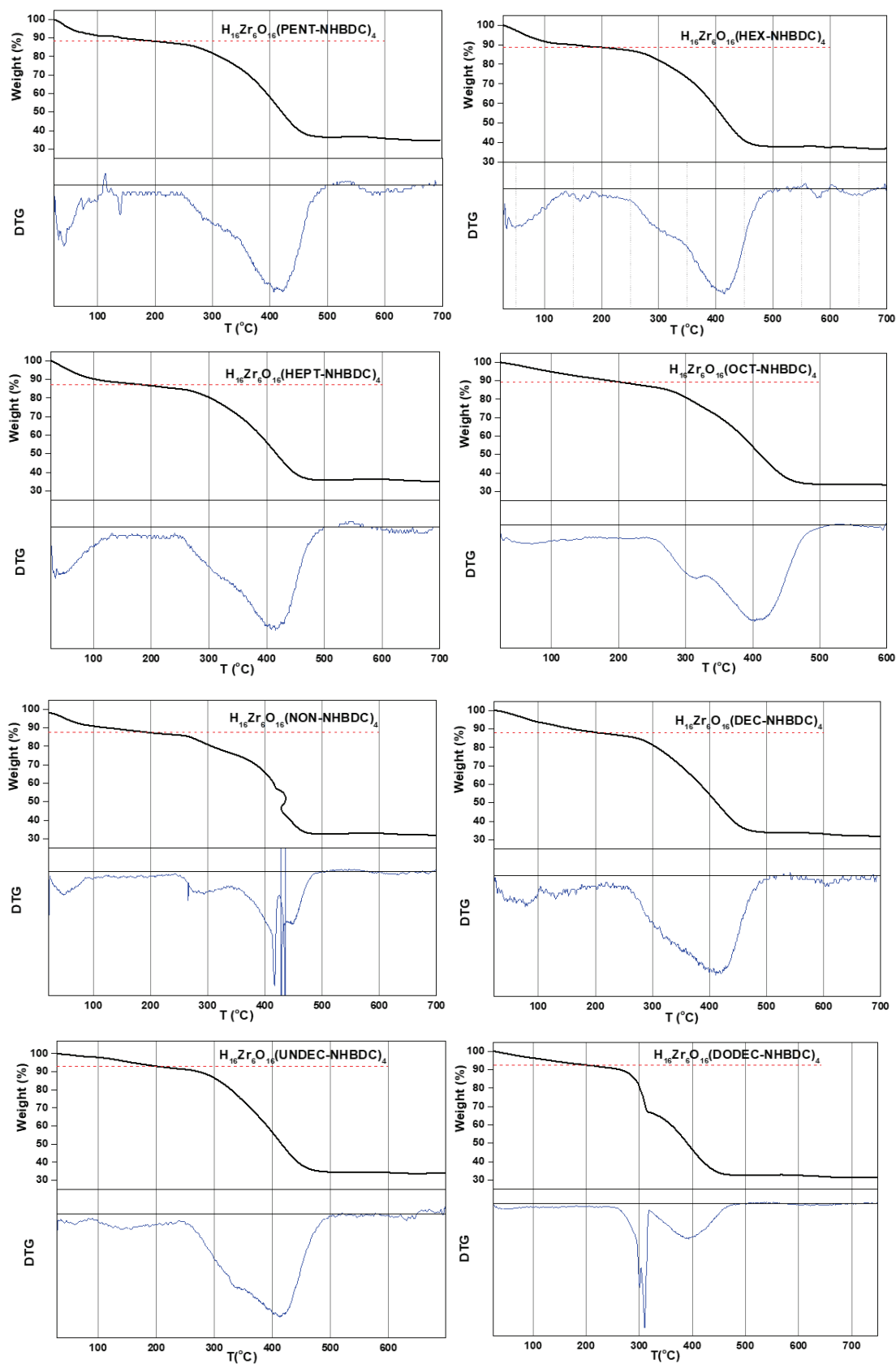
Θερμοσταθμική Ανάλυση

Τα δεδομένα θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA και DTG για τα PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF μετρήθηκαν στον αέρα και παρουσίασαν απώλεια βάρους σε δύο κύρια στάδια: στο πρώτο που τελειώνει στους ~ 200 °C, το οποίο αποδίδεται στην απομάκρυνση των διαλυτών πλέγματος και στο δεύτερο που ολοκληρώνεται στους ~ 800 °C, το οποίο οφείλεται στην απομάκρυνση των οργανικών υποκαταστατών (Σχήμα 3.2.2.15γ). Επομένως, στους ~ 200 °C τα MOFs δεν περιέχουν διαλύτες πλέγματος και στους 800 °C μετασχηματίζονται σε ZrO₂. Για να προσδιορίσουμε τον αριθμό των υποκαταστατών των MOFs συγκρίναμε την πειραματική περιεκτικότητα Zr (%) (υπολογιζόμενο με βάση το ZrO₂) των MOFs (χωρίς διαλύτες) με τις τιμές θεωρητικές τιμές Zr (%) που υπολογίσαμε για τα MOFs με τέσσερις (8-c framework) και με έξι (12-c framework) υποκαταστάτες (Πίνακας 3.2.2.15α). Από την σύγκριση αυτών των δεδομένων είναι σαφές ότι τα MOFs περιέχουν 4 υποκαταστάτες ανά μονάδα MOF.

Πίνακας 3.2.2.15α Πειραματική τιμή Zr(%) των MOFs (χωρίς διαλύτες πλέγματος) σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές Zr(%) των MOFs για 4 και 6 υποκαταστάτες (χωρίς διαλύτες πλέγματος).

MOFs	Πειραματικό Zr(%)	Θεωρητικό Zr(%) για 4 υποκαταστάτες	Θεωρητικό Zr(%) για 6 υποκαταστάτες
PENT-MOF	29.2	29.9	23.5
HEX-MOF	30.8	29.1	22.7
HEPT-MOF	29.8	28.3	21.9
OCT-MOF	27.9	27.4	21.2
NON-MOF	27.1	26.7	20.5
DEC-MOF	26.8	25.9	19.9
UNDEC-MOF	27.1	25.3	19.3
DODEC-MOF	33.7	24.7	18.5

Επιπλέον, από τα δεδομένα θερμοσταθμικής ανάλυσης μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό των διαλυτών πλέγματος. Έτσι και εδώ μέσω σύγκρισης της πειραματικής περιεκτικότητας Zr (%) των MOFs με τις θεωρητικά υπολογισμένες για διαφορετική περιεκτικότητα διαλυτών, καταφέραμε να βρούμε πόσα μόρια DMF και νερού υπάρχουν στα MOFs (Πίνακας 3.2.2.15β).



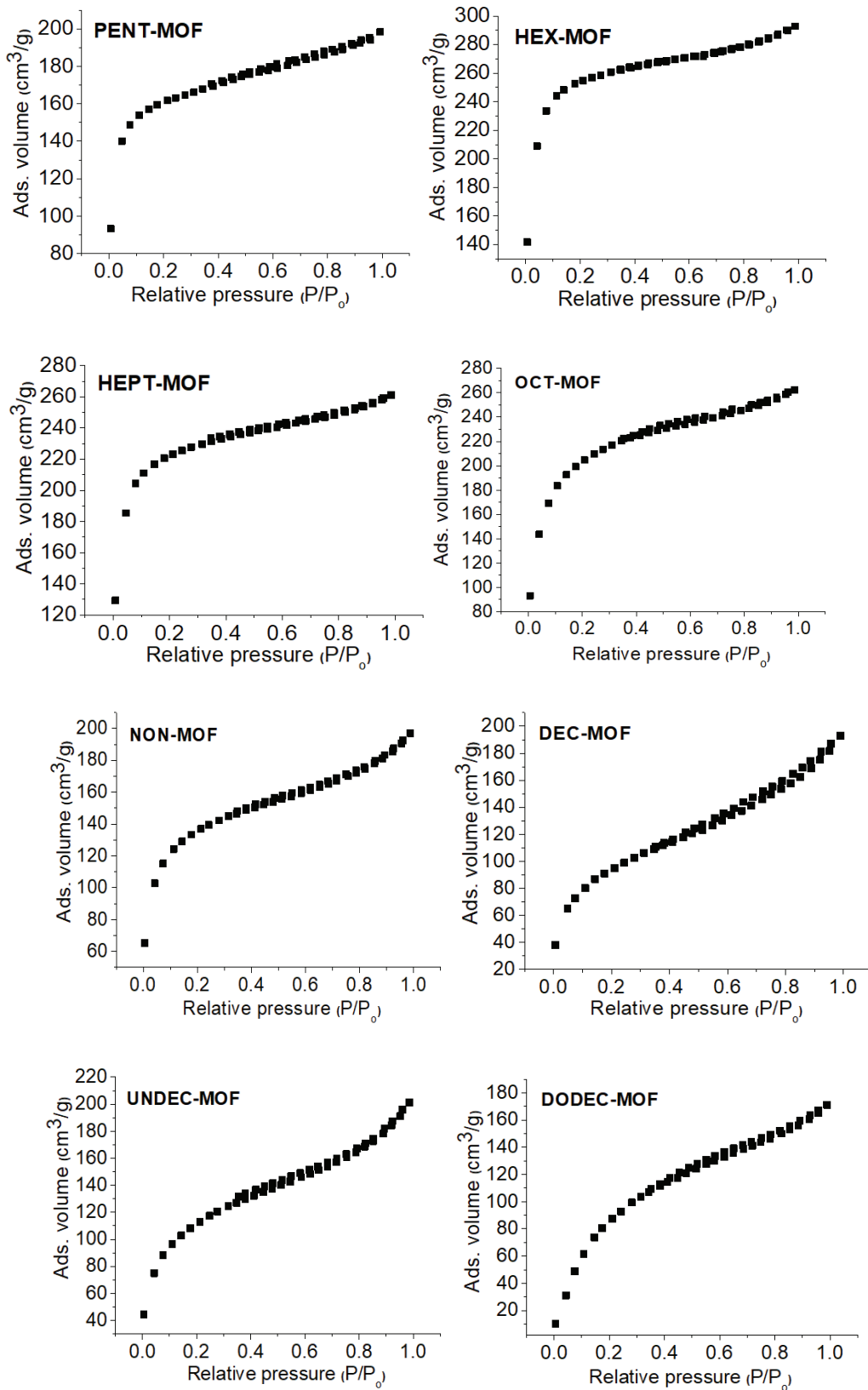
Σχήμα 3.2.2.15γ Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης TG και DTG (1^{ης} παραγώγου) των PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF.

Πίνακας 3.2.2.15β Πειραματική τιμή Zr(%) των MOFs σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές Zr(%) των MOFs με διαφορετικούς διαλύτες πλέγματος. (Οι θεωρητικές τιμές που βρίσκονται πιο κοντά στις πειραματικές είναι *bold*).

MOFs	Πειραματικό Zr(%)	Θεωρητικό Zr(%) για MOF·3DMF·H ₂ O	Θεωρητικό Zr(%) για MOF·4DMF·H ₂ O	Θεωρητικό Zr(%) για MOF·5DMF·H ₂ O
PENT-MOF	26.5	26.5	25.6	24.8
HEX-MOF	25.8	25.8	24.9	24.2
HEPT-MOF	24.5	25.2	24.4	23.6
OCT-MOF	24.5	24.5	23.8	23.0
NON-MOF	23.3	23.9	23.2	22.5
DEC-MOF	22.9	23.4	22.7	22.0
UNDEC-MOF	23.6	22.8	22.1	21.5
DODEC-MOF	22.8	22.3	21.7	21.1

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

Οι μετρήσεις ρόφησης αζώτου έγιναν σε θερμοκρασία 77 K για όλα τα υλικά (PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF) και οι ισόθερμες βρέθηκαν να είναι τύπου I όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2.2.15δ. Οι ειδικές επιφάνειες τους προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Brunauer-Emmet-Teller (BET) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.2.15γ.

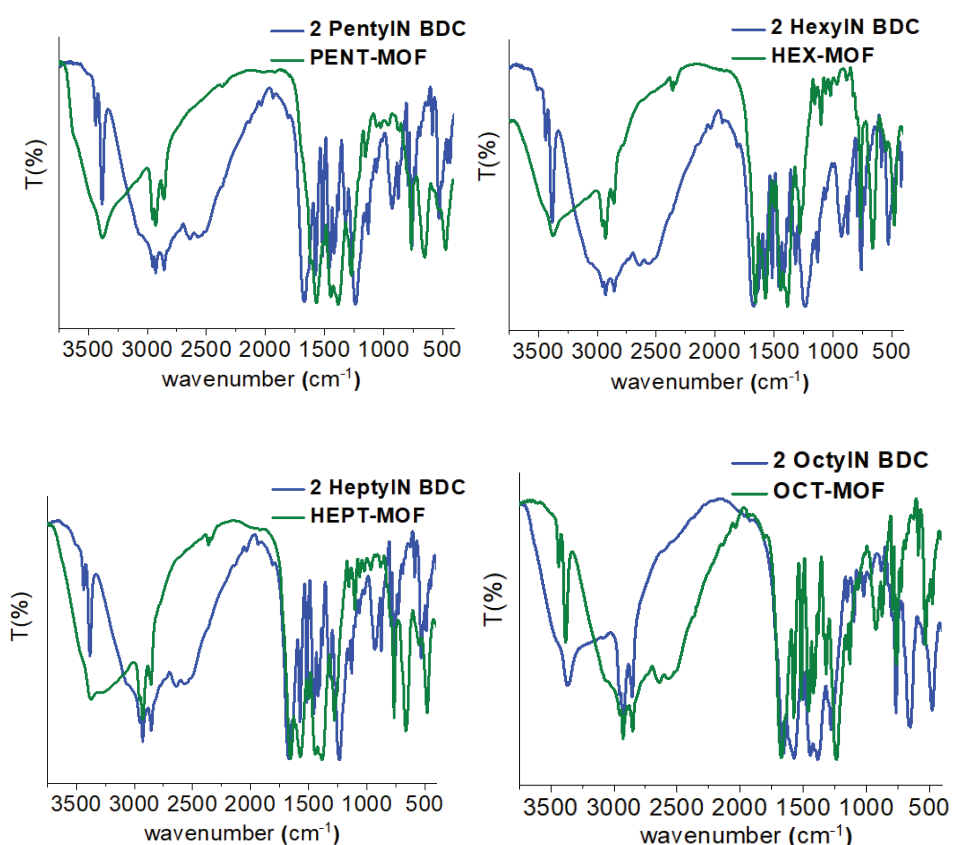


Σχήμα 3.2.2.15δ Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για τα PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF.

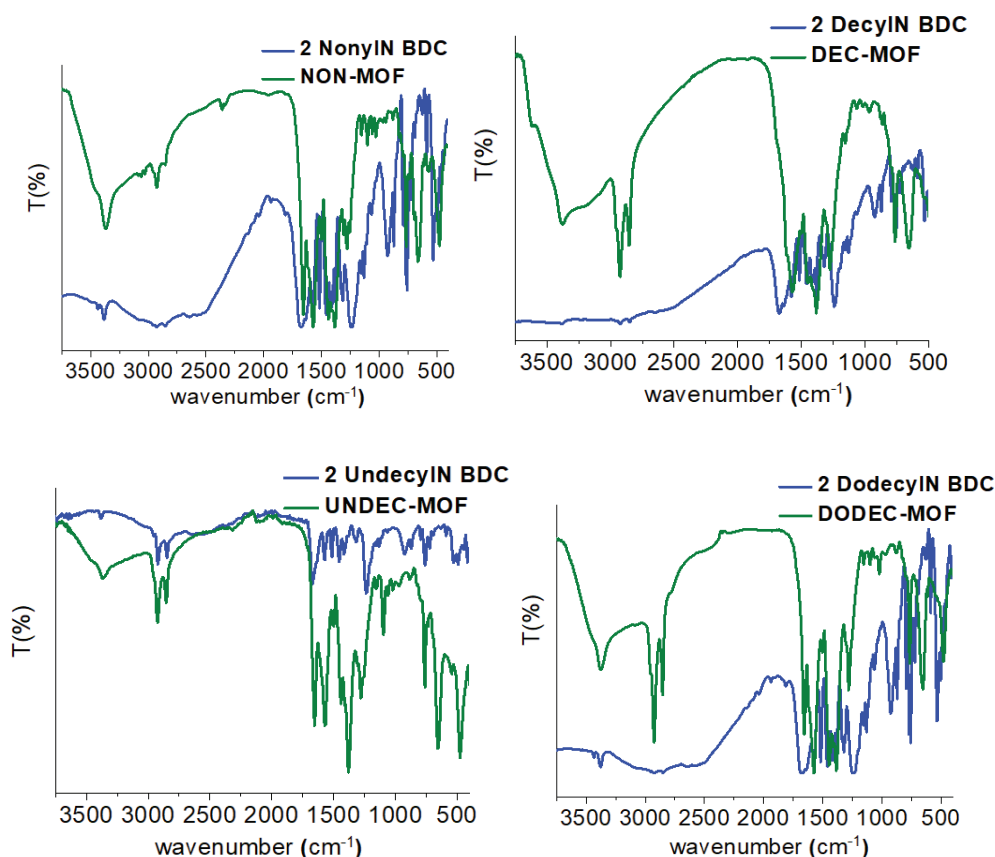
Πίνακας 3.2.2.15γ Δεδομένα ειδικών επιφανειών από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης N_2 για τα μεταλλοργανικά πολυμερή.

Sample	BET (m^2/g)
PENT-MOF	548
HEX-MOF	911
HEPT-MOF	792
OCT-MOF	733
NON-MOF	471
DEC-MOF	345
UNDEC-MOF	406
DODEC-MOF	394

Φασματοσκοπία Υπερύθρου



Σχήμα 3.2.2.15ε Φάσματα Υπερύθρου MOFs: PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF και OCT-MOF σε σύγκριση με τους αντίστοιχους υποκαταστάτες τους.



Σχήμα 3.2.2.15 στ Φάσματα Υπερύθρου MOFs: NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF σε σύγκριση με τους αντίστοιχους υποκαταστάτες τους.

Από τα φάσματα υπερύθρου των PENT-MOF, HEX-MOF, HEPT-MOF, OCT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF, UNDEC-MOF και DODEC-MOF σε σύγκριση με τους αντίστοιχους υποκαταστάτες, που παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 3.2.2.15ε), παρατηρούμε πως οι χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων υπερύθρου των ελεύθερων (μη ενταγμένων) υποκαταστατών υπάρχουν και στα φάσματα υπερύθρου των αντίστοιχων υλικών. Γεγονός που επιβεβαιώνει ότι έχει πραγματοποιηθεί η ένταξη των συγκεκριμένων υποκαταστατών.

Τα φάσματα υπερύθρου των υποκαταστατών παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 2959, 2928 και 2860 cm^{-1} που οφείλονται σε δόνηση τάσης C-H. Επιπλέον η κορυφή στα 1700 cm^{-1} η οποία παρατηρείται στα φάσματα υπερύθρου των υποκαταστατών και οφείλεται στην COOH δεν παρατηρείται στα φάσματα υπερύθρου των MOFs λόγω της αποπρωτονίωσης των καρβοξυλομάδων.

Μετρήσεις Διαβρεξιμότητας Επιφανειών

Η δημιουργία μεταλλοργανικών πολυμερών με πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες με αλκυλάμινο ομάδες μακρίας αλυσίδας είχε ως αποτέλεσμα μεταλλοργανικά πολυμερή με ισχυρά υδρόφοβο χαρακτήρα. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφέρουμε ότι ως υδρόφοβα υλικά ορίζονται αυτά των οποίων οι γωνίες επαφής των επιφανειών τους με το νερό είναι $> 90^\circ$ και ως υπερυδρόφοβα αυτά με γωνίες $>150^\circ$. Επιπλέον, στα υπερυδρόφοβα υλικά συνήθως παρατηρείται ότι οι γωνίες διολίσθησης του νερού είναι μικρότερες από 10° και ότι το νερό είτε δεν προσκολλάται, είτε προσκολλάται πολύ ασθενώς στην επιφάνεια τους. Γνωρίζουμε πως τα υδρόφοβα υλικά παρουσιάζουν μια σειρά από σημαντικές εφαρμογές όπως αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις για μεταλλικές επιφάνειες, αδιάβροχα υφάσματα, αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες, ρόφηση υδρογονανθράκων από το νερό κλπ. Ως τώρα έχει αναπτυχθεί μία μεγάλη ποικιλία υδρόφοβων/υπερυδρόφοβων υλικών που περιλαμβάνει οργανικά πολυμερή με υδρόφοβες ομάδες, τροποποιημένα ανόργανα υλικά, νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων κλπ. Ωστόσο, τα πορώδη μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal Organic Frameworks, MOFs) αποτελούν μια καινούργια κατηγορία νανοϋλικών με σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές, οι οποίες σε μεγάλο βαθμό οφείλονται στο συνδυασμό του υψηλού πορώδους (ειδικές επιφάνειες μέχρι και $7000 \text{ m}^2/\text{g}$) και της ποικιλίας δομικών τύπων και λειτουργικών ομάδων που είναι δυνατό να φέρουν.

Η ανάπτυξη υδρόφοβων-υπερυδρόφοβων MOFs παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον δεδομένου ότι τέτοια υλικά θα μπορούσαν, λόγω του σημαντικού πορώδους τους και των δομικών τους χαρακτηριστικών, να έχουν σημαντικές εφαρμογές, εκτός από τις συνηθισμένες των υδρόφοβων/υπερυδρόφοβων υλικών, στην απομάκρυνση ιχθών λιπόφιλων ρύπων από το νερό ή τον αέρα, στην εκλεκτική προσρόφηση/αποθήκευση διαφόρων αερίων (CO_2 , CH_4) παρουσία υγρασίας καθώς και στην εκλεκτική ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό (π.χ. μέσω φωταύγειας) υδρόφοβων μορίων. Ωστόσο, ο αριθμός των υδρόφοβων-υπερυδρόφοβων MOFs που έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία είναι σχετικά μικρός και αυτά τα οποία έχουν αναφερθεί κατά κύριο λόγο βασίζονται σε περιβαλλοντικά μη αποδεκτά φθοριωμένα οργανικά παράγωγα ή σε επιφανειοδραστικά μόρια υψηλού κόστους.

Πίνακας 3.2.2.15δ Δεδομένα από τις μετρήσεις διαβρεξιμότητας για τα μεταλλοργανικά πολυμερή.

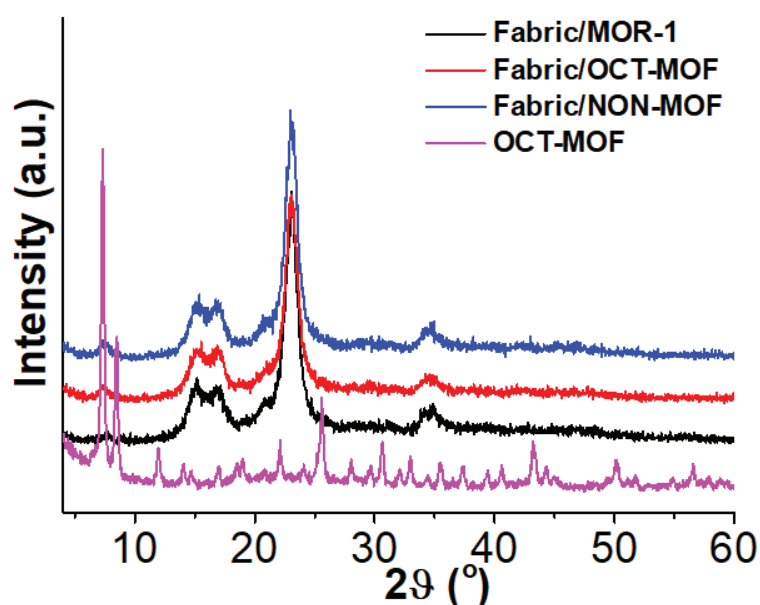
Μεταλλοργανικά Πολυμερή	Προϊούσα (°)	Οπισθοχωρούσα (°)
ET-MOF	30	5
PROP-MOF	58	15
SBUT-MOF	34	<10
BUT-MOF	22	<10
PENT-MOF	63	5
HEX-MOF	93	5
HEX-MOF (σε σκόνη)	131	10
HEPT-MOF	133	20
OCT-MOF	153	35
NON-MOF	130	35
DEC-MOF	137	5
UNDEC-MOF	170	115
DODEC-MOF	143	52

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής μελετήσαμε την υδροφοβικότητα των υλικών που απομονώθηκαν με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες με την διαδικασία της διαβρεξιμότητας επιφανειών. Από τις μετρήσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.2.15δ, παρατηρήσαμε ότι τα υλικά HEX-MOF, HEPT-MOF, NON-MOF, DEC-MOF και DODEC-MOF είναι υδρόφοβα με γωνίες επαφής 131°, 133°, 130°, 137° και 143°, αντίστοιχα. Ενώ τα OCT-MOF και UNDEC-MOF είναι υπερυδρόφοβα με γωνίες επαφής 153° και 170°, αντίστοιχα. Όσον αφορά το HEX-MOF η γωνία επαφής που μετρήσαμε αρχικά, με επίστρωση της επιφάνειας γυαλιού με αιώρημα του HEX-MOF σε τετραϋδοφουράνιο (THF) δηλαδή με τον τρόπο που μετρήσαμε όλα τα υλικά, έδειξε γωνία επαφής 93° ενώ η μέτρηση του ως στερεό έδειξε γωνία επαφής 131°, το οποίο ίσως οφείλεται στον διαλύτη και στον τρόπο επικάλυψης της επιφάνειας του συγκεκριμένου δείγματος. Παρατηρήσαμε λοιπόν από αυτήν την μελέτη, ότι τα υλικά με αλκυλάμινο ομάδα C_nH_{2n+1} ($n < 6$) δεν παρουσιάζουν υδρόφοβο χαρακτήρα.

3.2.3 Ύφασμα/PDA/MOFs

Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη

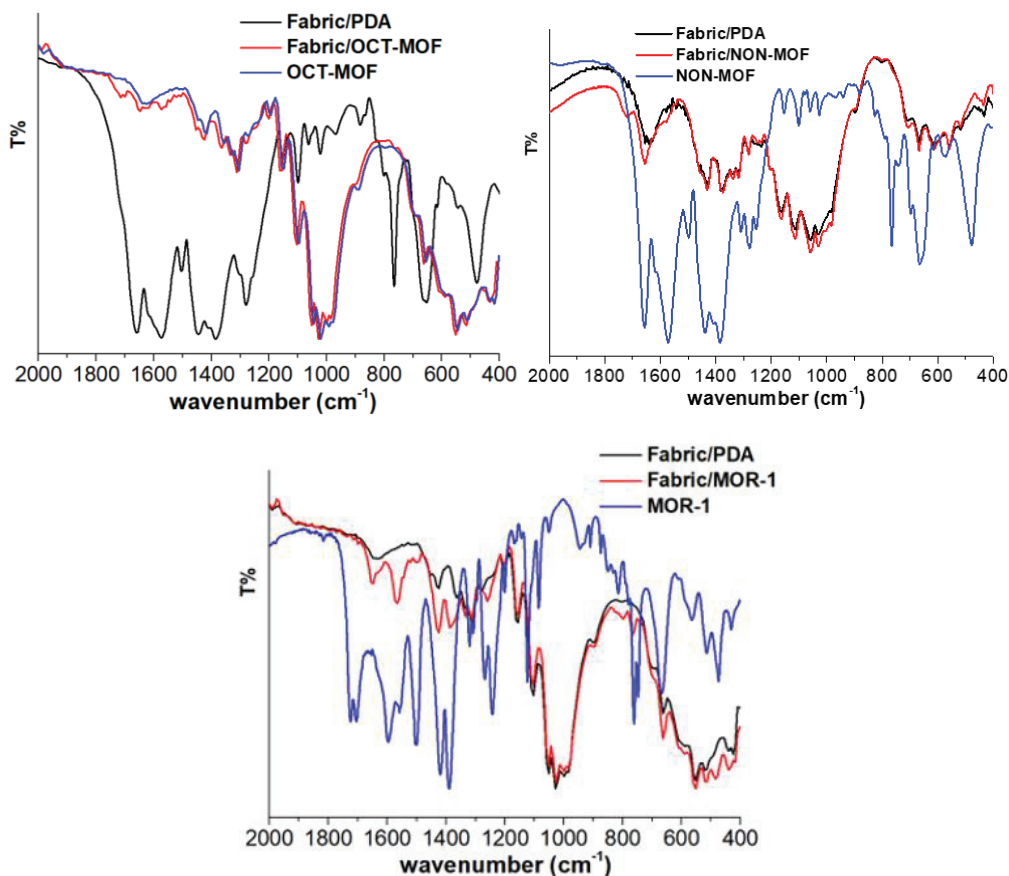
Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (PXRD) πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των υφασμάτων ύφασμα/PDA/OCT-MOF, ύφασμα/PDA/NON-MOF και ύφασμα/PDA/MOR-1 (Σχήμα 3.2.3.1). Όπως μπορούμε να δούμε από τα διαγράμματα τα ύφασμα/PDA/OCT-MOF, ύφασμα/PDA/NON-MOF και ύφασμα/PDA/MOR-1 παρουσιάζουν κάποιες χαρακτηριστικές περιθλάσεις των υλικών με τα οποία έχουν τροποποιηθεί τα υφάσματα.



Σχήμα 3.2.3.1 Τα διαγράμματα PXRD των ύφασμα/PDA/OCT-MOF, OCT-MOF, ύφασμα/PDA/NON-MOF και ύφασμα/PDA/MOR-1.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Από τα φάσματα υπερύθρου των ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF σε σύγκριση με το ύφασμα/PDA (Σχήμα 3.2.3.2.), παρατηρούμε πως τα φάσματα υπερύθρου των τροποποιημένων υφασμάτων παρουσιάζουν επιπλέον κορυφές οι οποίες δεν υπάρχουν στο φάσμα του υφάσματος/PDA. Οι επιπλέον κορυφές που εμφανίζονται στα τροποποιημένα υφάσματα αποδίδονται στις χαρακτηριστικές κορυφές των μεταλλοργανικών πολυμερών με τα οποία έχουν τροποποιηθεί τα υφάσματα/PDA (είναι κορυφές που υπάρχουν και στα φάσματα υπερύθρου των αντίστοιχων υλικών).



Σχήμα 3.2.3.2 Φάσματα Υπερύθρου των ύφασμα/PDA/OCT-MOF, ύφασμα/PDA/NON-MOF και ύφασμα/PDA/MOR-1 σε σύγκριση με του υφάσματος/PDA και των αντίστοιχων MOFs.

Μετρήσεις Διαβρεξιμότητας Επιφανειών

Μετά την ενσωμάτωση των μεταλλοργανικών πολυμερών στο ύφασμα/PDA θα έπρεπε να μελετήσουμε την επιφάνεια αυτών των υλικών για το εάν και πόσο διαβρέχονται από το νερό. Αρχικά αυτό μπορούσαμε να το παρατηρήσουμε οπτικά και μόνο όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2.3.3. Το ύφασμα/PDA πριν την ενσωμάτωση του MOF διαβρέχεται με το που έρθει σε επαφή με το νερό (ταχύτατα) ενώ το ύφασμα/PDA/MOF δεν διαβρέχεται καθόλου. Αυτός ήταν και ένας πρώτος έλεγχος για να καταλάβουμε εάν η επικάλυψη μέσω σύνθεσης έγινε με επιτυχία.



Σχήμα 3.2.3.3 Σύγκριση ύφασμα/PDA με ύφασμα/PDA/MOF ως προς την υδροφοβικότητα τους.

Στην συνέχεια προχωρήσαμε στις μετρήσεις διαβρεξιμότητας των υφασμάτων/PDA/MOFs για να επιβεβαιώσουμε εάν η επικάλυψη του υδρόφιλου υφάσματος έγινε όντως με επιτυχία αλλά και ποια από αυτά είναι υδρόφιλα, υδρόφοβα ή υπερυδρόφοβα. Τα αποτελέσματα για τα τροποποιημένα υφάσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.2.3. Στο σημείο αυτό είναι πολύ σημαντικό να τονίσουμε πως το ύφασμα από υδρόφιλο μετατρέπεται σε υδρόφοβο και σε ορισμένες περιπτώσεις σε υπερυδρόφοβο ανάλογα με τις ιδιότητες του μεταλλοργανικού το οποίο ενσωματώνεται πάνω στο ύφασμα. Παρατηρούμε ότι το ύφασμα/PENT-MOF είναι υδρόφιλο όπως και το αρχικό υλικό πριν την επικάλυψη, το ίδιο και το Ύφασμα/MOR-1. Τα ύφασμα/HEX-MOF, ύφασμα/NON-MOF και ύφασμα/DODEC-MOF είναι υπερυδρόφοβα ενώ τα υπόλοιπα είναι υδρόφοβα.

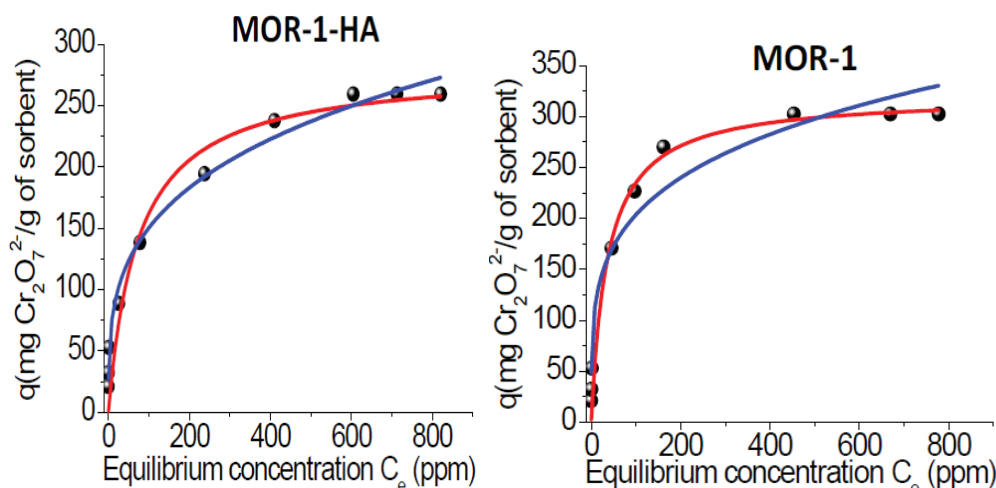
Πίνακας 3.2.2.3 Δεδομένα από τις μετρήσεις διαβρεξιμότητας για τα τροποποιημένα υφάσματα με μεταλλοργανικά πολυμερή.

Υφάσματα	Προϊούσα (°)	Οπισθοχωρούσα (°)
Ύφασμα	25	n/a
Ύφασμα/MOR-1	<10	n/a
Ύφασμα/PENT-MOF	0	0
Ύφασμα/HEX-MOF	165	115
Ύφασμα/HEPT-MOF	140	105
Ύφασμα/OCT-MOF	128	30
Ύφασμα/NON-MOF	152	50
Ύφασμα/DEC-MOF	134	118
Ύφασμα/UNDEC-MOF	135	115
Ύφασμα/DODEC-MOF	152	30

Στόχος της τροποποίησης των υφασμάτων με τα υδρόφοβα υλικά ήταν η πρακτική εφαρμογή για απομάκρυνση λιπόφιλων ουσιών από το νερό (όπως θα δούμε παρακάτω). Τα συγκεκριμένα υλικά που ενσωματώνονται στα υφάσματα είναι πορώδη και κατά συνέπεια μπορούν να απομακρύνουν λιπόφιλες ουσίες που βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση (π.χ. ≤ 10 mg/L) στο νερό (δεδομένου ότι τα μη πορώδη υλικά έχουν δυνατότητα μόνο επιφανειακής ρόφησης ουσιών).

3.3 Μελέτες Ιοντοανταλλαγής με πειράματα διαλείποντος έργου και Μελέτες Ιοντοανταλλαγής σε στήλη

3.3.1.1 Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης Cr(VI) για MOR-1 και MOR-1-HA



Σχήμα 3.3.1.1 Τα δεδομένα ρόφησης Cr(VI) (σε pH~3) για το MOR-1-HA και το MOR-1 αντίστοιχα. Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir, ενώ η μπλε η προσομοίωση τους με το μοντέλο Freundlich.

Ο προσδιορισμός της ισόθερμης ρόφησης Cr(VI) έγινε μέσω πειραμάτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr₂O₇²⁻ (21.6, 32.4, 53.9, 144.5, 215.6, 323.9, 431.9, 539.9, 647.9, 863.9, 971.9 και 1079.9 ppm) σε pH~3, προκειμένου να προσομοιάσουμε τις όξινες συνθήκες στις οποίες βρίσκονται τα βιομηχανικά λύματα που φέρουν Cr(VI). Η κύρια μορφή του Cr(VI) είναι Cr₂O₇²⁻ και HCrO₄⁻ σε αραιά όξινα διαλύματα εξασθενούς χρωμίου. Τα δεδομένα προσομοιάζονται με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich (Σχήμα 3.3.1.1):

$$(a) \text{ Langmuir} \quad q = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (3.22)$$

$$(b) \text{ Freundlich} \quad q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.23),$$

όπου q (mg/g) = ποσότητα του ιόντος που έχει ροφηθεί, C_e = συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα (ppm), q_m (mg/g) = μέγιστη ποσότητα του ιόντος που έχει ροφηθεί, b (L/mg) = η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια της ρόφησης, K_F ((m³/kg)^{1/n}) = η σταθερά που εκφράζει την ροφητική ικανότητα του υλικού και $1/n$ = η σταθερά προσρόφησης Freundlich.

Οι βασικές παραδοχές του μοντέλου Langmuir είναι ότι (Α) η μέγιστη ρόφηση αντιστοιχεί σε μια κορεσμένη μονοστιβάδα του ιόντος, (Β) όλες οι θέσεις στην επιφάνεια του ροφητικού υλικού είναι ισοδύναμες και η ενέργεια της ρόφησης είναι σταθερή σε όλες της θέσεις της επιφάνειας (δηλαδή η επιφάνεια είναι ομοιογενής) και (Γ) τα ιόντα εισέρχονται σε συγκεκριμένες θέσεις και δε μετακινούνται.

Μία βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε από τον Freundlich, με βασική αρχή ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μία σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι ροφημένες σε μία επιφάνεια που αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που ροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισοθερμών Langmuir, το καθένα με την δική του θερμότητα ρόφησης. Ωστόσο το μεγαλύτερο μειονέκτημα της είναι το γεγονός ότι δεν προβλέπει το μέγιστο ρόφησης.

Η προσομοίωση των ισοθερμικών δεδομένων με την εξίσωση Langmuir μας έδωσε μέγιστη ικανότητα ρόφησης για το MOR-1-HA 280 ± 19 mg Cr₂O₇²⁻ / g υλικού, που αντιστοιχεί σε 286.0 ± 19.4 mg Cr₂O₇²⁻/g MOR-1, θεωρώντας ότι το σύνθετο υλικό περιέχει ~ 97.9 % MOR-1. Αυτή η ικανότητα ρόφησης έρχεται σε συμφωνία με την ρόφηση 3.1 ± 0.2 moles Cr₂O₇²⁻ ανά mol του MOR-1-HA ([Zr₆O₄(OH)₄(NH₃⁺-BDC)₆]Cl₆ × 19H₂O), το οποίο είναι κοντά με την μέγιστη ικανότητα ρόφησης (3 moles ανά mol). Επίσης, έγινε η προσομοίωση των ισοθερμικών δεδομένων και με την εξίσωση Freundlich (Σχήμα 3.3.1α). Οι τιμές που λήφθηκαν από τις προσομοιώσεις φαίνονται στον Πίνακα 3.3.1.

Πίνακας 3.3.1 Τα δεδομένα των μοντέλων προσομοίωσης για τα δύο υλικά MOR-1-HA και MOR-1.

Compound	Langmuir			Freundlich		
	q_e (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
MOR-1-HA	280±19	0.014±0.005	0.94	40.6±4.2	3.5±0.2	0.99
MOR-1	321±16	0.027±0.008	0.97	68.7±12.5	4.2±0.6	0.95

Η υψηλή ικανότητα του MOR-1-HA να ροφά διχρωμικά ανιόντα μπορεί να εκφραστεί επίσης με το συντελεστή κατανομής K_d ο οποίος δίνεται από τη εξίσωση:

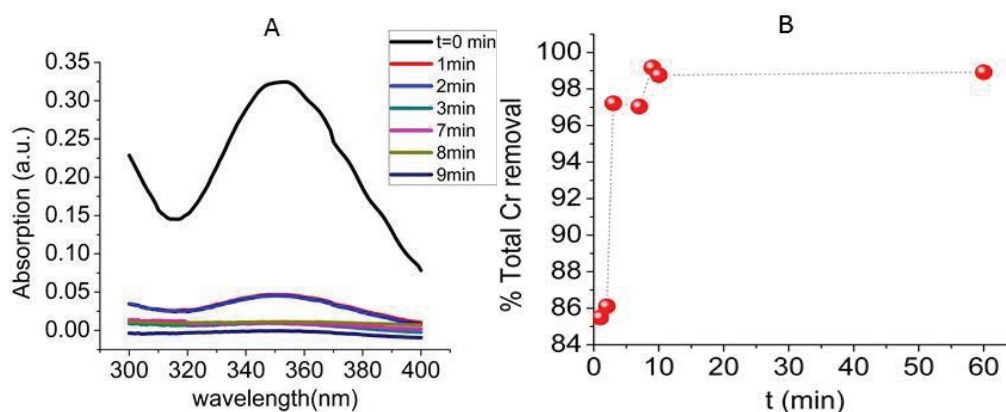
$$K_d = \frac{V \cdot [(C_0 - C_f) / C_f]}{m} \quad (3.24),$$

όπου C_0 και C_f είναι η αρχική και η τελική συγκέντρωση $Cr_2O_7^{2-}$ (ppm) αντίστοιχα, V_0 όγκος (mL) των διαλυμάτων και m είναι η μάζα του ροφητικού υλικού (g). Οι τιμές για το K_d ίσες ή μεγαλύτερες από 10^4 mL/g θεωρούνται πολύ καλές. Στην πράξη, $K_d \geq 10^4$ mL/g για μια συγκέντρωση ιόντος σημαίνει ότι 1 g του υλικού μπορεί να καθαρίσει ≥ 10 lt δ/τος με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση ιόντος. Οι μέγιστες τιμές για το K_d για $Cr_2O_7^{2-}$ του MOR-1-HA, που υπολογίστηκαν από τα δεδομένα της ισόθερμης ρόφησης, βρέθηκαν $4.5 \cdot 10^4 - 1.2 \cdot 10^5$ mL/g, δείχνοντας τη εξαιρετική ικανότητα του υλικού να ροφά διχρωμικά ανιόντα. Το υλικό μπορεί επίσης να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί για ρόφηση Cr(VI), όπως θα δούμε παρακάτω.

Για τις μελέτες ανταλλαγής ιόντων επικεντρωθήκαμε κυρίως στην ρόφηση του σύνθετου υλικού MOR-1-HA και όχι του αρχικού MOR-1, για τον λόγο ότι μόνο η σύνθετη μορφή του είναι κατάλληλη για ανταλλαγή ιόντων σε στήλη. Ωστόσο, για τη σύγκριση της ικανότητας ρόφησης αυτών των δύο υλικών βρήκαμε την μέγιστη ικανότητα ρόφησης του MOR-1 ίση με 321 ± 16 mg $Cr_2O_7^{2-}$ /g του υλικού. Αυτή είναι ελαφρώς υψηλότερη από αυτή που βρήκαμε για το σύνθετο υλικό.

3.3.1.2 Κινητική μελέτη ρόφησης Cr(VI) για το MOR-1-HA

Μελετήθηκε επίσης η κινητική της ανταλλαγής $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ του σύνθετου υλικού MOR-1-HA. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ρόφηση του $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ από το σύνθετο υλικό ήταν εντυπωσιακά γρήγορη, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις UV-Vis (Σχήμα 3.3.1.2). Μέσα σε ένα λεπτό επαφής του σύνθετου υλικού με το διάλυμα απομακρύνθηκε ~ 85.5% της αρχικής συγκέντρωσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($C_0=21.2$ ppm, $\text{pH}\sim 3$). Μετά από τρία λεπτά επαφής υλικού/διαλύματος η απομάκρυνση των ιόντων $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ήταν ~ 97.2% ενώ η ιοντοανταλλαγή έφθασε σε ισορροπία στα εννέα λεπτά φθάνοντας την μέγιστη τιμή ~ 99 % (δεν παρατηρείται επιπλέον ρόφηση μετά τα 9 λεπτά).



Σχήμα 3.3.1.2 A) Επιλεγμένα δεδομένα UV-Vis από τα πειράματα κινητικής (αρχική συγκέντρωση διχρωμικών = 21.2 ppm, $\text{pH}\sim 3$). B) Η απομάκρυνση του ολικού Cr % για το MOR-1-HA έναντι του χρόνου (min). (Το ολικό χρώμιο των διαλυμάτων προσδιορίστηκε με ICP-MS.)

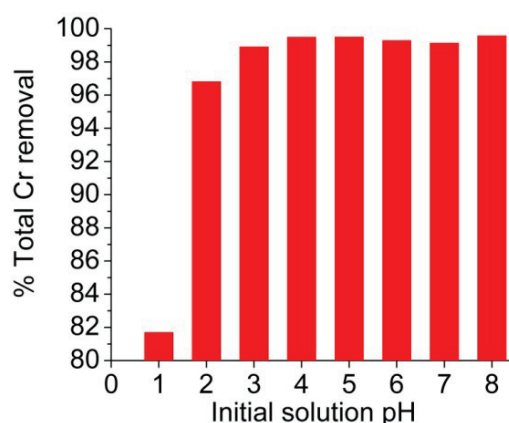
Τα κινητικά δεδομένα προσομοιάζονται με την εξίσωση πρώτης τάξεως Lagergen (Σχήμα 3.3.1.2):

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_L t)] \quad (3.25),$$

όπου q_e είναι η ποσότητα (mg/g) του ιόντος που ροφάται σε ισορροπία σε χρόνο t (min) και K_L είναι η σταθερά πρώτης τάξεως Lagergen. Η προσομοίωση έδωσε $q_e = 20.6 \pm 0.4$ mg/g, $K_L = 1.9 \pm 0.3$ min^{-1} , $R^2 = 0.90$). Αυτή η εξαιρετικά γρήγορη κινητική ρόφησης είναι σαφές, ότι δεν οφείλεται μόνο στην πορώδη δομή του MOR-1-HA η οποία διευκολύνει τη διάχυση ιόντων μέσα στους πόρους αλλά και στην παρουσία των πρωτονιωμένων λειτουργικών αμινομάδων, οι οποίες αλληλεπιδρούν ισχυρά με το Cr(VI).

3.3.1.3 Μελέτη ιοντοανταλλαγής Cr(VI) σε μεταβλητό pH για το MOR-1-HA

Παρά το ότι οι μελέτες ανταλλαγής ιόντων Cr(VI) για το MOR-1-HA διεξήχθησαν κυρίως σε pH~3 με σκοπό να αξιολογηθεί η ικανότητα του ροφητικού να λειτουργεί υπό όξινες συνθήκες που συνήθως υπάρχουν στα βιομηχανικά απόβλητα, πραγματοποιήσαμε μελέτες για την ανταλλαγή ιόντων Cr(VI) σε ένα σχετικά ευρύ φάσμα pH(1-8). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σύνθετο υλικό είναι ικανό να ροφά Cr(VI) από πολύ όξινα έως αλκαλικά διαλύματα pH(1-8) (Σχήμα 3.3.1.3)

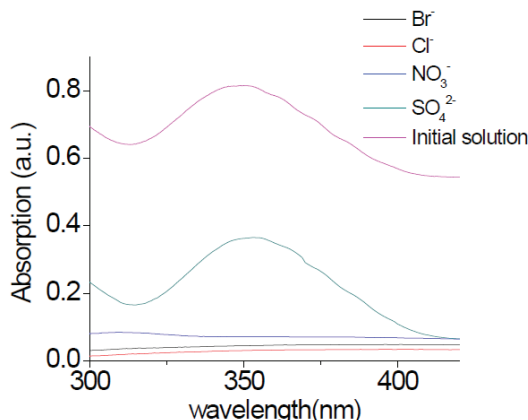


Σχήμα 3.3.1.3 Η απομάκρυνση ολικού Cr(VI)% (προσδιορίζεται με ICP-MS) για το MOR-1-HA σε σχέση με το pH. Για pH \geq 9 παρατηρήθηκε διάλυση του υλικού.

Συγκεκριμένα, παρουσιάζει 97-99.6 % ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) σε pH~ 2-8 (με συνολική συγκέντρωση χρωμίου 10.2 ppm), ενώ διατηρεί υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης (~82 %) ακόμα και σε pH ~ 1.

3.3.1.4 Μελέτη Εκλεκτικότητας Cr(VI) για το MOR-1-HA

Τα λύματα Cr(VI) μπορεί να περιέχουν μια ποικιλία από ανταγωνιστικά ιόντα όπως Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻, SO₄²⁻ σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις. Έτσι μελετήθηκε η ιοντοανταλλαγή διχρωμικών σε μίγματα Cr₂O₇²⁻/ Cl⁻, Cr₂O₇²⁻/ NO₃⁻, Cr₂O₇²⁻/ Br⁻ και Cr₂O₇²⁻/ SO₄²⁻ προκειμένου να διαπιστωθεί η εκλεκτικότητα του MOR-1-HA για Cr₂O₇²⁻.



Σχήμα 3.3.1.4 Τα δεδομένα από φασματοσκοπία UV-Vis από τα πειράματα ιοντοανταλλαγής $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (0.25 mM, pH ~3) με περίσσεια ανταγωνιστικών ιόντων (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} συγκέντρωσης 2.5 mM το κάθε ένα). (Τα διχρωμικά ανιόντα τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν με UV-Vis προσδιορίστηκαν με ICP-MS)

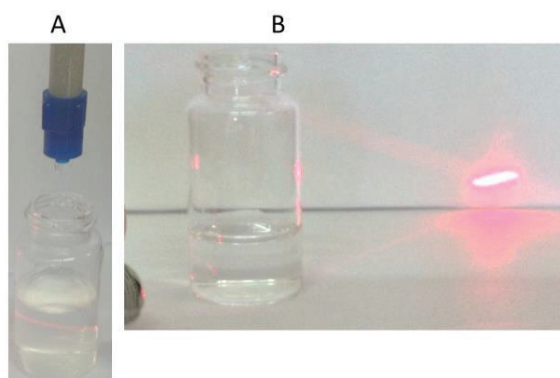
Παρατηρήσαμε ότι τα ανταγωνιστικά ιόντα δεν επηρεάζουν την ικανότητα ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (αρχική συγκέντρωση 0.25 mM, σε pH ~3) του MOR-1-HA (Σχήμα 3.3.1.4). Οι ικανότητες απομάκρυνσης παρέμειναν αρκετά υψηλές ~ 98-99 %, όπως και ο συντελεστής κατανομής $K_d^{\text{Cr}_2\text{O}_7}$ (~1.0-2.2 $\times 10^5$ mL/g) ακόμα και παρουσία μεγάλης περίσσειας των ανταγωνιστικών ιόντων (Cl^- , NO_3^- , Br^- συγκεντρώσεων 2.5 mM). Ωστόσο, το ανιόν των SO_4^{2-} , ως δισθενές αναμένεται να είναι ισχυρότερος ανταγωνιστής των διχρωμικών ανιόντων παρόλα αυτά η ικανότητα απομάκρυνσης διχρωμικών είναι ~ 55 % ακόμα και παρουσία δεκαπλάσιας περίσσειας (SO_4^{2-} συγκέντρωσης 2.5 mM).

3.1.1.5 Προετοιμασία Ιοντοανταλλακτικής Στήλης MOR-HA/Άμμου

Το επόμενο βήμα της έρευνάς μας, ήταν η μελέτη των ιδιοτήτων ιοντοανταλλαγής των υλικών μας σε στήλη. Η στατική φάση που χρησιμοποιήθηκε στις στήλες ήταν ένα μίγμα του ροφητικού υλικού μας και πυριτικής άμμου, ενός φθηνού και αδρανούς υλικού που χρησιμοποιείται συνήθως σε στήλες. Η χρήση αυτού του μίγματος αντί καθαρού ροφητικού υλικού έχει αρκετά πλεονεκτήματα. Αρχικά μας εξασφάλισε συνεχή ροή του ύδατος διαμέσου της στήλης, δεδομένου ότι α) τα σωματίδια του ροφητή ακινητοποιούνται και διαχωρίζονται με την άμμο, β) η πίεση που ασκείται από το νερό στο υλικό μειώνεται επειδή ροφάται από την άμμο, διατηρώντας έτσι τα σωματίδια του ροφητή ανέπαφα όπως επίσης γ) η ανάμειξη του με ένα υλικό χαμηλού κόστους (όπως η άμμος) είναι οικονομικά ελκυστική. Οι στήλες που περιέχουν αναλογία μάζας ροφητικού προς άμμο 1:100 αποδείχθηκαν ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την

ρόφηση και έδειξαν επίσης μία σταθερή και σχετικά γρήγορη ροή νερού. Αξιοσημείωτο είναι ότι στήλες με στατική φάση που περιέχει μόνο μία μικρή ποσότητα ροφητικού υλικού (~ 1% κατά βάρος) και το κύριο συστατικό (~ 99% κατά βάρος) είναι η άμμος, είναι αποτελεσματικές για την απομάκρυνση ρύπων από διάφορους τύπους υδατικών διαλυμάτων.

Πριν γίνει πιο λεπτομερής έρευνα ιοντοανταλλαγής σε στήλες, ελέγξαμε τόσο την ικανότητα του ροφητικού υλικού να παραμένει σταθερό στη στατική φάση της στήλης όσο και τον ρυθμό ροής της, ο οποίος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Η σύγκριση έγινε μεταξύ δύο στηλών, μία με MOR-1/άμμο με το αρχικό μεταλλοργανικό πολυμερές χωρίς να έχει υποστεί καμία επεξεργασία και με άλλη μία με MOR-1-HA/άμμο με το αντίστοιχο μεταλλοργανικό πολυμερές αλλά στη σύνθετη του μορφή με αλγινικό οξύ (αναλογία ροφητικού με άμμου 1:100). Από τις μελέτες SEM, που παρουσιάστηκαν παραπάνω, είδαμε ότι τα σωματίδια του MOR-1 είναι πορώδη και σπογγώδη, επομένως αναμέναμε να διασκορπιστούν εύκολα στο νερό. Πράγματι, το MOR-1 (ακόμη και αναμειγμένο με ένα αδρανές υλικό όπως η άμμος) βαθμιαία απομακρύνεται από τη στήλη, αφού σχηματίζει ένα λεπτό υδατικό εναιώρημα (Σχήμα 3.1.1.5).



Σχήμα 3.3.1.5 A) Η στήλη MOR-1/άμμου εκπλένεται με απιονισμένο νερό. Ως αποτέλεσμα, το MOR-1 περνάει από τη στήλη, αφού σχηματίζει λεπτό εναιώρημα όπως επιβεβαιώνεται από την δοκιμή με λείζερ (φαινόμενο Tyndall). B) Το κλάσμα που συλλέγεται μετά από έκπλυση της στήλης MOR-1-HA/άμμου με απιονισμένο νερό είναι ένα διαυγές διάλυμα (όπως αποδεικνύεται από το τεστ με το λείζερ).

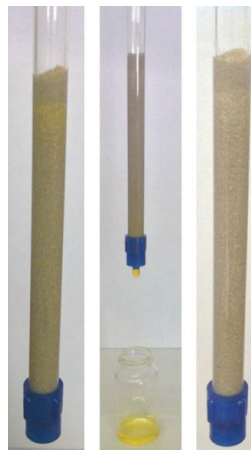
Έτσι, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι τα MORs δεν είναι κατάλληλα για την εφαρμογή τους σε στήλες, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα σύνθετα υλικά MOR-HA, τα οποία αποτελούνται από σχετικά μικρά σωματίδια μερικώς επικαλυμμένα από το αδιάλυτο κέλυφος του αλγινικού οξέως (όπως παρατηρήσαμε από τις εικόνες SEM παραπάνω), που αποτρέπει τον σχηματισμό εναιωρήματος με το νερό. Σαν αποτέλεσμα διαυγή διαλύματα

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

των αποβλήτων ρέουν από τις στήλες με το σύνθετο υλικό, με συνεχή ροή νερού σχετικά γρήγορη (1.2-1.4 ml /λεπτό). Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η στήλη με στατική φάση MOR-HA/άμμο είναι αρκετά υποσχόμενη από την άποψη της ακινητοποίησης του ροφητικού υλικού αλλά και του ρυθμού ροής, για μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές.

3.3.1.6 Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) της στήλης MOR-1-HA/άμμου

Από τα πειράματα ρόφησης για τη στήλη MOR-1-HA/άμμου (με αναλογία 1:100) και αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 6.4 ppm (pH~3) βρήκαμε ότι 97 όγκοι κλίνης (όπου ένας όγκος κλίνης = ύψος κλίνης (cm)× εμβαδόν της διατομής της (cm²) = 3.5 mL) περιείχαν ολικό χρώμιο σε συγκέντρωση ≤ 30 ppb. Τιμή η οποία βρίσκεται αρκετά κάτω από τα επιτρεπτά όρια που έχουν θεσμοθετηθεί από την USA-EPA (στα 100 ppb) και την Ευρωπαϊκή Ένωση (στα 50 ppb) για τη συνολική συγκέντρωση Cr στο νερό.



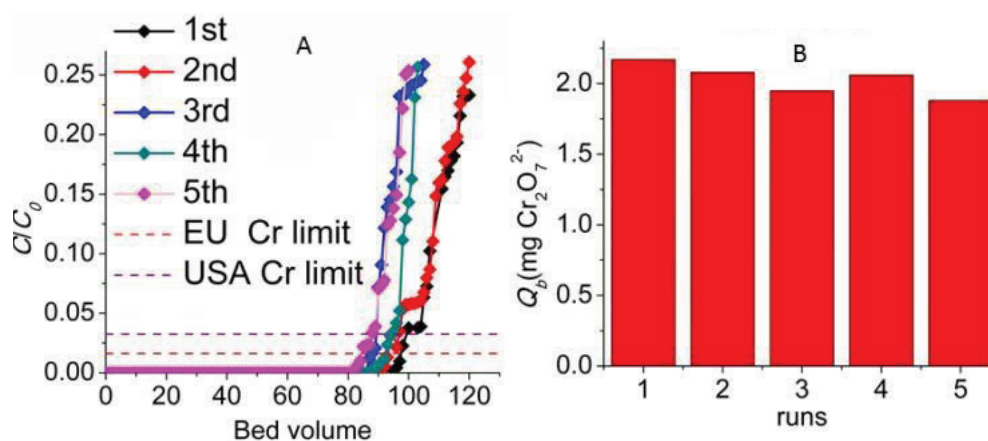
Σχήμα 3.3.1.6α Α) Στήλη MOR-1-HA/άμμου η οποία έχει ροφήσει Cr(VI). Β) Αναγέννηση της στήλης με πλύση διαλύματος HCl 4M. Γ) Στήλη μετά τη διαδικασία αναγέννησης (μοιάζει με την αρχική πριν χρησιμοποιηθεί).

Η στήλη μπορεί να αναγεννηθεί με έκπλυση διαλύματος υδροχλωρικού οξέως (HCl ~ 4M). Η διαδικασία μπορεί να παρατηρηθεί οπτικά (Σχήμα 3.3.1.6α) από τον αποχρωματισμό της στήλης που έχει ροφήσει Cr(VI) (κίτρινο χρώμα). Μετά την αναγέννηση, η στήλη μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί με μία μόνο μικρή μείωση (~ 4) όγκων κλίνης, με τη συγκέντρωση ολικού χρωμίου να βρίσκεται κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Ακόμα και μετά από πέντε κύκλους χρήσης της στήλης (με καθαρισμό και επαναχρησιμοποίηση) ένας υψηλός αριθμός όγκων κλίνης (84) έχει συγκέντρωση ολικού Cr ≤ 30 ppb.

Τα δεδομένα της ανταλλαγής σε στήλες εκφράζονται ως γραφικές παραστάσεις (breakthrough curves) του λόγου C/C_0 (C = η συγκέντρωση μετά την ρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση) ως προς τον όγκο κλίνης. Από τις γραφικές αυτές μπορεί να υπολογιστεί το *breakthrough capacity* Q_b (mg), με βάση την εξίσωση

$$Q_b = C_0 \cdot V_b \quad (3.26),$$

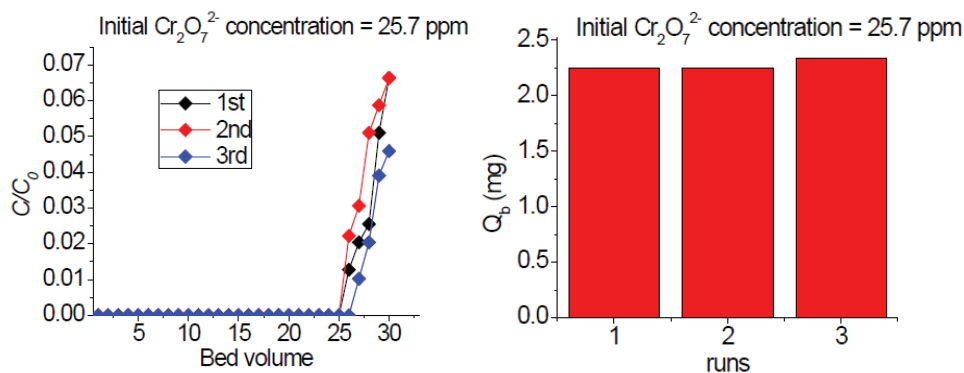
όπου C_0 η αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (mg/L), V_b ο όγκος (L) που περνάει μέχρι την break point concentration (= η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του ιόντος, πχ. 50 ppb για το ολικό χρώμιο). Με άλλα λόγια, το Q_b είναι τα mg του ιόντος που ροφώνται μέχρι να περάσει το ιόν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση της επιτρεπόμενης.



Σχήμα 3.3.1.6β Α) Breakthrough curves για πέντε κύκλους (C = η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ = 6.4 ppm, pH ~ 3, ρυθμός ροής 1.2 mL/min, ένας όγκος κλίνης = 3.5 mL, στατική φάση MOR-1-A/άμμος = 0 .05: 5 g).

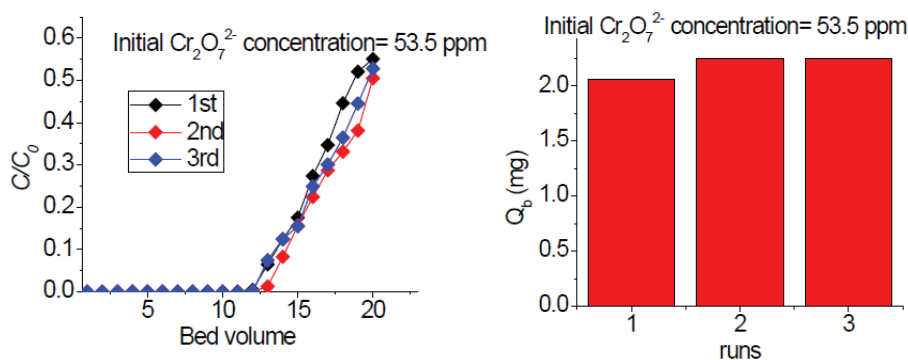
Β) Γραφική απεικόνιση για τις αντίστοιχες Q_b (breakthrough capacities= μέγιστη ικανότητα ρόφησης ιόντος).

Ο αριθμός των όγκων κλίνης που πέρασαν από τη στήλη μέχρι το breakthrough point (τελευταίος όγκος κλίνης όπου η συγκέντρωση του ολικού Cr(VI) είναι κάτω από τα επιτρεπτά όρια ≤ 50 ppb) ήταν 97, 93, 87, 92 και 84 για τον 1^ο-5^ο κύκλο χρήσης της στήλης αντίστοιχα (Σχήμα 3.3.1.6β). Οι αντίστοιχες τιμές (Q_b) μέγιστης ικανότητας ρόφησης ιόντος για τις πέντε χρήσεις της στήλης υπολογίστηκαν σε 2.17 (1^η φορά χρήσης), 2.08 (2^η φορά χρήσης), 1.95 (3^η φορά χρήσης), 2.06 (4^η φορά χρήσης) και τέλος 1.88 (5^η φορά χρήσης) mg $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Σχήμα 3.3.1.6β).



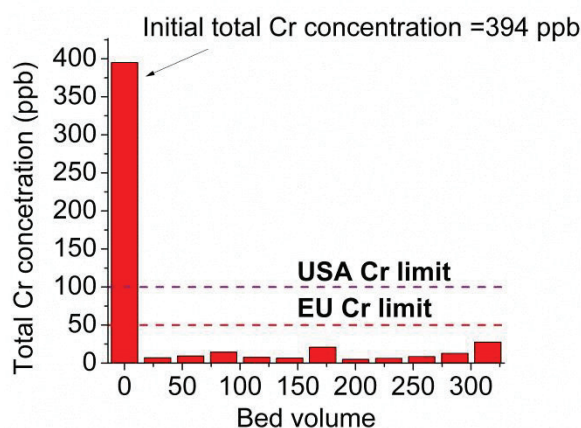
Σχήμα 3.3.1.6γ Breakthrough curves για τρεις κύκλους (C = η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 25.7$ ppm, $\text{pH} \sim 3$, στατική φάση MOR-1-A/άμμος =0.05: 5 g). Β) Γραφική απεικόνιση για τις αντίστοιχες Q_b .

Εξετάστηκε επίσης η ικανότητα ρόφησης της στήλης (MOR-1-A/άμμος = 0.05:5 g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Μελετήσαμε, λοιπόν την ροφητική ικανότητα της στήλης για διαλύματα με αρχικές συγκεντρώσεις $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 25.7 και 53.5 ppm και τα αποτελέσματα ήταν εξίσου ενθαρρυντικά, με τη μέγιστη ικανότητα ρόφησης της στήλης να ήταν 2.25-2.35 και 2.06-2.25 mg $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για τις αντίστοιχες αρχικές συγκεντρώσεις (Σχήμα 3.3.1.6γ και Σχήμα 3.3.1.6δ). Ο αριθμός των όγκων κλίνης που πέρασαν από τη στήλη μέχρι το breakthrough point στην πρώτη περίπτωση ήταν 25, 25 και 26 από 1^ο-3^ο κύκλο χρήσης και στην δεύτερη περίπτωση 11, 12, 13 από 1^ο-3^ο κύκλο χρήσης. Συμπερασματικά, παρατηρούμε ότι η ικανότητα ρόφησης της στήλης (MOR-1-A/άμμος) είναι ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωση του ροφούμενου ιόντος.



Σχήμα 3.3.1.6δ Breakthrough curves για τρεις κύκλους (C = η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 53.5$ ppm, $\text{pH} \sim 3$, στατική φάση MOR-1-A/άμμος =0.05: 5 g). Β) Γραφική απεικόνιση για τις αντίστοιχες Q_b .

Επιπλέον, μελετήσαμε την απόδοση της στήλης MOR-1-HA/άμμου για την επεξεργασία διαλυμάτων που περιείχαν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), αλλά υψηλότερες από τα επιτρεπόμενα όρια. Συγκεκριμένα, 1.1 L (~ 315 όγκοι κλινών) διαλύματος συγκέντρωσης ολικού Cr(VI) = 394 ppb (σε pH ~ 3) πέρασε διαμέσου της στήλης. Η ανάλυση ICP-MS για τα διαλύματα εκροής που ελήφθησαν, έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις ήταν 7-27 ppb για το ολικό χρώμιο (Σχήμα 3.3.1.6ε), οι οποίες είναι πολύ χαμηλότερες από τα αποδεκτά όρια της Ε.Ε και της USA-EPA. Με αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνεται και πάλι η εξαιρετική ικανότητα της συγκεκριμένης στήλης να καθαρίζει το νερό ακόμα και από τόσο μικρές συγκεντρώσεις Cr (<1000 ppb), γεγονός που δεν είναι εύκολο να αντιμετωπισθεί με τις κοινές μεθόδους που ακολουθούνται όπως η καταβύθιση.



Σχήμα 3.3.1.6ε Συγκέντρωση ολικού χρωμίου του διαλύματος (συνολικού όγκου = 1.1 L, αρχικής συγκέντρωσης ολικού Cr = 394 ppb, pH ~ 3) μετά τη διέλευση του διαμέσου της στήλης MOR-1-HA/άμμου (0.05:5) συναρτήσει του όγκου κλίνης (κάθε όγκος κλίνης = 3.5 mL)

3.3.1.7 Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) από βιομηχανικά λύματα με χρήση της στήλης MOR-1-HA/άμμου

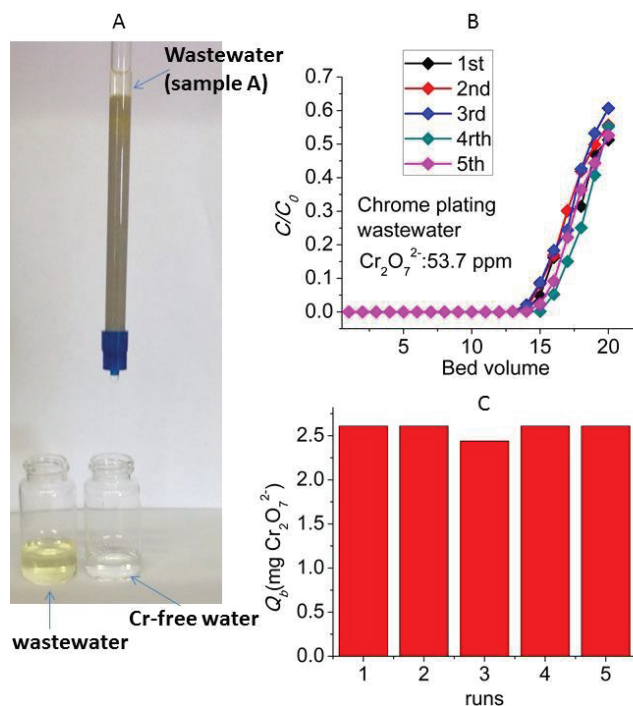
Ένας από τους πιο συνηθισμένους ρυπαντές που συναντάμε στα βιομηχανικά απόβλητα είναι το Cr(VI), το οποίο είναι τοξικό και καρκινογόνο. Το εξασθενές χρώμιο το οποίο συναντάται στο περιβάλλον προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από τις ανθρώπινες δραστηριότητες όπως τα βυρσοδεψεία, τις επιμεταλλώσεις, την επιχρωμίωση μετάλλων και γενικότερα από τη βαριά βιομηχανία. Επίσης, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η συγκέντρωση του Cr(VI) στα βιομηχανικά απόβλητα ποικίλει από πολύ υψηλές έως πολύ χαμηλές

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

συγκεντρώσεις, ανάλογα με το ποσό του νερού που χρησιμοποιείται στο βήμα της έκπλυσης κατά την διαδικασία της επιμετάλλωσης. Έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1000 και χαμηλότερες από 10 ppm για τέτοιου είδους απόβλητα. Ορμώμενοι από τα παραπάνω εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά την ικανότητα ρόφησης της στήλης, αποφασίσαμε να μελετήσουμε την απόδοση της στήλης και σε πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα.

Έτσι μία εταιρεία επιμετάλλωσης (Α. Νεστορίδης & Υιοί, που βρίσκεται στη Βόρεια Ελλάδα) μας παρείχε δύο διαφορετικού τύπου απόβλητα εξασθενούς χρωμίου, το πρώτο δείγμα (Α) το οποίο περιείχε διχρωμικά ανιόντα σε πολύ υψηλή συγκέντρωση (4855 ppm, pH ~ 1.6) και το δεύτερο δείγμα (Β) το οποίο περιείχε χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Cr(VI) σε ουδέτερο pH (τα πειράματα για το δεύτερο δείγμα έγιναν μετά την ρύθμιση του pH του διαλύματος έως ~ 3). Το πρώτο διάλυμα ήταν πολύ πυκνό για να κατεργαστεί με την δική μας εργαστηριακή κλίμακα ιοντοανταλλακτική στήλη. Έτσι για να χρησιμοποιηθεί το δείγμα (Α) αραιώθηκε σε ~ 54 ppm Cr₂O₇²⁻ (και pH ~ 3.5 μετά την αραιώση).

Την αποτελεσματικότητα της στήλης για την κατεργασία αυτού του είδους των αποβλήτων μπορεί να την παρατηρήσει κανείς ακόμη και με γυμνό μάτι, από τον αποχρωματισμό του αρχικού διαλύματος (Σχήμα 3.3.1.7α). Οι breakthrough καμπύλες για πέντε κύκλους (με C₀ = αρχική συγκέντρωση βιομηχανικού λύματος Cr₂O₇²⁻ = 53.7 ppm, με ρυθμό ροής ~1.2 mL/min, Σχήμα 3.4.2α) έδειξαν breakthrough volume = 13-14 όγκους κλίνης και μέγιστη ικανότητα ρόφησης 2.44-2.63 mg Cr₂O₇²⁻ (Σχήμα 3.3.1.7α). Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε πλήρη συμφωνία με εκείνα τα οποία έγιναν με το διάλυμα διχρωμικών ανιόντων το οποίο παρασκευάστηκε στο εργαστήριο.



Σχήμα 3.3.1.7α Α) Αποχρωματισμός βιομηχανικού λύματος (Α) καθώς περνάει διαμέσου της ιοντοανταλλακτικής στήλης (MOR-1-HA/άμμου 0.05:5). Β) Breakthrough καμπύλες για πέντε κύκλους (C = η συγκέντρωση εκροής, μετά την απορρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση βιομηχανικού λύματος $Cr_2O_7^{2-} = 53.7$ ppm, pH ~ 3.5, με ρυθμό ροής ~1.2 mL/min). Γ) Γραφική απεικόνιση για τις αντίστοιχες Q_b .

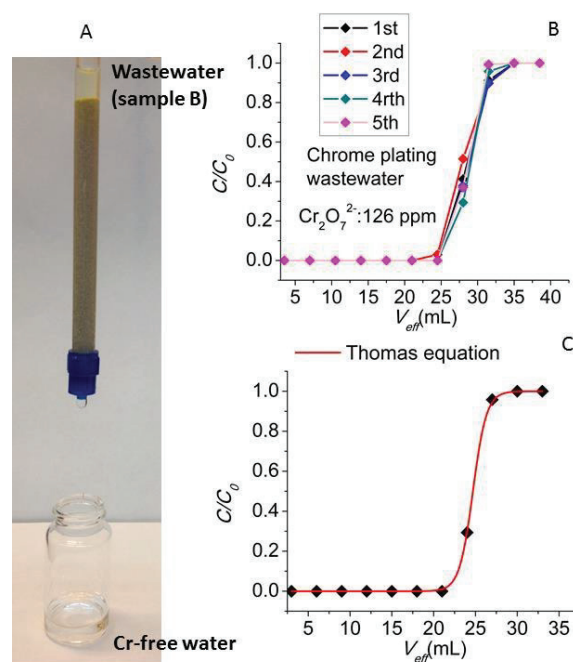
Μελετήθηκαν επίσης οι ιδιότητες ιοντοανταλλαγής της στήλης MOR-1-HA/άμμου (0.05:5) και με το δεύτερο δείγμα (B) που λήφθηκε από την εταιρεία επιμετάλλωσης. Στο συγκεκριμένο δείγμα ρυθμίσαμε το pH ~ 3 προκειμένου να καταστεί δυνατή η ανάλυση του Cr(VI) με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), ως $Cr_2O_7^{2-}$ ανιόντα (διότι σε ουδέτερο pH υπάρχει ισορροπία μεταξύ χρωμικών και διχρωμικών ανιόντων) και επίσης με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να τα συγκρίνουμε με τα αποτελέσματα για τα διαλύματα που παρασκευάσαμε στο εργαστήριο. Τα δεδομένα από την ανάλυση UV-Vis μας έδωσαν για το δείγμα (B) συγκέντρωση $Cr_2O_7^{2-}$ 126 ppm. Όπως και πριν, η απομάκρυνση του Cr(VI) (B) είναι εμφανής και με γυμνό μάτι (Σχήμα 3.3.1.7β Α). Από τους πέντε κύκλους της χρήσης της στήλης υπολογίσαμε ότι η μέγιστη ικανότητα ρόφησης της κυμαίνεται από 2.65-3.09 mg, σχετικά κοντά με τις τιμές που υπολογίσαμε για τα άλλα δύο πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το δείγμα (A) και το διάλυμα που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Ωστόσο, σε αυτήν την μελέτη παρατηρήσαμε ότι φθάσαμε πιο γρήγορα στον πλήρη κορεσμό της στήλης με Cr(VI) λόγω

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

της μεγαλύτερης αρχικής συγκέντρωσης του δείγματος (βιομηχανικό δείγμα B) που διαπέρασε τη στήλη. Η απόδοση αυτής της στήλης μπορεί να προσομοιωθεί πολύ καλά με την εξίσωση Thomas.

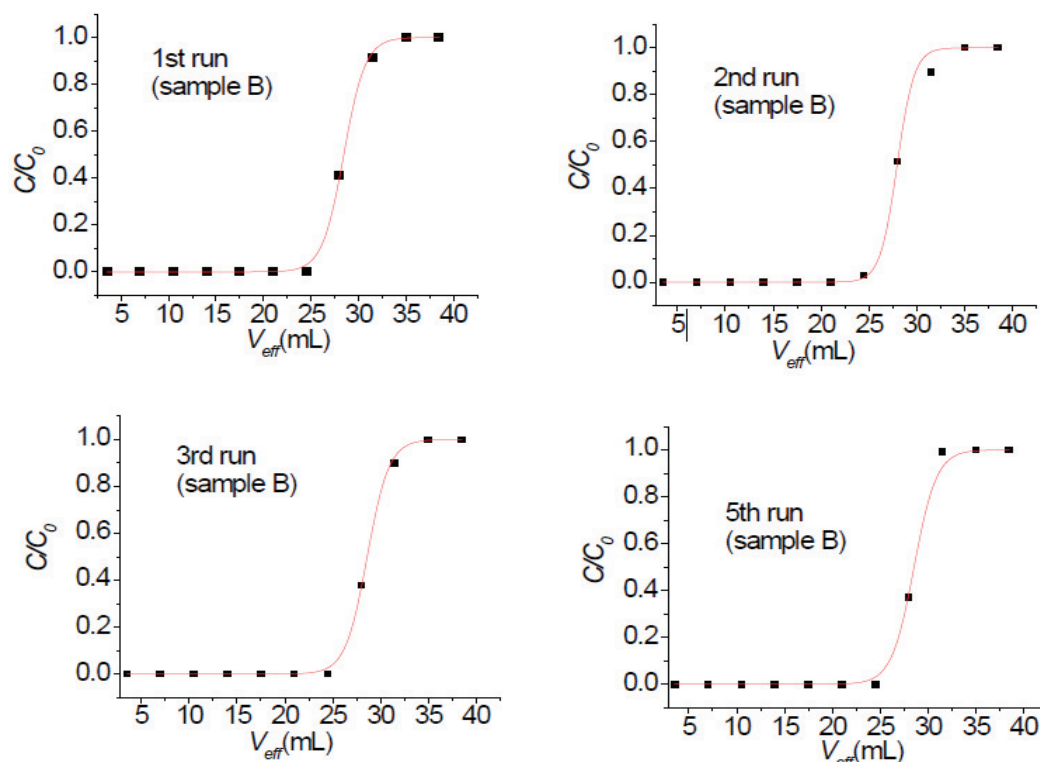
$$(c) \text{ Thomas} \quad \frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_{max}m - C_0V_{eff})\right)}} \quad (3.27)$$

όπου C είναι η συγκέντρωση εκροής του ιόντος (mg/L), C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση (mg/L) του ιόντος στο (mg/L), K_{Th} είναι η σταθερά Thomas ή σταθερά ρυθμού ρόφησης ($L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_{max} είναι η μέγιστη ικανότητα ρόφησης (mg/g), m είναι η μάζα του ροφητικού (g), Q ($L \text{ min}^{-1}$) είναι η ογκομετρική ροή και V_{eff} είναι ο όγκος εκροής (L). Τα δεδομένα από τις προσομοιώσεις με την εξίσωση Thomas (Σχήμα 3.3.1.7β) και για τους πέντε κύκλους χρήσης της φαίνονται στον Πίνακα 3.3.1.7. Η μέγιστη θεωρητική ικανότητα ρόφησης της στήλης είναι 61-63 mg $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ /g ροφητικού υλικού.



Σχήμα 3.3.1.7β Α) Αποχρωματισμός βιομηχανικού λύματος (B) καθώς περνάει διαμέσου της ιοντοανταλλακτικής στήλης (MOR-1-HA/άμμου 0.05:5). Β) Breakthrough καμπύλες για πέντε κύκλους (C = η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση βιομηχανικού λύματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 126 \text{ ppm}$, $\text{pH} \sim 3$, με ρυθμό ροής $\sim 1.2 \text{ mL/min}$). Γ) Προσομοίωση δεδομένων με την εξίσωση Thomas (για τον 4^ο κύκλο χρήσης της, με $R^2 = 99.9\%$).

Αυτές οι θεωρητικά αναμενόμενες τιμές για την ικανότητα ρόφησης της στήλης βρίσκονται αρκετά κοντά με τις πειραματικές μας τιμές (67-70 mg/g), οι οποίες υπολογίστηκαν από τη διαφορά των συγκεντρώσεων των αρχικών διαλυμάτων $Cr_2O_7^{2-}$ με αυτές των τελικών διαλυμάτων εκροής. Η εξαιρετική περιγραφή της ιοντοανταλλαγής στη στήλη με την εξίσωση Thomas υποδεικνύει ότι η εξωτερική αντίσταση (από τη μεμβράνη στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού) αλλά και η εσωτερική σωματιδιακή αντίσταση (λόγω μεταφοράς μάζας) έχει αμελητέα επίδραση στην ανταλλαγή ιόντων του ροφητή MOR-1-HA.



Σχήμα 3.3.1.7γ Προσομοιώσεις των breakthrough καμπυλών με την εξίσωση Thomas για τα πειράματα με το βιομηχανικό λύμα (B) για τη στήλη (MOR-1-HA/ άμμου 0.05:5).

Πίνακας 3.3.1.7 Δεδομένα προσομοίωσης από την εξίσωση Thomas.

Κύκλος Χρήσης Στήλης	Αποτελέσματα Προσομοίωσης			Παράμετροι εξίσωσης Thomas	
	$\frac{K_{Th} q_{max} m}{Q}$	$\frac{K_{Th} C_0}{Q}$	R^2	K_{Th} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_{max} (mg/g)
1ος	25.1	0.88	0.999	0.0098	61.6
2ος	36.0	1.28	0.995	0.0142	60.8
3ος	25.2	0.88	0.999	0.0098	61.8
4ος	22.6	0.78	0.999	0.0087	62.6
5ος	24.3	0.85	0.997	0.0094	61.8

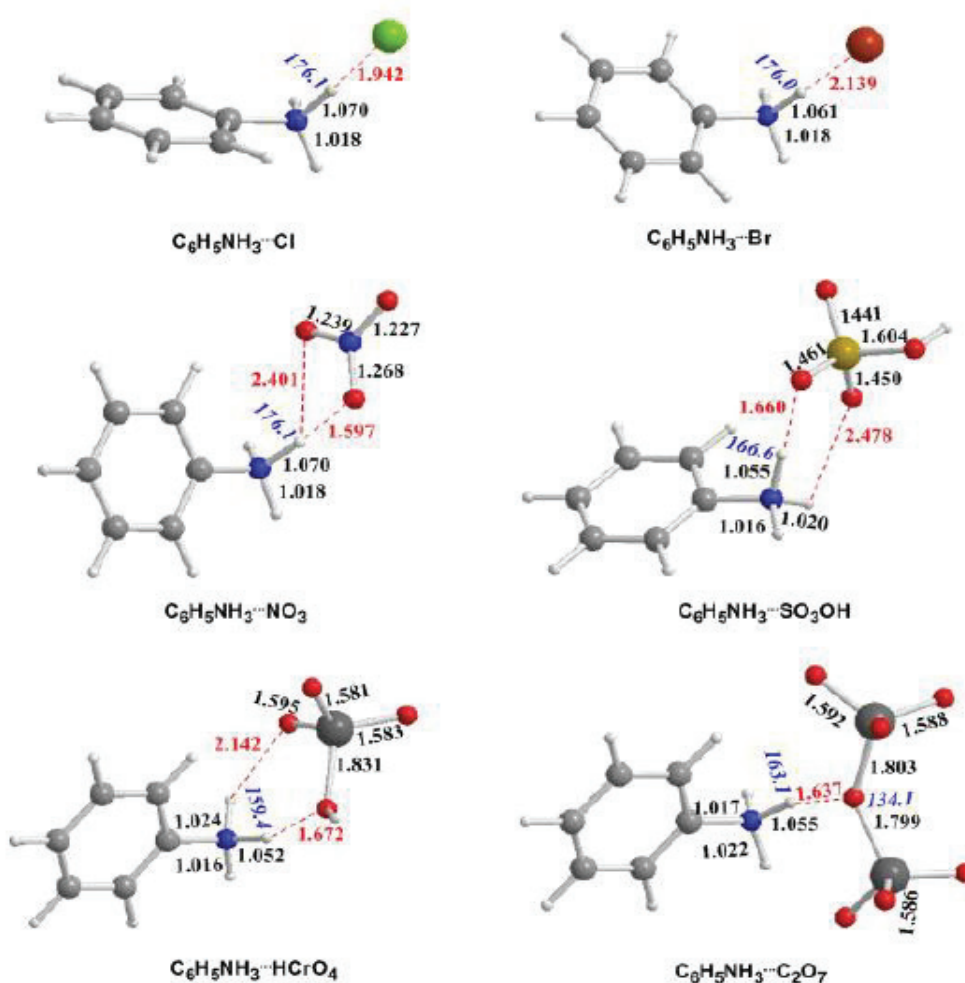
Τέλος, άλλο ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της καμπύλης breakthrough είναι ο βαθμός χρήσης της στήλης που ορίζεται ως ο λόγος breakthrough capacity προς την μέγιστη ικανότητα ρόφησης της στήλης. Για πρακτικές εφαρμογές, είναι επιθυμητό να επιτευχθεί ένας βαθμός χρήσης της στήλης όσο το δυνατόν πιο κοντά στην μονάδα (100%). Για τα πειράματα ιοντοανταλλαγής της στήλης με το βιομηχανικό λύμα Β, ο βαθμός χρήσης της στήλης βρέθηκε να είναι 78-89%, αποκαλύπτοντας έτσι την εξαιρετικά αποτελεσματική απόδοση της στήλης MOR-1-HA/άμμου.

3.3.1.8 Μηχανισμός Ρόφησης Cr(VI) από το MOR-1

Για να δοθεί μία εξήγηση για την αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα του MOR-1-HA για τα διχρωμικά ανιόντα, υπολογίσαμε, χρησιμοποιώντας μεθόδους DFT, τις ενέργειες αλληλεπίδρασης των $Cr_2O_7^{2-}$, $HO_2CrO_3^-$, Cl^- , Br^- , NO_3^- , $HOSO_3^-$ και SO_4^{2-} ανιόντων με τα κατιόντα ανιλίνης, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως μοντέλο για το $[Zr_6O_4(OH)_4(NH_3^+-BDC)_6]Cl_6-HA$ (MOR-1-HA). Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης μαζί με επιλεγμένες δομικές παραμέτρους των αντίστοιχων ενώσεων συγκεντρώνονται στον Πίνακα 3.3.1.8, ενώ οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες που προκύπτουν φαίνονται στο (Σχήμα 3.3.1.8α).

Πίνακας 3.3.1.8 Ενέργειες αλληλεπιδράσεων $IE(kcal/mol)$ και επιλεγμένα δομικά χαρακτηριστικά (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες) για τα $Ar-NH_3^+ \cdots A$ ($A = Cl^-, Br^-, NO_3^-, HOSO_3^-, HO_2CrO_3^-, Cr_2O_7^{2-}$) των ενώσεων σε υδατικά διαλύματα υπολογισμένα με το $wB97XD/Def2-TZVPPD/PCM$ υπολογιστικό πρωτόκολλο.

Ανιόντα	IE	R(O \cdots H-N)	R(N-H)	< O \cdots H-N
Cl $^-$	11.7	1.942	1.070	176.1
Br $^-$	9.9	2.139	1.061	176.0
NO $_3^-$	13.3	1.597	1.071	175.7
HOSO $_3^-$	12.0	1.660	1.055	166.6
		2.487	1.020	110.3
HO $_2CrO_3^-$	12.6	1.672	1.052	159.4
		2.142	1.024	127.9
Cr $_2O_7^{2-}$	15.5	1.637	1.055	163.1



Σχήμα 3.3.1.8a Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των $Ar-NH_3^+ \cdots A$ ($A = Cr_2O_7^{2-}$, $HOCrO_3^-$, Cl^- , Br^- , NO_3^- , $HOSO_3^-$ και SO_4^{2-}).

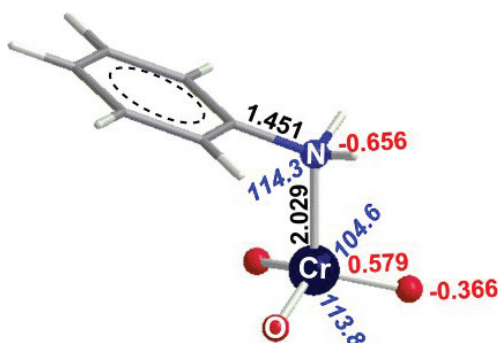
Ένα από τα ενδιαφέροντα αποτελέσματα των υπολογισμών είναι ότι τα SO_4^{2-} λαμβάνουν ένα πρωτόνιο από το NH_3^+ του $Ar-NH_3^+$ και μετατρέπονται σε $HOSO_3^-$ μέσω μίας εξώθερμης διαδικασίας (-26.7 kcal/mol). Έτσι στα πειράματα ανταλλαγής $Cr_2O_7^{2-}$ με την παρουσία SO_4^{2-} , ο πραγματικός ανταγωνιστής για το διχρωμικό ήταν το $HOSO_3^-$. Το $HOSO_3^-$ ως μονοσθενές ανιόν αναμένεται να είναι λιγότερο ανταγωνιστικό από το SO_4^{2-} για την ρόφηση του Cr(VI). Αυτό μπορεί να είναι ένας από τους λόγους για τη μεγάλη εκλεκτικότητα του MOR-1-HA για το Cr(VI) έναντι του SO_4^{2-} , η οποία παρατηρήθηκε πειραματικά.

Μεταξύ των ανιόντων που μελετήθηκαν, το ανιόν του $Cr_2O_7^{2-}$ δείχνει τις ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις (15.6 kcal/mol). Ωστόσο οι εκτιμώμενες τιμές των ενεργειών αλληλεπίδρασης για τις ενώσεις αυτές $Ar-NH_3^+ \cdots A$ ($A = Cl^-$, Br^- , NO_3^- , $HOSO_3^-$ και $HOSO_3^-$, $Cr_2O_7^{2-}$) δεν

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

μπορούσαν να εξηγήσουν πλήρως την υψηλή εκλεκτικότητα της ένωσης για διχρωμικά. Ως εκ τούτου αυτή η εκλεκτικότητα θα μπορούσε να οφείλεται σε πολύ ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ανιόντων $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και των κατιόντων Ar-NH_3^+ .

Πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας υπερύθρου δείχνουν ότι μια χαρακτηριστική απορρόφηση της αμινομάδας (δόνηση κάμψης) είναι αισθητά μετατοπισμένη σε χαμηλότερη ενέργεια για το MOR-1-HA@Cr(VI) (1565 cm^{-1}) σε σχέση με την αντίστοιχη για το MOR-1-HA (1580 cm^{-1}). Επιπλέον η κορυφή IR στα 1620 cm^{-1} (οφείλεται στη δόνηση τάσης C-C δακτυλίου) στο φάσμα του MOR-1-HA@Cr(VI) , η οποία επίσης παρουσιάζεται στο φάσμα IR του μη πρωτονιωμένου MOR, αλλά δεν εμφανίζεται ή είναι πολύ αδύναμη έντασης στο φάσμα του MOR-1-HA , είναι ενδεικτική NH_2 και όχι NH_3^+ . Επιπλέον, το φάσμα UV-Vis στερεάς κατάστασης για το MOR-1-HA@Cr(VI) αποκαλύπτει μία ευρεία απορρόφηση (περίπου στα 500 nm) στην ορατή περιοχή (που δεν παρατηρείται στο φάσμα του MOR-1 και του MOR-1-HA), η οποία μπορεί να οφείλεται στη μεταφορά e^- από τον $\text{NH}_2\text{-BDC}^{2-}$ υποκαταστάτη στο Cr(VI) (LMCT). Τα παραπάνω δεδομένα δείχνουν την ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων $\text{NH}_2\text{-Cr(VI)}$ στο MOR-1-HA@Cr(VI) .



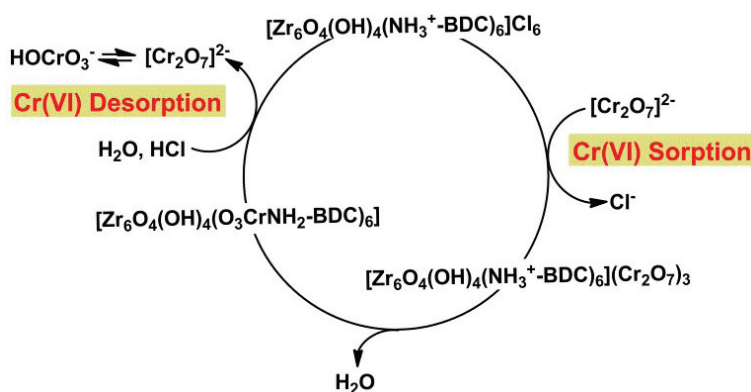
Σχήμα 3.3.1.8β Βελτιστοποιημένη γεωμετρία του συμπλόκου $(\text{Ar-NH}_2)\text{CrO}_3$ σε υδατικό διάλυμα με επιλεγμένες δομικές παραμέτρους (μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών, οι οποίες σημειώνονται με μπλε χρώμα σε μοίρες) και τα φορτία (σημειώνονται με κόκκινο χρώμα) για τα άτομα δότες που αποτελούν τη σφαίρα ένταξης και το κεντρικό άτομο Cr.

Έτσι προτείνουμε ότι η ρόφηση του διχρωμικού γίνεται με τη μετατροπή του σε $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$ που με τη σειρά του σχηματίζει το τετραεδρικό σύμπλοκο $[(\text{Ar-NH}_2)\text{CrO}_3]$. Προκείμενου να επιβεβαιωθεί αυτή η υπόθεση, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός βελτιστοποίησης της γεωμετρίας του $[(\text{Ar-NH}_2)\text{CrO}_3]$ σε υδατικό διάλυμα (Σχήμα 3.3.1.8β).

Ο σχηματισμός του συμπλόκου διευκολύνεται λόγω της οξύτητας του ιόντος ανιλινίου (η pK_a του ιόντος ανιλινίου είναι 4.6). Το ιόν ανιλινίου μπορεί να αλληλεπιδράσει με το γεφυρωτικό O^{2-} (πυρηνόφιλο κέντρο) του $Cr_2O_7^{2-}$ με αποτέλεσμα τη διάσπαση του δεσμού O–Cr, σχηματισμό της μονάδας $Cr^{VI}O_3$ με ταυτόχρονη ένταξη της με την ανιλίνη και απελευθέρωση του ανιόντος $HO CrO_3^-$. Το τελευταίο άμεσα μετατρέπεται σε $Cr_2O_7^{2-}$:



Ο σχηματισμός της ένωσης $(Ar-NH_2)CrO_3$ είναι μία σχεδόν θερμο-ουδέτερη διαδικασία (ενθαλπία = 1.8 kcal/mol). Η ύπαρξη έξι NH_3^+ ανά Zr_6 μεταλλική πλειάδα αποδίδει 6 moles της ένωσης $(Ar-NH_2)CrO_3$, κάτι το οποίο είναι σε πλήρη συμφωνία με την παρατηρούμενη ρόφηση πειραματικά ~3 moles $Cr_2O_7^{2-}$ ανά mole MOR (Σχήμα 3.3.1.8γ).



Σχήμα 3.3.1.8γ Προτεινόμενος μηχανισμός ρόφησης/εκρόφησης Cr(VI).

Να σημειωθεί ότι γενικά έχουν αναφερθεί δύο κρυσταλλικές δομές $[L(Cr^{VI}O_3)]$ τετραεδρικών συμπλόκων. Θα είχε ενδιαφέρον να μπορούσε να απομονωθεί μια ένωση $(Ar-NH_2)CrO_3$ και να χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά, κάτι το οποίο θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο μελλοντικών μελετών.

Η αναγέννηση των στηλών MOR-1-HA από τον καθαρισμό τους με τα πυκνά διαλύματα HCl (1.2-4 M) μπορεί εύκολα να εξηγηθεί από την όξινη υδρόλυση της ένωσης $(Ar-NH_2)CrO_3$



με ταυτόχρονο διμερισμό του HOCrO_3^- σε $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Σχήμα 3.6.1γ). Η εξωθερμικότητα της υδρόλυσης υπολογίζεται 30.5 kcal/mol. Η εκτιμώμενη ενέργεια σύνδεσης του υποκαταστάτη ανιλίνης με CrO_3 είναι 34.4 kcal/mol, ενώ το αρνητικό φορτίο του ατόμου-δότη N, καθιστά πιθανή την ηλεκτρόφιλη προσβολή του N από H^+ , το οποίο μετατρέπεται σε NH_3^+ , αναγεννώντας έτσι το MOR-1-HA.

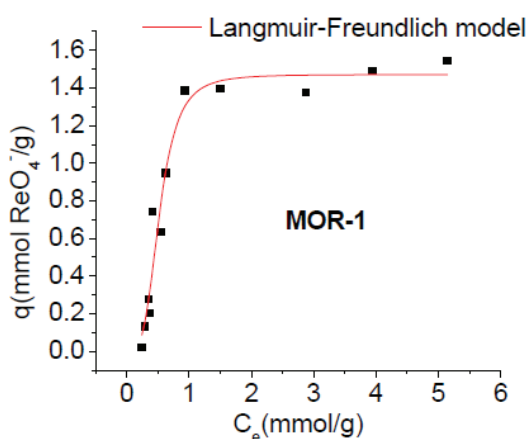
3.3.1.9 Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης ReO_4^- για το MOR-1

Οι ιδιότητες ρόφησης ReO_4^- για το MOR-1 ερευνήθηκαν λεπτομερώς για να προσδιοριστεί η ικανότητα του στην ρόφηση TcO_4^- . Έτσι, η ισόθερμη ρόφησης ReO_4^- για το MOR-1 σε pH~7 παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3.1.9. Η προσομοίωση αυτών των δεδομένων με την Langmuir-Freundlich έδειξε μέγιστη ικανότητα ρόφησης $1.47 \pm 0.07 \text{ mmol g}^{-1}$ για το MOR-1.

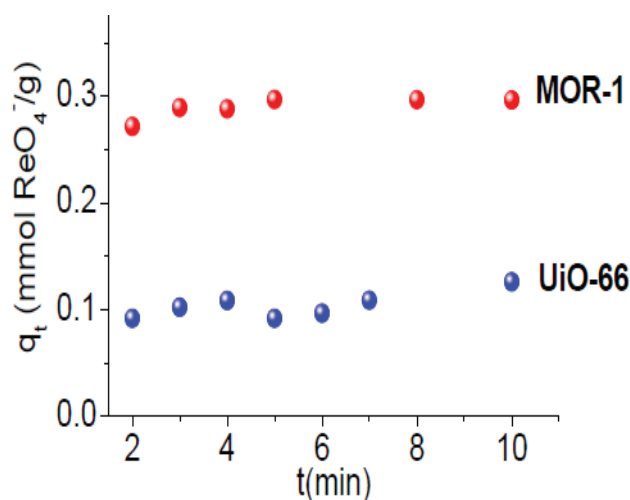
Η εξίσωση Langmuir-Freundlich:

$$q = q_m \frac{(bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1+(bC_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (3.31)$$

όπου, q (mg/g) είναι το ποσό του ιόντος που ροφάται συναρτήσει της συγκέντρωσης C_e (mmol/g), q_m είναι η μέγιστη ικανότητα ρόφησης του υλικού (mmol/g), b είναι η σταθερά Langmuir (L/mmol), και n είναι η σταθερά Freundlich.

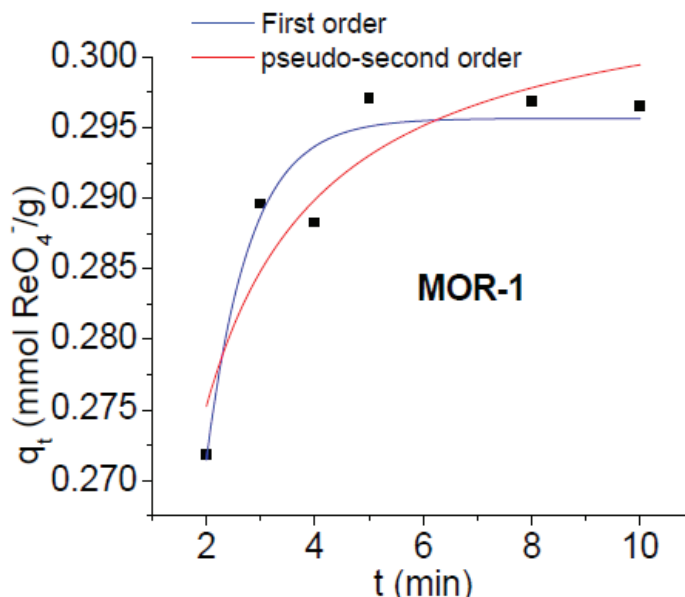


Σχήμα 3.3.1.9 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης ReO_4^- για το MOR-1 (σε pH~ 7) και η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir-Freundlich, (Δεδομένα προσομοίωσης MOR-1: $R^2=0.95$, $q_m = 1.47 \pm 0.07 \text{ mmol/g}$, $b = 1.9 \pm 0.1 \text{ L/mmol}$, $n = 0.28 \pm 0.06$).

3.3.1.10 Κινητική Μελέτη ReO_4^- για το MOR-1

Σχήμα 3.3.1.10α Κινητικά δεδομένα ρόφησης ReO_4^- για το MOR-1 και UiO-66 (με αρχική συγκέντρωση $\text{ReO}_4^- = 0.58 \text{ mM}$ σε $\text{pH} \sim 7$).

Η ρόφηση ανιόντων ReO_4^- από το MOR-1 βρέθηκε να είναι εξαιρετικά γρήγορη, καθώς η ισορροπία ρόφησης επιτυγχάνεται εντός 5-6 λεπτών όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3.1.9α. Το MOR-1 εμφανίστηκε αρκετά αποτελεσματικό αφού απομάκρυνε 51% της αρχικής περιεκτικότητας σε ReO_4^- (0.58 mM, $\text{pH} \sim 7$) του διαλύματος. Συγκριτικά, μελετήσαμε και την κινητική ρόφησης ReO_4^- για το UiO-66 [$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$], MOF με τερεφθαλικό οξύ ως υποκαταστάτη (H_2BDC) (Σχήμα 3.3.1.10α). Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν μία ικανότητα απομάκρυνσης ReO_4^- κοντά στο 21% για το υλικό UiO-66, αρκετά χαμηλότερη από του MOR-1 (σχεδόν η μισή). Πιθανώς, οι αμινο-λειτουργικές ομάδες μπορεί να αλληλοεπιδράσουν με ReO_4^- έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη απόδοση ρόφησης ReO_4^- του MOR-1 σε σύγκριση με εκείνη του υλικού UiO-66 που δε φέρει λειτουργικές ομάδες.



Σχήμα 3.3.1.10β Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης ReO_4^- για το MOR-1 με την 1^η τάξεως εξίσωση Lagergen και την ψευδο-δεύτερη τάξης εξίσωση Ho-Mckay. (Δεδομένα προσομοίωσης για το MOR-1: Lagergen $R^2=0.90$, $q_e=0.2967 \pm 0.001$ mmol/g, $K_L=1.25 \pm 0.07$ min⁻¹ και Ho-Mckay $R^2=0.83$, $q_e=0.306 \pm 0.004$ mmol/g, $k_2=14.5 \pm 3.3$ g/mmol·min)

Τα κινητικά δεδομένα για το MOR-1 μπορούν να προσομοιωθούν καλύτερα με την πρώτη τάξεως εξίσωση Lagergren σε σχέση με την ψευδο-δεύτερη τάξης εξίσωση Ho-Mckay (Σχήμα 3.3.1.10β).

Lagergen's 1^η τάξεως:
$$q_t = q_e[1 - e^{-K_L t}] \quad (3.25)$$

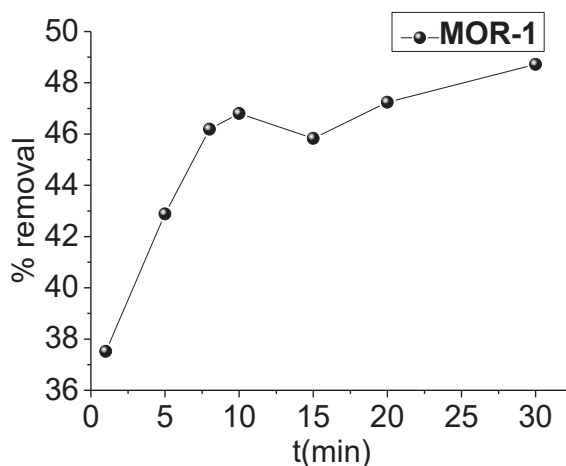
Ho-Mckay ψευδο-δεύτερης τάξεως:
$$q_t = \frac{k_2 q_e t^2}{1 + k_2 q_e t} \quad (3.32)$$

όπου, q_t είναι το ποσό (mg/g) του ιόντος που απορροφάται συναρτήσει του χρόνου (t), q_e είναι το ποσό (mg/g) του ιόντος στην ισορροπία της εξίσωσης, K_L είναι η σταθερά Lagergren (min⁻¹) και k_2 είναι η σταθερά της ψευδο-δεύτερης εξίσωσης (g/mmol·min).

3.3.1.11 Προσδιορισμός ρόφησης TcO_4^- για το MOR-1

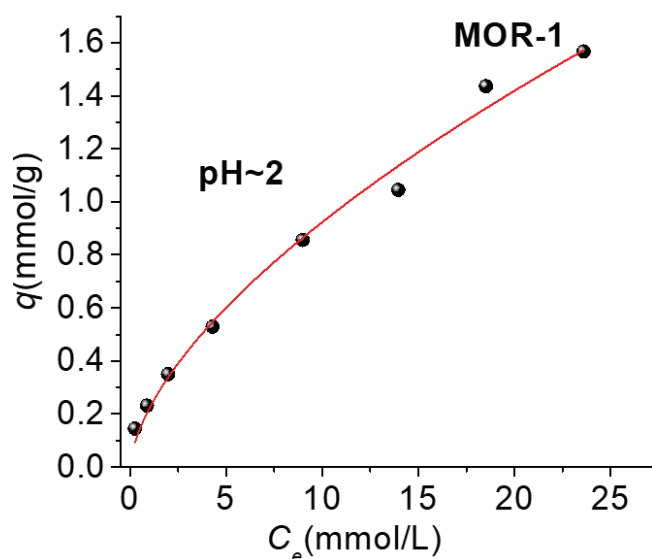
Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν την υψηλή ικανότητα ρόφησης ReO_4^- του MOR-1. Αυτά είναι που μας ώθησαν να συνεχίσουμε τις έρευνες μας και για την ρόφηση TcO_4^- . Έτσι, πραγματοποιήσαμε πειράματα ρόφησης χρησιμοποιώντας διαλύματα ReO_4^- με ίχνη

$^{99m}\text{TcO}_4^-$ και διερευνήσαμε την επίδραση του χρόνου επαφής (από 2-60 λεπτά) σε pH~2, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3.1.11α. Παρατηρήσαμε, λοιπόν ότι η ρόφηση ήταν πολύ γρήγορη και η ισορροπία επιτεύχθηκε στα 10 πρώτα λεπτά.



Σχήμα 3.3.1.11α Τα δεδομένα κινητικής ρόφησης για διαλύματα ReO_4^- (0.54 mM, pH ~2) με ίχνη $^{99m}\text{TcO}_4^-$.

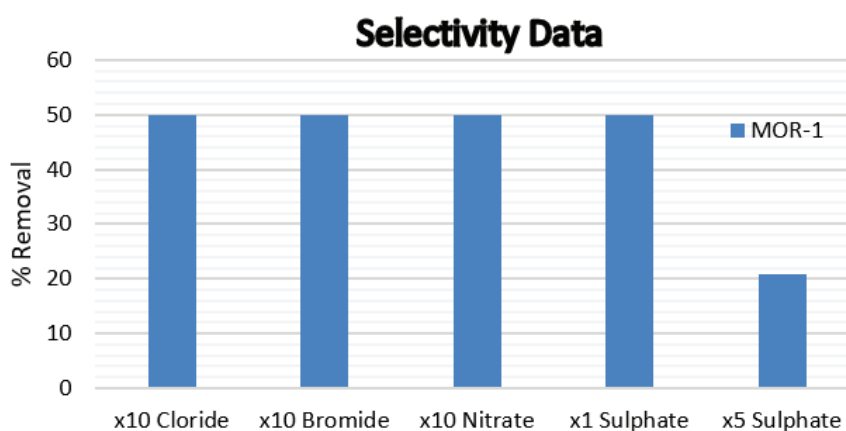
Τα δεδομένα της ισόθερμης ρόφησης TcO_4^- (Σχήμα 3.3.1.11β) για το MOR-1 σε pH ~ 2, (με αναλογία 15 mg ροφητή σε διάλυμα 10 mL) αποκάλυψαν μέγιστες ικανότητες ρόφησης στα 1.6 mmol g⁻¹. Αυτή η τιμή είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη ικανότητα ρόφησης του MOR-1 για ReO_4^- που βρήκαμε παραπάνω, υποδεικνύοντας έτσι ότι το ReO_4^- είναι εξαιρετικό κοντινό μη ραδιενεργό ανάλογο για το TcO_4^- . Επιπλέον, μελετήσαμε την επίδραση ανταγωνιστικών ανιόντων όπως τα θειικά SO_4^{2-} (0.01 M Na_2SO_4) η οποία οδήγησε στην παρατήρηση της μείωσης ικανότητα ρόφησης (περίπου 80%). Η αναγέννηση των ροφητών πραγματοποιήθηκε με την έκπλυση τους με διάλυμα 4 M υδροχλωρικού οξέως και στην συνέχεια με δις-απεσταγμένο νερό. Έτσι, τα υλικά επαναχρησιμοποιήθηκαν για δεύτερο κύκλο ενώ εμφάνισαν την ίδια ικανότητα ρόφησης με τον πρώτο κύκλο.



Σχήμα 3.3.1.11β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης τα οποία προσδιορίστηκαν, χρησιμοποιώντας διαλύματα ReO_4^- (0.54-26.9 mM, pH ~2) με ίχνη $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ και η προσομοίωση τους με το μοντέλο Freundlich (Δεδομένα προσομοίωσης: $R^2=0.99$, $K_F = 0.22 \pm 0.02$ mmol/g, $n = 1.6 \pm 0.1$).

3.3.1.12 Μελέτη Εκλεκτικότητας των MOR-1 για ReO_4^-

Σε αυτό το σημείο προσδιορίσαμε, επίσης την ικανότητα ρόφησης ReO_4^- του MOR-1 παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων όπως Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-} . Για τα μονοσθενή ανιόντα (Cl^- , Br^- και NO_3^-) παρατηρήσαμε ότι δεν έχουν ουσιαστικά καμία επίδραση στις ιδιότητες ρόφησης ReO_4^- του υλικού. Έτσι, οι ικανότητες ρόφησης που βρέθηκαν για το MOR-1 ήταν 50% (δηλ. παρόμοιες με εκείνες που βρήκαμε ελλείψει ανταγωνιστικών ανιόντων), στην παρουσία 10-πλάσιας περίσσειας Cl^- , Br^- και NO_3^- (αρχική συγκέντρωση $\text{ReO}_4^- = 0.58$ mM) (Σχήμα 3.3.1.12).

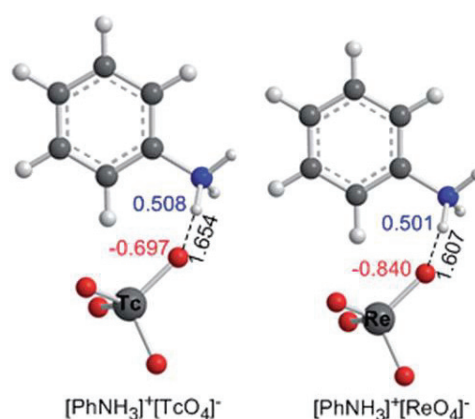


Σχήμα 3.3.1.12 Αποτελέσματα εκλεκτικότητας του MOR-1 για την ρόφηση ReO_4^- έναντι παρουσίας περίσσειας ανιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-} .

Η ικανότητα ρόφησης ReO_4^- του MOR-1, δεν επηρεάστηκε επίσης από την παρουσία ισομοριακών συγκεντρώσεων SO_4^{2-} ανιόντων (τα ποσοστά απομάκρυνσης βρέθηκαν να είναι 50%) (Σχήμα 3.1.1.12). Ωστόσο, τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 20.9% παρουσία 5-πλάσιας περίσσειας SO_4^{2-} ανιόντων. Το θεικό ως δισθενές ανión και με την ικανότητα να αλληλεπιδράσει ισχυρά με την ομάδα αμμωνίου του υποκαταστάτη, φαίνεται να είναι σοβαρός ανταγωνιστής για την ρόφηση ReO_4^- για το MOR-1.

3.3.1.13 Μηχανισμός Ρόφησης $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ από το MOR-1

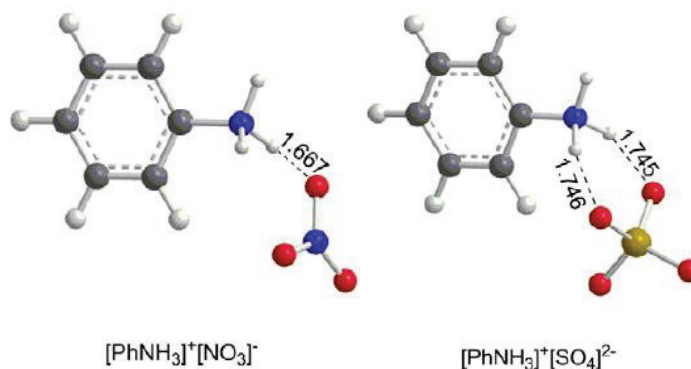
Προκειμένου να διασαφηνιστεί πλήρως ο μηχανισμός ρόφησης των $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ από το MOR-1, πέραν των πειραματικών αποτελεσμάτων που είχαμε, πραγματοποιήσαμε και θεωρητικές μελέτες. Για τον σκοπό αυτό, παρουσιάζουμε τους υπολογισμούς με DFT χρησιμοποιώντας το υπόστρωμα $[\text{PhNH}_3]^+$ ως μοντέλο του NH_3^+ -BDC υποκαταστάτη του MOR-1. Οι γεωμετρικές ισορροπίες 1:1 που σχηματίζονται μετά την αλληλεπίδραση των ανιόντων ReO_4^- και TcO_4^- με το μοντέλο, υπολογίστηκαν με το Wb97xd/ADZP(M)U6-31G+(d)(E) και οι απεικονίσεις τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.1.13α.



Σχήμα 3.3.1.13α Απεικονίσεις γεωμετριών που σχηματίζονται μεταξύ των ανιόντων TcO_4^- και ReO_4^- με το $[\text{PhNH}_3]^+$. (οι αποστάσεις δίνονται σε $^\circ\text{A}$ και οι αριθμοί με μπλέ και κόκκινο είναι θετικά και αρνητικά φορτία).

Μία λεπτομερής παρατήρηση του Σχήματος 3.3.1.13α, αποκαλύπτει τον σχηματισμό N-H...O δεσμών υδρογόνου μεταξύ της αμίνης του μοντέλου $[\text{PhNH}_3]^+$ και του O του οξομεταλλικού ανιόντος. Οι ενέργειες δέσμευσης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του TcO_4^- και του ReO_4^- με το $[\text{PhNH}_3]^+$ υπολογίστηκαν 13.2 και 17.6 kcal mol⁻¹, αντίστοιχα. Παρατηρήσαμε επίσης, ότι οι υπολογισμοί που προέκυψαν με το ίδιο λογισμικό,

αποκαλύπτουν ότι τα ανιόντα NO_3^- και SO_4^{2-} αλληλεπιδρούν με το μοντέλο $[\text{PhNH}_3]^+$ με ενέργειες σύνδεσης ίσες με 15.1 και 23.5 kcal mol⁻¹, αντίστοιχα. Η υψηλότερη τιμή για την ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίστηκε για το ανιόν SO_4^{2-} και αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου N-H/O με το $[\text{PhNH}_3]^+$ σε αντίθεση με το ανιόν NO_3^- που σχηματίζει μόνο έναν δεσμό υδρογόνου N-H...O, όπως συμβαίνει και με τα ανιόντα TcO_4^- και ReO_4^- (Σχήμα 3.3.1.13β).

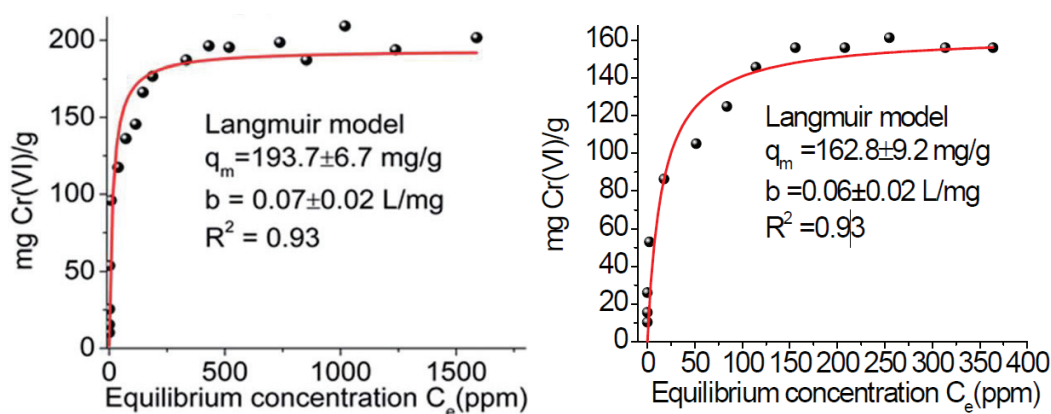


Σχήμα 3.3.1.13β Απεικονίσεις γεωμετριών που σχηματίζονται μεταξύ των SO_4^{2-} και NO_3^- με το $[\text{PhNH}_3]^+$, αντίστοιχα (οι αποστάσεις δίνονται σε Å).

Οι ενέργειες σύνδεσης που υπολογίστηκαν έδειξαν ισχυρότερη αλληλεπίδραση των ανιόντων ReO_4^- από ότι των ανιόντων TcO_4^- με το $[\text{PhNH}_3]^+$. Αυτό οφείλεται στις αποστάσεις $\text{H}\cdots\text{O}$ των δεσμών υδρογόνου οι οποίες είναι μικρότερες στην περίπτωση του ReO_4^- . Για να εντρυφήσουμε περισσότερο στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ανιόντων TcO_4^- και ReO_4^- με το $[\text{PhNH}_3]^+$, προχωρήσαμε σε μία ανάλυση με υπολογισμούς (NBO) τροχιακών των ατόμων και των μορίων (AIM) και σε υπολογισμούς μειωμένης πυκνότητας (RDG). Από την ανάλυση (NBO) βρήκαμε μερικό ηλεκτροστατικό χαρακτήρα του $\text{MO}_4\cdots[\text{PhNH}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$), εξαιτίας του αρνητικού φυσικού ατομικού φορτίου του ατόμου O των ανιόντων και των θετικών φυσικών ατομικών φορτίων των πρωτονίων που συμμετέχουν στον σχηματισμό των δεσμών υδρογόνου. Οι αλληλεπιδράσεις του δεσμού $\text{O}\cdots\text{H}$ μεταξύ των ατόμων O των ανιόντων και των πρωτονίων των μοντέλων (των υποκαταστατών) εξετάστηκαν περαιτέρω με την ανάλυση (AIM), η οποία αποκάλυψε την ύπαρξη ενός κρίσιμου σημείου. Η σπουδαιότητα αυτού του κρίσιμου σημείου μας οδηγεί σε μία κλειστή αλληλεπίδραση τύπου κελύφους (ενδιάμεση από ιοντικό δεσμό), δεσμού υδρογόνου ή αλληλεπιδράσεις van der Waals. Τέλος, με την μέθοδο RDG επιβεβαιώσαμε την παρουσία αλληλεπιδράσεων διασποράς μεταξύ του ατόμου O των ανιόντων και των πρωτονίων των υποκαταστατών.

3.3.2.1 Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για το MOR-2 και το MOR-2-HA

Τα πειράματα ιοντοανταλλαγής που έγιναν, για τον προσδιορισμό της ισόθερμης καμπύλης, πραγματοποιήθηκαν ξεκινώντας από μία σχετικά μικρή αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (20 ppm) έως μία πολύ υψηλή (3700 ppm) σε όξινες συνθήκες (pH ~3). Να επισημάνουμε σε αυτό το σημείο ότι στα βιομηχανικά απόβλητα συναντάμε συνήθως ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων Cr(VI). Τα δεδομένα της ισόθερμης ρόφησης προσομοιώνονται με το μοντέλο Langmuir (όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3.2.1) και μας αποκαλύπτει τη μέγιστη ικανότητα ρόφησης του MOR-2 στα 193.7 ± 6.7 mg Cr(VI)/g του υλικού (αντιστοιχεί σε 403 mg $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ /g), το οποίο είναι από τα πιο υψηλά που έχει βρεθεί για τα MOFs (Πίνακας 3.3.2.1) και γενικότερα για τα υλικά με ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (LDHs, οργανικές ρητίνες και πορώδη οργανικά πολυμερή παρουσιάζουν μέγιστη ικανότητα ρόφησης 43-172 mg Cr(VI)/g). Η μέγιστη ικανότητα ρόφησης που βρέθηκε για το MOR-2 είναι σχετικά κοντά με αυτήν που είχαμε υπολογίσει θεωρητικά (173 mg Cr(VI)/g), λαμβάνοντας υπόψη την ανταλλαγή 8 ιόντων Cl^- με 4 ιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Η αναγέννηση του υλικού είναι εφικτή εάν κάνουμε μία επεξεργασία με HCl (~4M) και στη συνέχεια μπορεί να ξανά χρησιμοποιηθεί. Λεπτομερείς μελέτες αναγέννησης/ επαναχρησιμοποίησης θα αναφερθούν παρακάτω στα πειράματα ιοντοανταλλαγής σε στήλη.



Σχήμα 3.3.2.1 Τα δεδομένα ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (σε pH~3) για το MOR-2 και το MOR-2-HA αντίστοιχα. Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir (q_m : μέγιστη ικανότητα ρόφησης, b : σταθερά Langmuir και R^2 συντελεστής συσχέτισης)

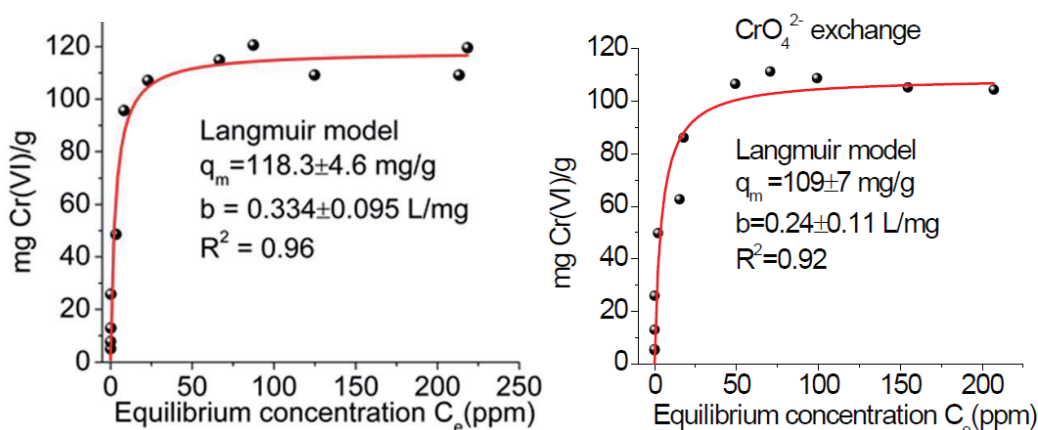
Έχουμε επίσης προσδιορίσει την μέγιστη ικανότητα ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και για το σύνθετο MOR-2-HA στα 162.8 ± 9.2 mg Cr(VI)/g και αυτά τα δεδομένα προσομοιώνονται το μοντέλο Langmuir (Σχήμα 3.3.2.1). Αν και αυτή η τιμή είναι λίγο μικρότερη από αυτή για το MOR-2, παραμένει υψηλή σχετικά με όσες έχουν αναφερθεί (Πίνακας 3.3.2.1).

Πίνακας 3.3.2.1 MOFs που έχουν αναφερθεί για την απομάκρυνση $Cr_2O_7^{2-}$ ανιόντων και οι ιδιότητες τους.

<i>Target</i>	<i>MOF-based sorbent</i>	<i>Capacity mg/g</i>	<i>Equilibrium time</i>	<i>Active pH range</i>	<i>Reusability</i>	<i>Ref.</i>
$Cr_2O_7^{2-}$	Co-SLUG-35	119	4h		Limited	338
	ABT·2ClO ₄	213-271	48h	-	-	96
	FIR-54	103	30min	-	Reusable	98
	ZJU-101	245	10min	-	-	339
	MOF-867	53	>12h	-	-	339
	1- SO ₄	166	2h	-	Reusable	100
	Ag ³⁻	167	24h	-	-	101
	MONT-1	211.8	24h	-	Reusable	340
	UiO-66-HA	126	-	-	-	Διατριβή
	MOR-1-HA	242^a-280^b	3min	1-8	Reusable	Διατριβή
	FIR-53	74	10min	-	Reusable	98
	Cu-BTC	48	-	2-8	Reusable	341
	γ-Fe ₂ O ₃ /C@HKUST-1	101.4	>5h	3-9	Reusable	342
	MP@ZIF-8	136.56	16h	3-9	Reusable	343
	IL-MIL-100(Fe)	285.7	5h	2-9	-	344
	[Ag(L ²⁴³)](CF ₃ CO ₂)(H ₂ O)	207	320min	-	Limited	345
	MOR-2	403	1min	>1	Reusable	Διατριβή
	Fe-galic acid MOFs	1709.2	72h	3-10	Limited	346
	Cd(II) MOF	288	2h	-	-	347

3.3.2.2 Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης CrO_4^{2-} για το MOR-2 και το MOR-2-HA

Έχουμε ερευνήσει επίσης την ικανότητα ρόφησης του MOR-2 για CrO_4^{2-} ανιόντα. Να τονίσουμε ότι πριν την παρούσα μελέτη δεν είχε μελετηθεί κανένα MOF για ρόφηση τόσο διχρωμικών όσο και χρωμικών ανιόντων (Πίνακας 3.3.2.1 και Πίνακας 3.3.2.2). Τα δεδομένα από την ισόθερμη ρόφησης προσομοιώνονται με το μοντέλο Langmuir (Σχήμα 3.3.2.2) και αποκάλυψαν μέγιστη ικανότητα ρόφησης για το MOR-2 118.3 ± 4.6 mg Cr(VI)/g (αυτή η τιμή αναλογεί σε 265 mg CrO_4^{2-} /g). Αυτή η τιμή είναι 4 φορές μεγαλύτερη από των ροφητών CrO_4^{2-} που έχουν αναφερθεί έως τώρα (εκτός από τα υλικά που παρουσιάζουμε στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή) (Πίνακας 3.3.2.1). Ένα MOF με βάση το Pb^{2+} , έχει αναφερθεί πρόσφατα το οποίο έχει υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνση CrO_4^{2-} (145 mg Cr(VI)/g) από το MOR-2 αλλά δεν έχει πρακτικό ενδιαφέρον φυσικά για περιβαλλοντικούς λόγους (λόγω της τοξικότητας του Pb^{2+}).



Σχήμα 3.3.2.2 Τα δεδομένα ρόφησης CrO_4^{2-} (σε $\text{pH} \sim 7$) για το MOR-2 (αριστερά) και το MOR-2-HA (δεξιά). Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir (q_m : μέγιστη ικανότητα ρόφησης, b : σταθερά Langmuir και R^2 συντελεστής συσχέτισης)

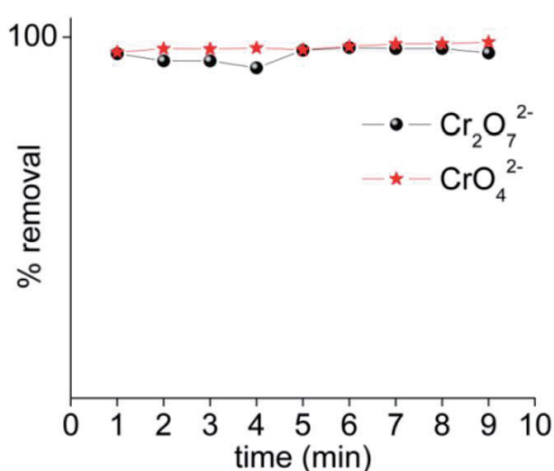
Το ποσό ρόφησης CrO_4^{2-} που βρήκαμε πειραματικά είναι σαφώς υψηλότερη από αυτή που υπολογίσαμε θεωρητικά (86 mg Cr(VI)/g), θεωρώντας ότι γίνεται ανταλλαγή 8 ιόντων Cl^- με 4 ιόντα CrO_4^{2-} . Έτσι προτείνουμε την ανταλλαγή των 8 ιόντων Cl^- με 2 ιόντα CrO_4^{2-} και 2 ιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Σε αυτήν την περίπτωση, η θεωρητικά υπολογισμένη ικανότητα απομάκρυνσης (129 mg Cr(VI)/g) είναι σχετικά κοντά στην τιμή που βρήκαμε πειραματικά. Περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται στον μηχανισμό ρόφησης Cr(VI). Επίσης, προσδιορίστηκε η μέγιστη ικανότητα ρόφησης CrO_4^{2-} για το σύνθετο υλικό MOR-2-HA. Τα αποτελέσματα από την ισόθερμη ρόφησης μας έδειξαν μία τιμή (109 ± 7 mg Cr(VI)/g) κοντά σε αυτήν του MOR-2.

3.3.2.3 Κινητική Μελέτη Cr(VI) για το MOR-2

Πίνακας 3.3.2.2 MOFs που έχουν αναφερθεί για την απομάκρυνση CrO_4^{2-} ανιόντων και οι ιδιότητες τους.

Target	MOF-based sorbent	Capacity mg/g	Equilibrium time	Active pH range	Reusability	Ref.
CrO_4^{2-}	SLUG-21	60	48h	-	-	102
	1-ClO ₄	62.9	6h	-	-	95
	1-NO ₃	37	NA	5-9	-	348
	Zn-Co-SLUG-35	68.5	2h	-	-	103
	ZIF-67	5.88-13.34	20-60min		Reusable	349
	MOR-2	265	1min	<10	Reusable	Διατριβή

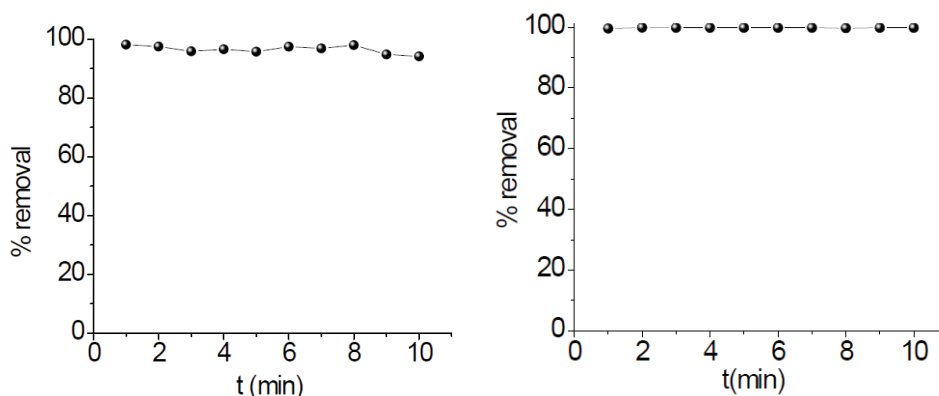
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι η ρόφηση των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ αλλά και CrO_4^{2-} ανιόντων από το MOR-2 βρέθηκαν εξαιρετικά γρήγορες. Παρατηρούμε ότι η ισορροπία επιτυγχάνεται εντός 1 λεπτού (για $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ αρχικής συγκέντρωση 21.6 ppm σε pH~ 3 και για CrO_4^{2-} αρχικής συγκέντρωσης 11.6 ppm σε pH~ 7) με ποσοστό απομάκρυνσης 99.1% (Σχήμα 3.3.2.3) Αυτή είναι και η μεγαλύτερη ταχύτητα ρόφησης Cr(VI) που έχει αναφερθεί για κάποιο υλικό (Πίνακας 3.3.2.2) ανάμεσα σε άλλους ροφητές ανταλλαγής ανιόντων (π.χ. τα LDHs απαιτούν αρκετές ώρες για να φτάσουν στην ισορροπία ανταλλαγής ιόντων). Αυτή η ταχεία διάχυση ανιόντων Cr(VI) στο κρυσταλλικό πορώδες δίκτυο του MOR-2 επιβεβαιώνει την ιδιαίτερα ισχυρή αλληλεπίδραση του Cr(VI) με αυτό το υλικό.



Σχήμα 3.3.2.3 Η ρόφηση διχρωμικών και χρωμικών ανιόντων από το MOR-2 (με αρχικές συγκεντρώσεις 21.6 και 11.6 ppm αντίστοιχα) συναρτήσει του χρόνου.

3.3.2.4 Κινητική Μελέτη Cr(VI) για το MOR-2-HA

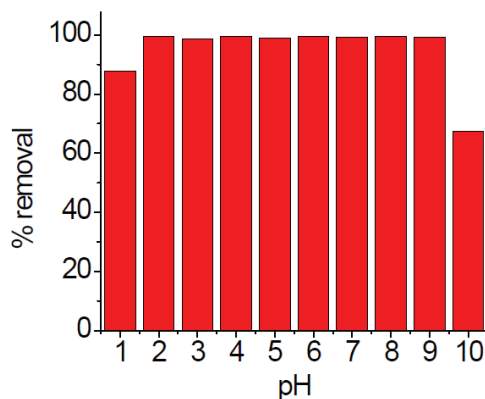
Η κινητική της ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ αλλά και CrO_4^{2-} ανιόντων μελετήθηκε επίσης και για το σύνθετο υλικό MOR-2-HA. Η απομάκρυνση των ανιόντων ολοκληρώνεται μέσα σε 1 λεπτό, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του αρχικού υλικού (Σχήμα 3.3.2.4). Πιθανόν αυτό συμβαίνει λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε αλγινικό οξύ (1% κατά βάρος), που έχει αμελητέα επίδραση στην κινητική ανταλλαγής των ανιόντων και για τα δύο είδη.



Σχήμα 3.3.2.4 Η απομάκρυνση διχρωμικών (δεξιά) και χρωμικών ανιόντων (αριστερά) από το MOR-2-HA (με αρχικές συγκεντρώσεις 21.6 σε pH~ 3 και 11.6 ppm σε pH~ 7 αντίστοιχα).

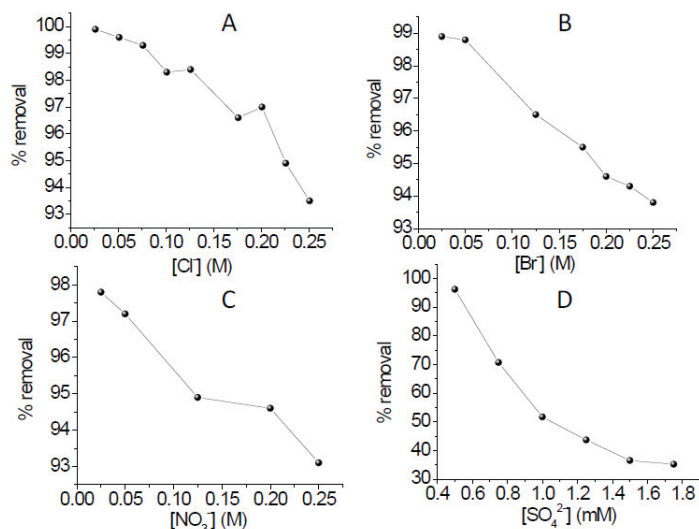
3.3.2.5 Μελέτη ιοντοανταλλαγής Cr(VI) σε μεταβλητό pH για το MOR-2

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, έδειξαν εξαιρετική ικανότητα ρόφησης Cr(VI) από πολύ όξινα έως αλκαλικά διαλύματα pH(1-10) (Σχήμα 3.3.2.5). Συγκεκριμένα, το MOR-2 παρουσιάζει 98.7-99.6 % ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) σε pH~ 2-9 (με αρχική συγκέντρωση χρωμίου 10.4 ppm), ενώ έχει μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης σε pH ~ 1 (87.8 %) και σε pH ~ 10 (68%).



Σχήμα 3.3.2.5 Η ολική απομάκρυνση Cr(VI) % για το MOR-2 σε σχέση με το pH (με αρχική συγκέντρωση ολικού Cr(VI) 10.4ppm).

3.3.2.6 Μελέτη Εκλεκτικότητας Cr(VI) για το MOR-2



Σχήμα 3.3.2.6 Τα δεδομένα από την ανταλλαγή διχρωμικών ανιόντων με την παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων A) Cl⁻, B) Br⁻, C) NO₃⁻ και D) SO₄²⁻. Η αρχική συγκέντρωση διχρωμικών ήταν 0.25 mM (pH~3).

Τα κοινά ανταγωνιστικά ανιόντα τα οποία συναντάμε συνήθως σε απόβλητα Cr(VI) είναι τα Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻ και SO₄²⁻. Η μελέτη που έγινε εδώ, με πειράματα ιοντοανταλλαγής διχρωμικών ανιόντων παρουσία των συγκεκριμένων ανιόντων (Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻ και SO₄²⁻) δεν έδειξαν να έχουν σχεδόν καμία επίδραση στην διαδικασία ιοντοανταλλαγής. Σε αυτό το συμπέρασμα οδηγηθήκαμε από τα αποτελέσματα, δεδομένου ότι η ικανότητα απομάκρυνσης διχρωμικών ήταν πολύ υψηλή (93-94 %) ακόμα και σε περίσσεια (1000 φορές) των ανταγωνιστικών (Σχήμα 3.3.2.6).

Αυτή η εκλεκτικότητα του MOR-2 για Cr₂O₇²⁻ δεν οφείλεται μόνο στο μεγαλύτερο φορτίου του ανιόντος (σε σύγκριση με τα Cl⁻, NO₃⁻ και Br⁻) αλλά και στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις του με τη δομή του υλικού. Η εκλεκτικότητα αυτή παρατηρείται ακόμα και παρουσία (2-4 φορές) περίσσειας ανταγωνιστικών SO₄²⁻, με τα ποσοστά ρόφησης Cr₂O₇²⁻ να είναι 52-96 % παρουσία SO₄²⁻. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε ότι στα βιομηχανικά απόβλητα η περιεκτικότητα των SO₄²⁻ είναι πολύ χαμηλότερη (80-100 φορές) από εκείνη των Cr₂O₇²⁻. Για αυτό και σε τέτοιες περιπτώσεις τα SO₄²⁻ ανιόντα δεν είναι σοβαρός ανταγωνιστής για την ιοντοανταλλαγή διχρωμικών ανιόντων από το MOR-2, όπως θα δούμε παρακάτω στα πειράματα με δείγματα βιομηχανικών λυμάτων.

3.3.2.7 Μελέτες ρόφησης Cr(VI), με πόσιμα και βιομηχανικά διαλύματα για το MOR-2-HA

Παρόλο που έχουν μελετηθεί αρκετά υλικά MOF ως προς τις ιδιότητες ιοντοανταλλαγής Cr(VI), υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα για πειράματα ρόφησης με πραγματικά δείγματα μολυσμένα με χρώμιο. Επομένως, αποφασίσαμε να ερευνήσουμε τις ιδιότητες ιοντοανταλλαγής του MOR-2 για βιομηχανικά λύματα και διαλύματα πόσιμου νερού μολυσμένα με ίχνη Cr(VI). Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω Πίνακα.

Τα βιομηχανικά λύματα που χρησιμοποιήσαμε στην έρευνα αυτή, ήταν υδατικά βιομηχανικά διαλύματα χρωμίου. Αυτά προκύπτουν από την έκπλυση των επιμεταλλωμένων μερών, μετά την απομάκρυνση τους από το λουτρό επιμετάλλωσης. Ανάλογα με την ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται στο στάδιο της έκπλυσης, οι συγκεντρώσεις Cr(VI) παρουσιάζουν ένα εύρος τιμών από πολύ υψηλές (> 1000 ppm) έως μέτριες (<100 ppm) ή και χαμηλές (<10 ppm). Επιπλέον, τα απόβλητα Cr(VI) περιλαμβάνουν μία μικρή ποσότητα H₂SO₄ (μία τυπική αναλογία CrO₃/H₂SO₄, που χρησιμοποιείται για την επιχρωμίωση είναι 50-150).

Πίνακας 3.3.2.7 Τα αποτελέσματα από τα πειράματα ανταλλαγής Cr(VI) με βιομηχανικά και πόσιμα διαλύματα για το MOR-2.

Τύπος Διαλύματος	pH	C ₀ ^α (ppb)	C _e ^α (ppb)	% Απομάκρυνση
Βιομηχανικά απόβλητα ^β	8	23300	870 ^γ	96.3
Βιομηχανικά απόβλητα ^δ	7	448.3	42.2	90.6
Βιομηχανικά απόβλητα ^ε	3	481.5	49.8	89.7
Πόσιμο νερό ^{στ}	7	31.4	3.1	90.1
Πόσιμο νερό ^{στ}	7	107.6	9.0	91.6
Πόσιμο νερό ^{στ}	7	273.5	2.0	99.3
Πόσιμο νερό ^{στ}	7	448.3	1.8	99.6

^α Η συγκέντρωση ολικού Cr μετρήθηκε με ICP-MS, ^β δείγμα χωρίς επεξεργασία (όπως το παραλάβαμε από τη βιομηχανία), ^γ η τελική συγκέντρωση επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας αναλογία V/m 500 mLg⁻¹, ενώ σε όλα τα υπόλοιπα η αναλογία ήταν 1000 mLg⁻¹, ^δ το διάλυμα αραιώθηκε στα 23 ppm και pH~8, ^ε το διάλυμα αραιώθηκε στα 5170 ppm και pH~2, ^{στ} φυσικό μεταλλικό νερό με Ca²⁺: 30.5 ppm, Mg²⁺: 12.2 ppm, K⁺: 1.2 ppm, Na⁺: 21.4 ppm, HCO₃⁻: 88 ppm, Cl⁻: 21 ppm και SO₄²⁻: 28 ppm.

Είχαμε στην διάθεση μας δύο τύπους βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία μας τα παραχώρησε μία εταιρεία επιμετάλλωσης (το έχουμε αναφέρει και προηγουμένως). Ένα σε όξινες συνθήκες (Α) με διχρωμικά ανιόντα σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση (5110 ppm, pH~ 1.8) και ένα δεύτερο (Β) σε βασικές συνθήκες χρωμικών ανιόντων (52 ppm, pH~ 8). Το πρώτο δείγμα (Α) ήταν υπερβολικά πυκνό, για να χρησιμοποιηθεί ως έχει σε εργαστηριακό επίπεδο. Για αυτόν τον λόγο αραιώθηκε ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 1 ppm $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (pH~ 3 μετά την αραιώση) και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ιοντοανταλλαγής με το MOR-2. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε το βιομηχανικό δείγμα (Β) χρωμικών, όπως ήταν αρχικά αλλά και αραιωμένο (συγκέντρωσης 1 ppm), για πειράματα ιοντοανταλλαγής για το MOR-2.

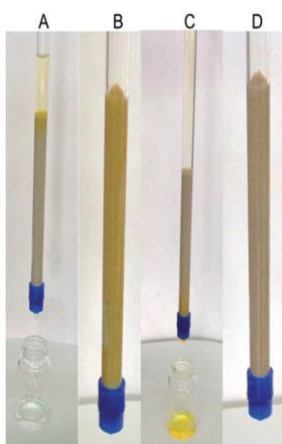
Τα αποτελέσματα, για τα πειράματα ιοντοανταλλαγής με αυτού του είδους τα διαλύματα, έδειξαν υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης (90-96 %) όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.3.2.7. Για τα πειράματα, με τα αραιωμένα διαλύματα, η συγκέντρωση ολικού χρωμίου βρέθηκε < 50 ppb, κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια.

Τα διαλύματα πόσιμου νερού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαλύματα φυσικού μεταλλικού νερού, τα οποία επιμολύναμε με ίχνη CrO_4^{2-} (συγκέντρωσης ολικού Cr = 31-448 ppb). Αυτά τα διαλύματα περιείχαν πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις από ποικιλία ανταγωνιστικών ανιόντων (όπως Cl^- , HCO_3^- , και SO_4^{2-}). Συγκεκριμένα, οι αναλογίες των ανιόντων Cl^- , HCO_3^- , και SO_4^{2-} ήταν σε περίσσεια 68-978, 167-2391 και 34-483 φορές μεγαλύτερης από το Cr(VI), αντίστοιχα. Επιπλέον, το MOR-2 έδειξε αξιοσημείωτη ικανότητα απομάκρυνσης CrO_4^{2-} σε αυτά τα πειράματα, με τα ποσοστά να κυμαίνονται υψηλά (90-99.6 %). Η τελική συγκέντρωση ολικού χρωμίου, για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με πόσιμο νερό μετά την ιοντοανταλλαγή, βρέθηκαν 2-9 ppb, πολύ κάτω από τα επιτρεπτά επίπεδα για το Cr(VI). Έτσι και εδώ αυτά τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα της εξαιρετικής εκλεκτικότητας του υλικού για τα CrO_4^{2-} ανιόντα.

3.3.2.8 Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) (με τη μορφή $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) της στήλης MOR-2-HA/άμμου

Όπως παρατηρήθηκε και παραπάνω, το MOR-2 δεν είναι κατάλληλο για χρήση σε στήλες ανταλλαγής ιόντων, καθώς σχηματίζει εναιώρημα στο νερό. Έτσι, διαπερνά μέσα από τη στήλη που περιέχει MOR-2 αναμεμιγμένο με πυριτική άμμο (αδρανή υλικό). Σε αντίθεση, με το MOR-2-HA το οποίο παραμένει στην στήλη MOR-2-HA αναμεμιγμένο με πυριτική

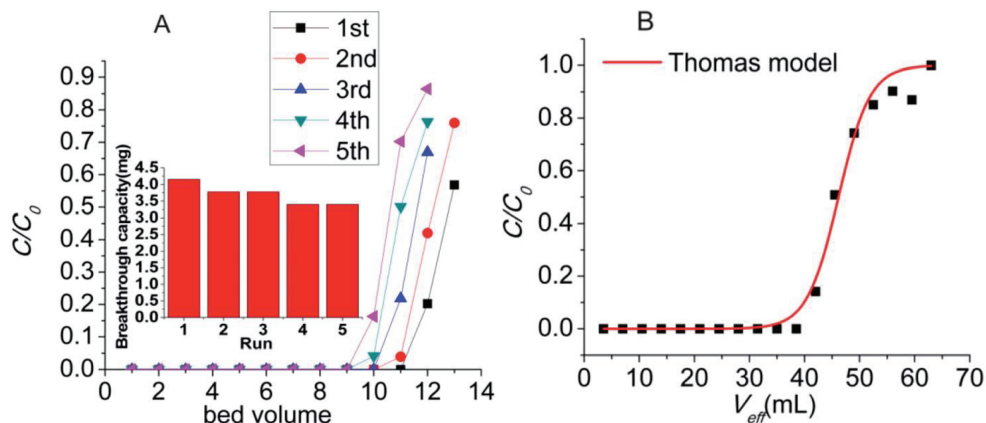
άμμο (τα απόβλητα ήταν διαυγή διαλύματα όπως παρατηρήσαμε με τη δέσμη λέιζερ παραπάνω). Οι στατικές φάσεις στις στήλες που χρησιμοποιούνται για πειράματα ιοντοανταλλαγής είναι μείγματα MOR-2-HA με πυριτική άμμο, αντί σκέτου MOR-2-HA γιατί η άμμος μας παρέχει σταθερότητα, ακινητοποιώντας τα σωματίδια του σύνθετου υλικού. Επιπλέον, η ανάμιξη του σύνθετου υλικού με περισσότερη ποσότητα από την άμμο κάνει την ιοντοανταλλαγή σε στήλη μια οικονομικότερη λύση απομάκρυνσης Cr(VI). Στην πραγματικότητα, οι στήλες περιέχουν σύνθετο υλικό MOR-2-HA σε περιεκτικότητα 1-2 % και επομένως το κύριο συστατικό τους είναι η άμμος. Και πάλι οι στήλες ήταν εξαιρετικά αποτελεσματικές για την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα.



Σχήμα 3.3.2.8α Ιοντοανταλλακτική στήλη MOR-2-HA/άμμου (0.05: 5 κ.β.) A) ρόφηση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (αρχικής συγκέντρωσης 108 ppm, σε pH~ 3), B) Στήλη που έχει ροφήσει $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, C) Αναγέννηση στήλης με HCl (~4M), D) Στήλη μετά τη διαδικασία αναγέννησης.

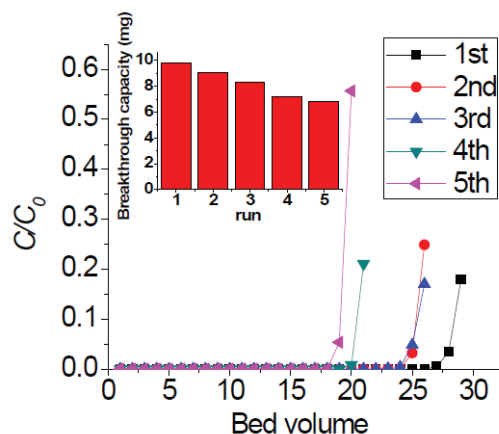
Αρχικά, πραγματοποιήσαμε πειράματα ιοντοανταλλαγής σε στήλη με ένα διάλυμα διχρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 108 ppm σε pH~3. Η ρόφηση των διχρωμικών ανιόντων μπορεί να παρατηρηθεί ακόμα και με γυμνό μάτι (Σχήμα 3.3.2.8α). Τα αποτελέσματα έδειξαν breakthrough capacity ίση με 11 όγκους κλίνης (όπου τα δείγματα είχαν συγκέντρωση ολικού Cr ≤ 10 ppb, δηλαδή πολύ κάτω από τα επιτρεπτά όρια). Η στήλη μπορεί να αναγεννηθεί με επεξεργασία HCl (~4M) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3.2.8α με τον αποχρωματισμό της. Μία δεύτερη χρήση της στήλης παρουσίασε μικρή μείωση στην ικανότητα ρόφησης ενός όγκου κλίνης (στους 10 όγκους κλίνης) σε σύγκριση με την αρχική χρήση της. Ακόμα και μετά από 5 χρήσεις της στήλης (με καθαρισμό και επαναχρησιμοποίηση) η ικανότητα ρόφησης της παραμένει υψηλή (9 όγκοι κλίνης, Σχήμα 3.4.3β). Έτσι, η μέγιστη ικανότητα ρόφησης της στήλης είναι 4.2 mg (1^η χρήση), 3.8 mg (2^η και 3^η χρήση) και 3.4 mg (4^η και 5^η χρήση).

Για τον υπολογισμό της μέγιστης ικανότητας ρόφησης της στήλης, η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής έγινε μέχρι τον κορεσμό της (το σημείο όπου η τελική συγκέντρωση που πέρανε από τη στήλη έγινε ίση με την αρχική). Στη συνέχεια, τα δεδομένα προσομοιώθηκαν με την εξίσωση Thomas (Σχήμα 3.3.2.8β). Αυτό το μοντέλο υποθέτει ότι η αντίσταση μεταφοράς σωματιδίων μέσα στο σωματίδια δεν έχει καμία επίδραση στην διαδικασία ιοντοανταλλαγής στη στήλη.



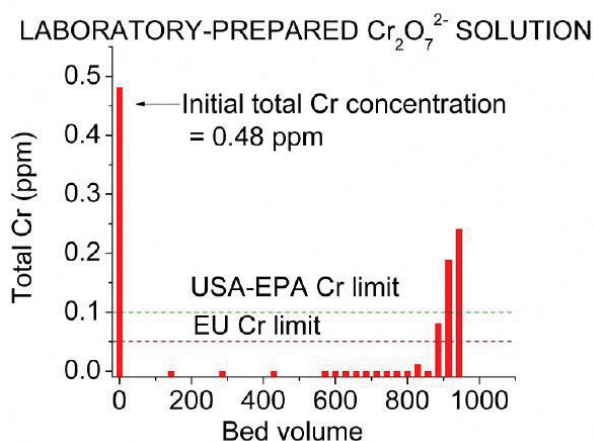
Σχήμα 3.3.2.8β A) Breakthrough καμπύλες για πέντε κύκλους (C = η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη (0.05: 5), C_0 = αρχική συγκέντρωση διαλύματος $Cr_2O_7^{2-} = 108$ ppm, $pH \sim 3$, με ρυθμό ροής ~ 1.75 mL/min). B) Προσομοίωση δεδομένων με την εξίσωση Thomas ($q_{max}=100$ mg/g, $k_{Th}= 0.006$ L/mg, με $R^2= 0.985$).

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν μέγιστη ικανότητα ρόφησης στα $q_{max}=100$ mg/g, που βρίσκεται αρκετά κοντά σε αυτήν που υπολογίστηκε πειραματικά (98.2 mg/g), από την διαφορά της τελικής από την αρχική συγκέντρωση διχρωμικών που περνάει από την στήλη. Άλλη μία σημαντική παράμετρος για την ιοντοανταλλαγή σε στήλες είναι ο βαθμός χρησιμοποίησης της στήλης, ο οποίος ορίζεται ως η αναλογία του σημείου breakthrough προς την μέγιστη ικανότητα ρόφησης της στήλης. Αυτή η αναλογία πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στην μονάδα (100%). Ο βαθμός χρησιμοποίησης της στήλης του MOR-2-HA/άμμου υπολογίστηκε ότι είναι 84.6 %, αρκετά υψηλή τιμή που δείχνει την εξαιρετικά αποτελεσματική απόδοση της στήλης.



Σχήμα 3.3.2.8γ Breakthrough καμπύλες για πέντε κύκλους (C = η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφηση από την στήλη MOR-2-HA/άμμος (0.1:5), C_0 = αρχική συγκέντρωση διαλύματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 108$ ppm, pH ~ 3, με ρυθμό ροής ~1 mL/min, στήλη).

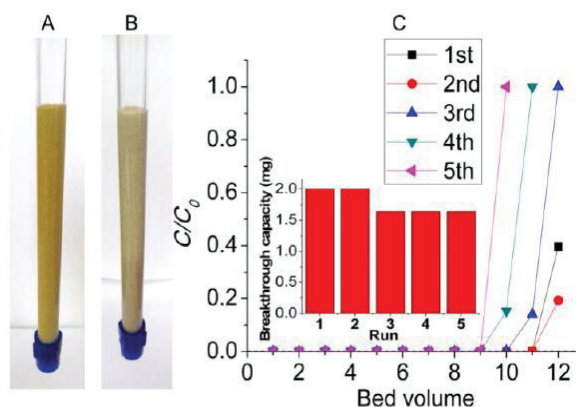
Πραγματοποιήσαμε επίσης, πειράματα για τα οποία είχαμε διπλασιάσει την ποσότητα του σύνθετου υλικού MOR-2-HA στη στήλη (100 mg), με την ίδια συγκέντρωση αρχικού διχρωμικού διαλύματος (108 ppm). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η στήλη έχει μέγιστη ικανότητα ρόφησης 9.8 mg (σχεδόν την διπλάσια από την προηγούμενη) ενώ ακόμα και μετά από πέντε επαναλήψεις χρήσης της η μέγιστη ικανότητα ρόφησης παρέμεινε σχετικά υψηλά στα 6.8 mg (Σχήμα 3.3.2.8γ).



Σχήμα 3.3.2.8δ Συγκέντρωση ολικού Cr (ppm) διαλύματος (αρχικής συγκέντρωσης 0.48 ppm, pH ~ 3), μετά τη διέλευση του από την στήλη MOR-2-HA/άμμος (0.05 : 5, ρυθμός ροής ~ 1.75 mL/min) σε σχέση με τον όγκο κλίνης (1 όγκος κλίνης = 3.5 mL).

Για να έχουμε μία ολοκληρωμένη εικόνα ως προς την συμπεριφορά της στήλης για διαλύματα διχρωμικών ανιόντων, κρίθηκε απαραίτητη και η μελέτη για διαλύματα διχρωμικών μικρής συγκέντρωσης. Έτσι, πραγματοποιήσαμε πειράματα ιοντοανταλλαγής σε στήλη με την συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος να είναι 0.48 ppm (pH~3), μία πολύ χαμηλή συγκέντρωση η οποία βρίσκεται ωστόσο πάνω από τα επιτρεπτά επίπεδα. Αυτή η διαδικασία παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, διότι οι συμβατικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση Cr(VI) δεν είναι αποτελεσματικές σε χαμηλές συγκεντρώσεις (σε επίπεδα ppb). Αξίζει να τονίσουμε ότι μία στήλη MOR-2-HA/άμμου που περιέχει μόνο 50 mg του σύνθετου υλικού (και 5 g άμμου) ήταν αποτελεσματική στην επεξεργασία 3 L (857 όγκων κλίνης) αραιού διαλύματος Cr(VI), ενώ τα διαλύματα που διέρχονται από τη στήλη βρέθηκαν να έχουν ολική συγκέντρωση χρωμίου <12 ppb (Σχήμα 3.3.2.8δ).

3.3.2.9 Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) (με τη μορφή CrO₄²⁻) της στήλης MOR-2-HA/άμμου



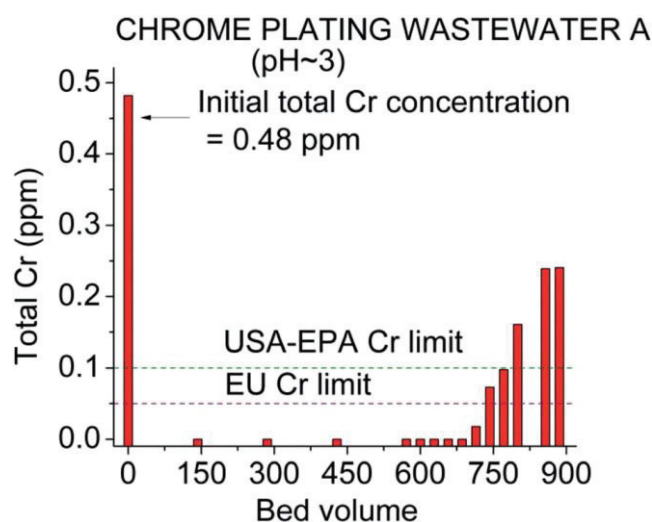
Σχήμα 3.3.2.9 Α) Στήλη που έχει ροφήσει CrO₄²⁻ ανιόντα, Β) η ίδια στήλη μετά την αναγέννησή της (επαναφορά χρώματός της), C) Breakthrough καμπύλες για πέντε χρήσεις της στήλης MOR-2-HA/άμμου(0.1:5) για CrO₄²⁻ ανιόντα (C= συγκέντρωση εκροής, C₀=52 ppm σε pH~7, με ρυθμό ροής ~1.0 mL/min), ένθετο: οι αντίστοιχες μέγιστες ικανότητες ρόφησης.

Πραγματοποιήσαμε επίσης μελέτες ιοντοανταλλαγής CrO₄²⁻ στην στήλη MOR-2-HA/άμμου (σταθερή φάση 0.1 g MOR-2-HA και 5 g άμμο). Τέτοια μελέτη πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά για ένα ροφητικό υλικό με βάση MOF. Παρατηρήσαμε ότι στην πρώτη και στη δεύτερη χρήση της στήλης η breakthrough ικανότητα ρόφησης ήταν στους 11 όγκους κλίνης (με συγκέντρωση ολικού χρωμίου <47 ppb, κάτω από τα όρια) με μέγιστη ικανότητα ρόφησης 2

mg CrO₄²⁻, ενώ στην τρίτη υπήρξε μία μικρή μείωση των όγκων κλίνης στους 9 (κατά 2) με μέγιστη ικανότητα ρόφησης 1.638 mg CrO₄²⁻. Ωστόσο, για την τέταρτη και πέμπτη χρήση της στήλης η μέγιστη ικανότητα ρόφησης παρέμεινε σταθερή όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 3.3.2.9. Όπως και με τα διχρωμικά ανιόντα, έτσι και εδώ μπορούμε να παρατηρήσουμε με γυμνό μάτι την αλλαγή του χρώματος στην στατική φάση της στήλης σε κίτρινη, μετά τη ρόφηση των χρωμικών ανιόντων. Επίσης πάλι μετά την κατεργασία της στήλης με διάλυμα HCl (~4 M) γίνεται η αναγέννηση του ροφητή και επανέρχεται το αρχικό χρώμα της στήλης.

3.3.2.10 Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Cr(VI) της στήλης MOR-2-HA/άμμου με βιομηχανικά λύματα

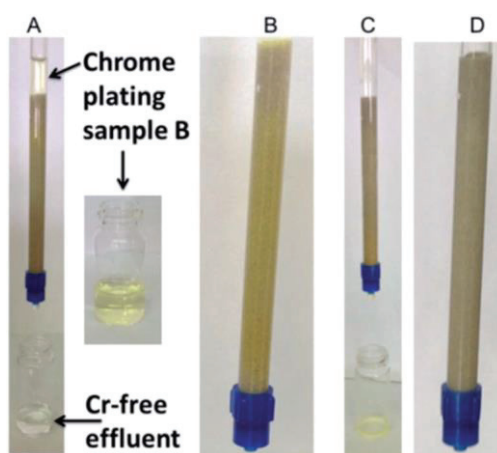
Το τελευταίο μέρος της μελέτης μας για τις ιοντοανταλλακτικές στήλες MOR-2-HA/άμμου, περιλάμβανε δοκιμές με δείγματα Cr(VI) από βιομηχανικά απόβλητα, τόσο στην μορφή των διχρωμικών όσο και χρωμικών ανιόντων. Αρχικά εξετάσαμε την συμπεριφορά της στήλης MOR-2-HA/άμμου (0.05:5) για ένα αραιωμένο δείγμα (A) (όπως έχουμε αναφέρει παραπάνω) συγκέντρωσης 0.48 ppm σε pH~3. Η στήλη έδειξε ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα στην επεξεργασία 2.5 L (714 όγκους κλίνης) διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης <18 ppb (Σχήμα 3.3.2.10α). Τα αποτελέσματα αυτά είναι αρκετά κοντά με εκείνα τα οποία είχαμε βρει, χρησιμοποιώντας διάλυμα διχρωμικών παρασκευασμένο στο εργαστήριο.



Σχήμα 3.3.2.10α Συγκέντρωση ολικού Cr (ppm) διαλύματος από βιομηχανικά απόβλητα (αρχικής συγκέντρωσης 0.48 ppm, pH ~ 3), που διέρχεται από την στήλη MOR-2-HA/άμμος (0.05 : 5 κ.β., ρυθμός ροής ~ 1.75 mL/min), σε σχέση με τον όγκο κλίνης μετά τη διέλευση του

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

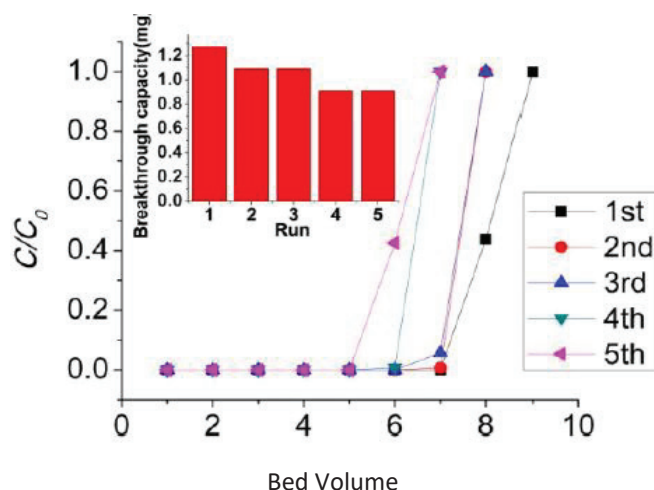
Το επόμενο βιομηχανικό δείγμα που δοκιμάστηκε για την στήλη MOR-2-HA/άμμου (0.1:5) ήταν το δείγμα (B) (όπως παραλήφθηκε, έχουμε αναφερθεί παραπάνω) αρχικής συγκέντρωσης 52 ppb και pH~8. Η στήλη έδειξε εξαιρετική απόδοση στην επεξεργασία του συγκεκριμένου λύματος, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί και οπτικά (Σχήμα 3.3.2.10β). Παρατηρούμε ότι το χρώμα της στατικής φάσης άλλαξε σε κίτρινο εφόσον ρόφησε τα χρωμικά ανιόντα, ενώ το χρώμα της επανήλθε στο αρχικό μετά την κατεργασία της με διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (~4M), με την διαδικασία της αναγέννησης.



Σχήμα 3.3.2.10β (A) Καθαρισμός διαλύματος χρωμικών βιομηχανικών αποβλήτων από την στήλη MOR-2-HA/άμμου, (B) Στήλη κορεσμένη από CrO_4^{2-} , (C) Αναγέννηση της στήλης με έκπλυση ~4M HCl, (D) Στήλη μετά τη διαδικασία αναγέννησης.

Πραγματοποιήθηκαν πέντε χρήσεις της στήλης (Σχήμα 3.3.2.10γ). Η πρώτη έδειξε breakthrough ικανότητα ρόφησης ίση με 7 όγκους κλίνης, με το ολικό χρώμιο για τα διαλύματα στην εκροή να είναι <10 ppb (100% απομάκρυνση Cr(VI)) και μέγιστη ικανότητα ρόφησης 1.27 mg. Παρατηρήσαμε, μία μικρή μείωση των όγκων κλίνης (κατά έναν) στην δεύτερη και τρίτη χρήση της στήλης με μέγιστη ικανότητα ρόφησης στα 1.09 mg. Ακόμα και για την τέταρτη και πέμπτη χρήση της στήλης η breakthrough ικανότητα ρόφησης της παρέμεινε στους πέντε όγκους κλίνης με μέγιστη ικανότητα ρόφησης 0.91 mg.

Τα δεδομένα ρόφησης της στήλης για τους πέντε κύκλους χρήσης της μπορούν να προσομοιωθούν σε πολύ μεγάλο βαθμό από την εξίσωση Thomas (Σχήμα 3.3.2.10δ). Οι προβλεπόμενες τιμές από αυτό το μοντέλο για την μέγιστη ικανότητα ρόφησης της στήλης είναι 11-14.6 mg CrO_4^{2-} ανά g MOR-2-HA, σε καλή συμφωνία με τις τιμές που βρέθηκαν πειραματικά 10.1-13.8 mg CrO_4^{2-} ανά g MOR-2-HA (Πίνακας 3.3.2.10). Επιπλέον, ο υψηλός βαθμός χρησιμοποίησης της στήλης (83.4-92.6 %) που βρέθηκε για την τελευταία δοκιμή της στήλης αποδεικνύει για άλλη μία φορά την εξαιρετική απόδοση της.

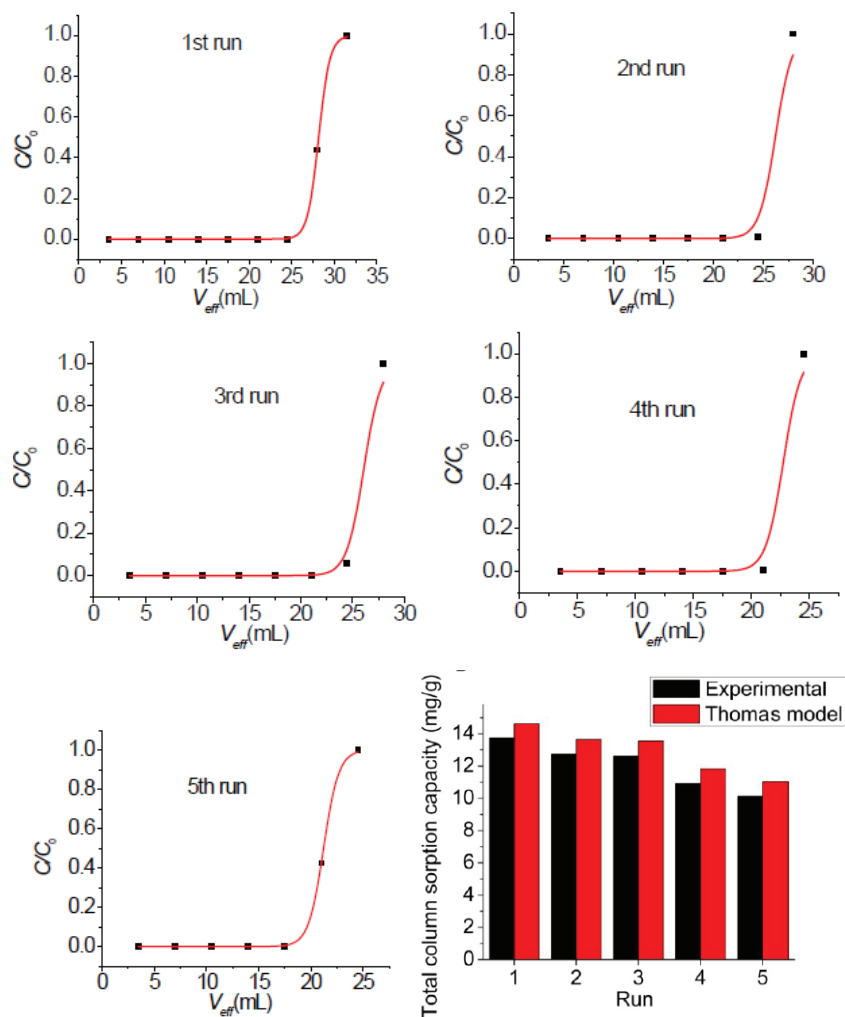


Σχήμα 3.3.2.10γ Οι Breakthrough καμπύλες για τους πέντε κύκλους χρήσης της στήλης (0.1:5) με βιομηχανικά απόβλητα (B)(αρχικής συγκέντρωσης 52 ppm, pH~8 και ρυθμό ροής ~1.0 mL/min.), ένθετο: οι αντίστοιχες μέγιστες ικανότητες ρόφησης.

Πίνακας 3.3.2.10 Δεδομένα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις από την εξίσωση Thomas για τα πειράματα με το βιομηχανικό λύμα (B) για τη στήλη (MOR-2-HA/ άμμο 0.1:5).

Κύκλος Χρήσης Στήλης	Αποτελέσματα Προσομοίωσης			Παράμετροι εξίσωσης Thomas	
	$\frac{K_{Th}q_{max}m}{Q}$	$\frac{K_{Th}C_0}{Q}$	R ²	K _{Th} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{max} (mg/g)
1ος	43.155	1.533	0.999	0.029481	13.76
2ος	32.209	1.228	0.973	0.023615	12.73
3ος	31.645	1.213	0.983	0.023327	12.63
4ος	30.368	1.336	0.980	0.025692	10.91
5ος	29.324	1.382	0.999	0.026577	10.13

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ



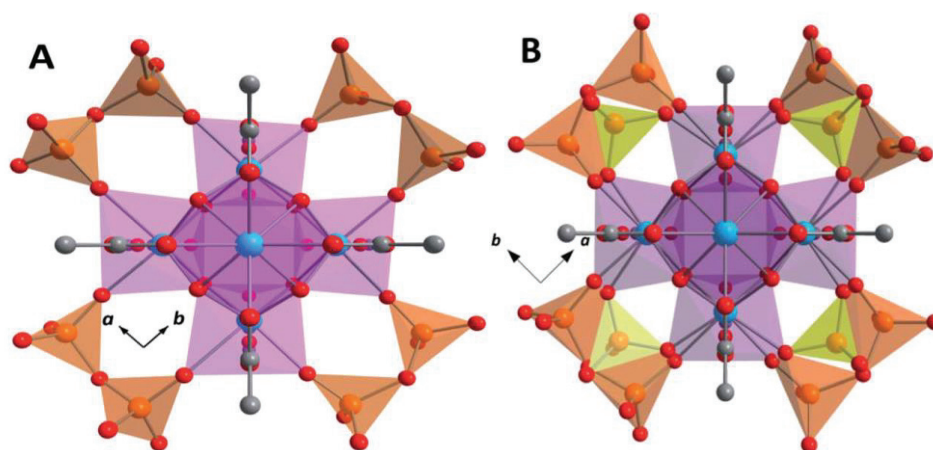
Σχήμα 3.3.2.10δ Προσομοιώσεις των breakthrough καμπυλών με την εξίσωση Thomas για τα πειράματα με το βιομηχανικό λύμα (B) για τη στήλη (MOR-2-HA/άμμου 0.1:5) και οι προβλεπόμενες τιμές της μέγιστης ικανότητας ρόφησης (από την εξίσωση Thomas) και πειραματικές για πέντε κύκλους χρήσης της στήλης.

3.3.2.11 Μηχανισμός Ρόφησης Cr(VI) από το MOR-2

Τα παραπάνω αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι το MOR-2 είναι ένας ιδιαίτερα καλός ροφητής για το Cr(VI) και αυτό μας ώθησε στο να προσπαθήσουμε να προσδιορίσουμε τον μηχανισμό αυτής της ρόφησης. Έτσι ξεκινήσαμε με την υπόθεση ότι η ύπαρξη πυριδυλ-μεθυλο-αμμωνιακών λειτουργικών ομάδων θα μπορούσε να είναι ένας λόγος που εξηγεί την εύκολη ανταλλαγή Cl^- από τα οξοανιόντα Cr(VI). Πράγματι, οι υπολογισμοί DFT, χρησιμοποιώντας $[PhNH_2CH_2-PyH]^{2+}$ ως μοντέλο για το μόριο του υποκαταστάτη H_2PATP έδειξε μία αλληλεπίδραση $[PhNH_2CH_2PyH(Cr_2O_7)]$, η οποία χαρακτηρίζεται από τρεις δεσμούς υδρογόνου. Η εκτιμώμενη ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι $37.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Επιπλέον οι θεωρητικοί υπολογισμοί έδειξαν ότι το CrO_4^{2-} αποπρωτονώνει είτε το τμήμα της πυριδίνης είτε το τμήμα του μεθυλαμμωνίου του υποκαταστάτη και μετασχηματίζεται σε HCrO_4^- , το οποίο σχετίζεται με το $[\text{PhNH}_2\text{CH}_2\text{Py}]$ μέσω δεσμών υδρογόνου.

Το γεγονός ότι η δομή του MOR-2 διατηρεί την κρυσταλλικότητα του μετά την ρόφηση Cr(VI) μας επέτρεψε να επιλύσουμε τη δομή των υλικών που απομονώθηκαν μετά την ιοντοανταλλαγή μέσω των μετρήσεων PXRD. Θα πρέπει να τονίσουμε ότι η κρυσταλλικότητα του MOR-2 διατηρήθηκε μετά την ιοντοανταλλαγή τόσο των διχρωμικών ανιόντων, η οποία πραγματοποιήθηκε σε χαμηλό pH όσο και των χρωμικών ανιόντων, όπου πραγματοποιήθηκε σε ουδέτερο pH.



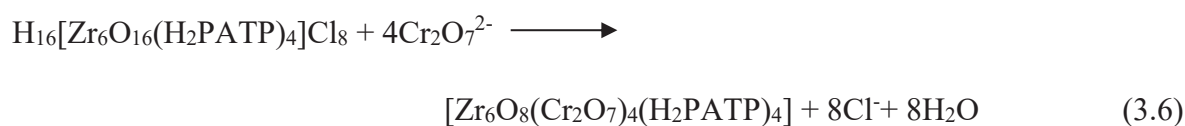
Σχήμα 3.3.2.11 Οι δομές της βασικής δομικής μονάδας για τα A) MOR-2@Cr₂O₇²⁻ και B) MOR-2@CrO₄²⁻.

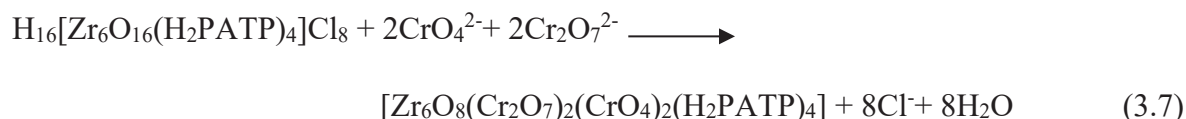
(Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι και Cr: πορτοκάλι).

Σύμφωνα με τα αναλυτικά αποτελέσματα που είδαμε παραπάνω, το MOR-2@Cr₂O₇²⁻ περιέχει 8 Cr(VI) ή 4 Cr₂O₇²⁻ ανά πλειάδα Zr₆. Έτσι στο αρχικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της δομής του MOR-2@Cr₂O₇²⁻, τοποθετήθηκαν 4 Cr₂O₇²⁻ σε τυχαίες θέσεις μέσα στους πόρους και η δομή επιλύθηκε με μεθόδους simulation annealing (χρησιμοποιώντας Materials Studio). Παρατηρήσαμε μετά το τέλος της διαδικασίας simulation annealing ότι τα Cr₂O₇²⁻ βρίσκονταν πολύ κοντά στις πλειάδες Zr₆ σε στενή γειτνίαση με τα τερματικά νερά και τις υδροξυλομάδες. Έτσι δημιουργήσαμε ένα μοντέλο στο οποίο τα διχρωμικά ανιόντα αντικαθιστούν τους τερματικούς υποκαταστάτες στο ισημερινό επίπεδο του πυρήνα Zr₆ και ο τρόπος ένταξης των διχρωμικών να είναι n¹,n¹:μ₂. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε το δομικό αυτό μοντέλο σαν αρχική δομή για την ανάλυση Rietveld που μας έδωσε το τελικό (βελτιστοποιημένο) δομικό μοντέλο (Σχήμα 3.3.2.11).

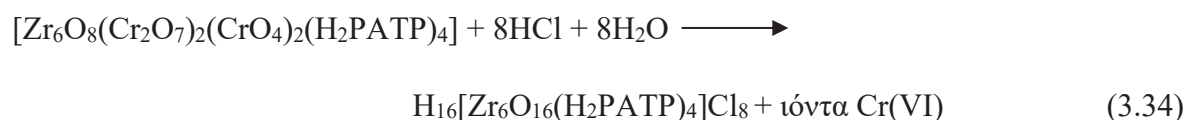
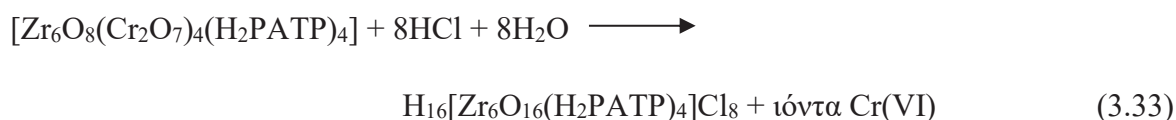
Με τον ίδιο τρόπο επιλύθηκε και βελτιστοποιήθηκε η δομή του MOR-2@CrO₄²⁻. Τα αναλυτικά δεδομένα για το υλικό που έχει ροφήσει χρωμικά ανιόντα, έδειξαν την παρουσία 6 Cr(VI) ανά μονάδα Zr₆. Θεωρώντας ότι το συνολικό φορτίο των ανταλλάξιμων ανιόντων θα είναι 8 (δεδομένου ότι αφαιρούνται από το υλικό 8 Cl⁻), είναι προφανές ότι το MOR-2@CrO₄²⁻ περιέχει 2 CrO₄²⁻ και 2 Cr₂O₇²⁻ ανά μεταλλική πλειάδα Zr₆. Το MOR-2@CrO₄²⁻ απομονώθηκε σε ουδέτερο pH, στο οποίο το κυρίαρχο είδος Cr(VI) είναι το CrO₄²⁻. Ωστόσο, σε αυτό το pH και σε υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) (το MOR-2@CrO₄²⁻ απομονώθηκε σε συγκέντρωση ~10 mM), το Cr(VI) υπάρχει και ως Cr₂O₇²⁻ (δεν είναι αμελητέο, μπορεί να φθάσει έως 20% του ολικού χρωμίου). Πάλι δημιουργήσαμε ένα αρχικό μοντέλο δομής με τα χρωμικά και τα διχρωμικά ανιόντα να τοποθετούνται σε τυχαίες θέσεις μέσα στους πόρους και επίσης παρατηρήσαμε μετά τη διαδικασία simulation annealing ότι τα ανιόντα βρίσκονται πολύ κοντά στα τερματικά OH και H₂O του Zr₆. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργήθηκε ένα μοντέλο με τέσσερις μεικτούς υποκαταστάτες CrO₄²⁻/Cr₂O₇²⁻ (επιλέχθηκε 0.25 occupancy για το κάθε ένα από τα ανιόντα σύμφωνα με τη ομάδα συμμετρίας *I4/m*), με τον τρόπο ένταξης του ανιόντος να είναι της μορφής n¹, n¹:μ₂- (Σχήμα 3.3.2.11β). Το μοντέλο αυτό μετά την διαδικασία simulation annealing βελτιστοποιήθηκε με ανάλυση Rietveld, που έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα επιβεβαιώνοντας την ορθότητα του επιλεγμένου δομικού μοντέλου. Εκτός από τις διαφορές στη δομική μονάδα του Zr₆, τα δύο υλικά MOR-2@Cr₂O₇²⁻ και MOR-2@CrO₄²⁻ παρουσιάζουν παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά με αυτά του αρχικού MOR-2.

Έτσι τα αποτελέσματα από του θεωρητικούς υπολογισμούς και τις δομικές μελέτες αποκάλυψαν ότι (α) οι λειτουργικές ομάδες πυριδυλ-μεθυλ-αμμωνίου του υποκαταστάτη αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα χρωμικά και τα διχρωμικά ανιόντα, παρέχοντας την κινητήρια δύναμη να οδηγηθούμε σε ιοντοανταλλαγή Cr(VI) και (β) τα τερματικά νερά και οι υδροξυλομάδες του Zr₆ αποτελούν τις τελικές θέσεις ρόφησης για τα ανιόντα χρωμίου. Με βάση τα παραπάνω ο σχηματισμός των MOR-2@Cr₂O₇²⁻ και MOR-2@CrO₄²⁻ μπορεί να περιγραφεί με τις εξισώσεις (αντίστοιχα):



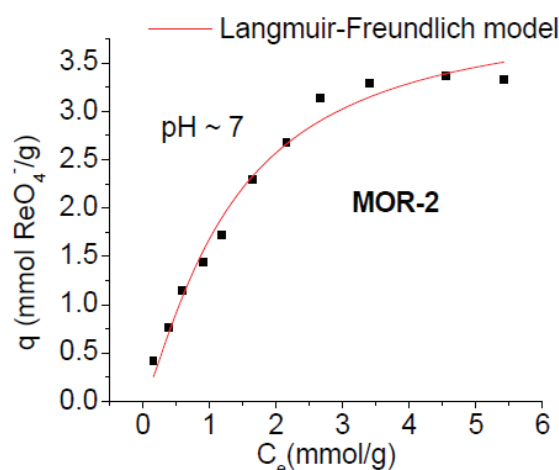


Επιπλέον, τα υλικά αυτά MOR-2@Cr₂O₇²⁻ και MOR-2@CrO₄²⁻ μπορούν να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν, μετά την κατεργασία τους με διάλυμα HCl όπως είδαμε και στις μελέτες προσρόφησης σε στήλες. Η διαδικασία αναγέννησης περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:



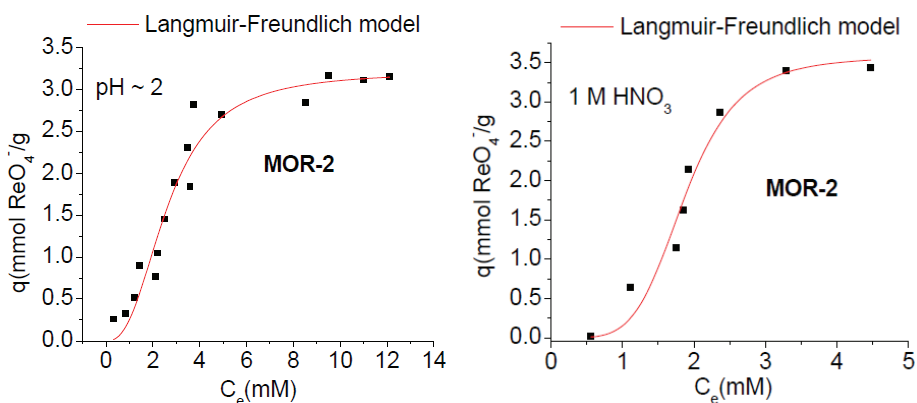
3.3.2.12 Προσδιορισμός ισόθερμης ρόφησης ReO₄⁻ για το MOR-2

Οι ισόθερμες ρόφησης ReO₄⁻ για το MOR-2 σε pH~7 παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.2.12α. Η προσομοίωση των δεδομένων με την Langmuir-Freundlich εξίσωση έδειξε μέγιστη ικανότητα ρόφησης 4.10 ± 0.40 mmol g⁻¹ για το MOR-2.



Σχήμα 3.3.2.12α Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης ReO₄⁻ για το MOR-2 (σε pH~7) και οι προσομοιώσεις τους με το μοντέλο Langmuir-Freundlich. (Δεδομένα προσομοίωσης MOR-2: R²=0.98, q_m = 4.1 ± 0.4 mmol/g, b = 0.75 ± 0.13 L/mmol, n = 0.78 ± 0.11).

Επίσης, προσδιορίσαμε την ισόθερμη ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2 σε όξινα διαλύματα ($\text{pH} \sim 2$) και τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή ικανότητα ρόφησης του υλικού, με τη μέγιστη τιμή να είναι $3.2 \pm 0.2 \text{ mmol g}^{-1}$ (Σχήμα 3.3.2.12α). Προκειμένου να προσομοιωθούν οι συνθήκες που επικρατούν σε ορισμένους τύπου πυρηνικά απόβλητα, διεξήχθησαν έρευνες ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2 σε διαλύματα νιτρικού οξέως συγκέντρωσης $\sim 1\text{M}$. Θα πρέπει να τονίσουμε πως η μέγιστη ικανότητα ρόφησης ReO_4^- που βρέθηκε για το MOR-2 κάτω από αυτές τις εξαιρετικά όξινες συνθήκες ήταν $3.6 \pm 0.3 \text{ mmol g}^{-1}$ (Σχήμα 3.3.2.12β), δηλαδή πολύ κοντά με την ικανότητα ρόφησης που βρήκαμε στα ουδέτερα υδατικά διαλύματα αλλά και στα διαλύματα με $\text{pH} \sim 2$. Η εξαιρετική ικανότητα ρόφησης του MOR-2 σε ισχυρά όξινα υδατικά διαλύματα, σε συνδυασμό και με τη σταθερότητά του κάτω από τόσο όξινες συνθήκες, κάνουν το υλικό ιδιαίτερα ελκυστικό σε πιθανές εφαρμογές για την κατεργασία των όξινων πυρηνικών αποβλήτων.

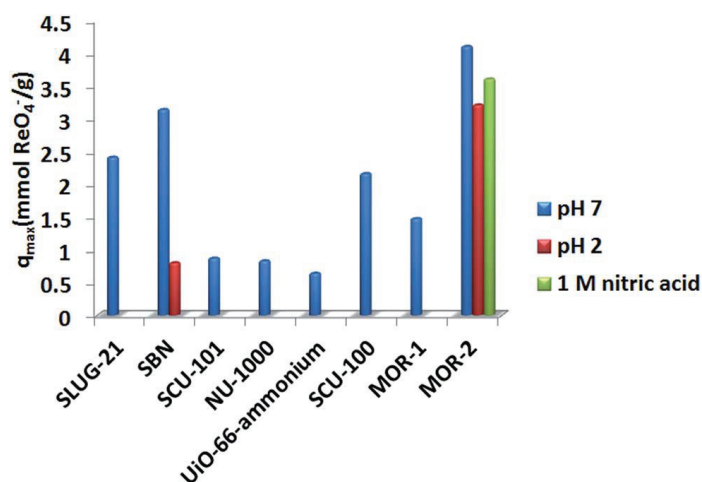


Σχήμα 3.3.2.12β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2 και οι προσομοιώσεις τους με το μοντέλο Langmuir-Freundlich, αριστερά: σε διαλύματα $\text{pH} \sim 2$.

(Δεδομένα προσομοίωσης: $R^2 = 0.94$, $q_m = 3.2 \pm 0.2 \text{ mmol/g}$, $b = 0.38 \pm 0.03 \text{ L/mmol}$, $n = 0.20 \pm 0.06$), δεξιά: σε διαλύματα 1M HNO_3 . (Δεδομένα προσομοίωσης: $R^2 = 0.95$, $q_m = 3.6 \pm 0.3 \text{ mmol/g}$, $b = 0.54 \pm 0.03\text{L/mmol}$, $n = 0.20 \pm 0.06$).

Στο Σχήμα 3.3.2.12γ παρουσιάζονται οι μέγιστες ικανότητες ρόφησης ReO_4^- για τα υλικά που έχουν αναφερθεί έως τώρα, οι οποίες ποικίλουν από $0.64\text{-}3.14 \text{ mmol ReO}_4^-$ ανά g σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα, με την μέγιστη να έχει βρεθεί για το MOR-2 για το οποίο η τιμή του παραμένει το ίδιο υψηλή και για τα όξινα υδατικά διαλύματα. Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι μόνο για ένα MOF (ένωση Ag^+), μελετήθηκε ρόφηση σε όξινα διαλύματα ($\text{pH} \sim 2$) η οποία όμως βρέθηκε 0.8 mmol g^{-1} , δηλαδή είναι πολύ μικρότερη από εκείνη του

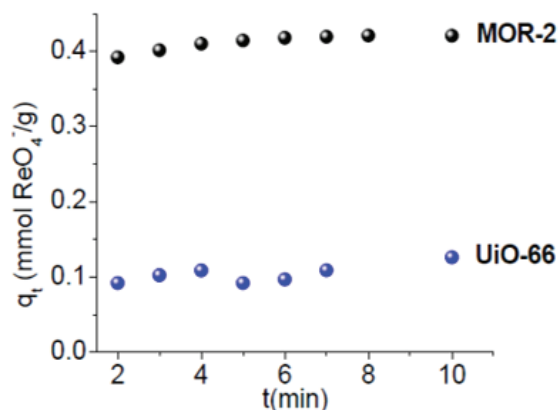
MOR-2 (3.2 mmol g^{-1}) σε παρόμοιες συνθήκες (Σχήμα 3.3.2.12γ). Επιπρόσθετα, πριν από την παρούσα μελέτη δεν έχει αναφερθεί κανένα MOF το οποίο να αναγεννάται και να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ρόφηση ReO_4^- , όπως θα αναφέρουμε και στην μελέτη ρόφησης ReO_4^- σε στήλη.



Σχήμα 3.3.2.12γ Σύγκριση μέγιστων ικανοτήτων ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2 με άλλα μεταλλοργανικά υλικά που έχουν μελετηθεί.

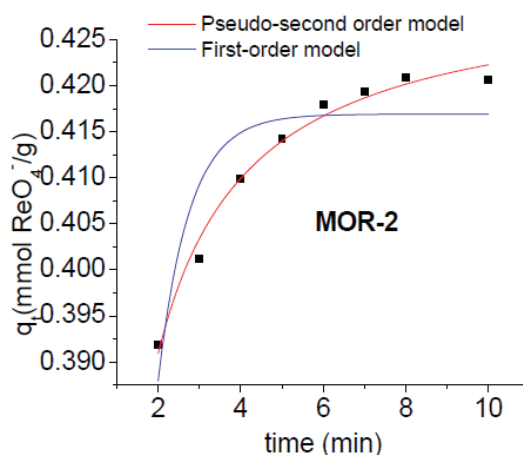
3.3.2.13 Κινητική Μελέτη ReO_4^- για το MOR-2

Η ρόφηση ανιόντων ReO_4^- από το MOR-2 βρέθηκε να είναι εξαιρετικά γρήγορη, καθώς η ισορροπία ρόφησης επιτυγχάνεται εντός 5-6 λεπτών. (Σχήμα 3.3.2.13α). Το MOR-2 εμφανίστηκε πιο αποτελεσματικό από το UiO-66, διότι απομάκρυνε το 72% της αρχικής περιεκτικότητας σε ReO_4^- (0.58 mM , $\text{pH} \sim 7$) του διαλύματος σε αντίθεση με το UiO-66 που απομάκρυνε μόλις το 21%. Παρατηρούμε και εδώ, όπως και από τα δεδομένα ισόθερμης ρόφησης την υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης ReO_4^- από το MOR-2. Πιθανώς, η παρουσία λειτουργικών ομάδων αμμωνίου/πυριδινίου μπορεί να αλληλοεπιδράσει έντονα με ReO_4^- (όπως γνωρίζουμε), ως αποτέλεσμα την σημαντικά υψηλότερη απόδοση ρόφησης ReO_4^- του MOR-2 σε σύγκριση με εκείνη του υλικού UiO-66 που δε περιέχει λειτουργικές ομάδες.

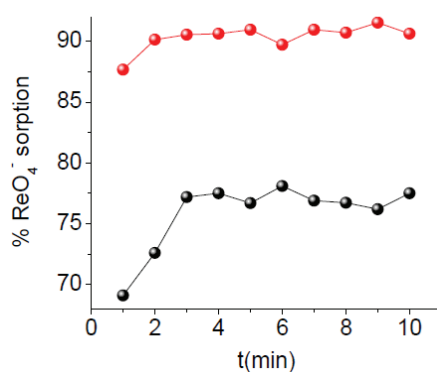


Σχήμα 3.3.2.13α Κινητικά δεδομένα ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2 και το UiO-66 (με αρχική συγκέντρωση $\text{ReO}_4^- = 0.58 \text{ mM}$ σε $\text{pH} \sim 7$).

Τα κινητικά δεδομένα για το MOR-2 προσομοιώθηκαν και με τα δύο κινητικά μοντέλα, ωστόσο το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης Ho-Mckay είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα (Σχήμα 3.3.2.13β). Διεξήχθησαν επίσης μελέτες κινητικής ρόφησης για το MOR-2 με διαλύματα ReO_4^- με χαμηλές συγκεντρώσεις (5.4 και 26.8 mM). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το MOR-2 είναι ικανό να επιτύχει απομάκρυνση 78 και 91%, αντίστοιχα και η ισορροπία επιτυγχάνεται μέσα σε 2-3 λεπτά (Σχήμα 3.3.2.13γ).



Σχήμα 3.3.2.13β Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2 με την 1^{ης} τάξεως εξίσωση Lagergen και την ψευδο-δεύτερη εξίσωση Ho-Mckay. (Δεδομένα προσομοίωσης για το MOR-2: Lagergen $R^2 = 0.78$, $q_e = 0.417 \pm 0.002 \text{ mmol/g}$, $k_L = 1.34 \pm 0.09 \text{ min}^{-1}$ και Ho-Mckay $R^2 = 0.98$, $q_e = 0.431 \pm 0.001 \text{ mmol/g}$, $K_2 = 11.4 \pm 0.6 \text{ g/mmol} \cdot \text{min}$)



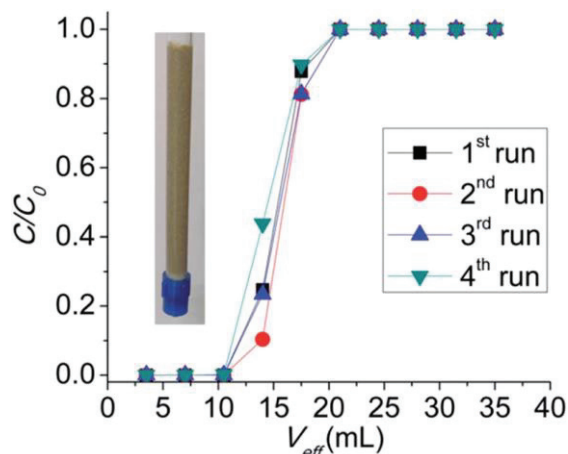
Σχήμα 3.3.2.13γ Κινητικά δεδομένα ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2 με χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις (με κόκκινο και μαύρο είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις ReO_4^- 26.8 μM και 5.4 μM , αντίστοιχα).

3.3.2.14 Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Re(VII) της στήλης MOR-2-HA/άμμου

Το τελευταίο βήμα στην ερευνά μας, ως προς τον προσδιορισμό ρόφησης ReO_4^- ήταν η μελέτη των ιδιοτήτων ρόφησης ReO_4^- σε στήλες, οι οποίες έχουν και περισσότερο ενδιαφέρον για πρακτικές εφαρμογές. Εδώ, θα πρέπει να τονίσουμε ότι δεν έχουν πραγματοποιηθεί ξανά μελέτες ρόφησης ReO_4^- σε στήλες για MOF. Από τα δεδομένα ρόφησης με ανάδευση βρήκαμε την ικανότητα ρόφησης του MOR-2 πολύ υψηλότερη από του MOR-1, για αυτό τον λόγο πραγματοποιήσαμε πειράματα ρόφησης ReO_4^- σε στήλες μόνο για το υλικό MOR-2. Όπως και προηγουμένως, χρησιμοποιήσαμε σύνθετο υλικό MOR-2 με αλγινικό οξύ (HA), στην ιοντοανταλλακτική στήλη. Η στατική φάση της στήλης ήταν ένα μείγμα πυριτικής άμμου (99% κατά βάρος) και σύνθετου υλικού MOR-2-HA (1% κατά βάρος). Μια ανάλογη ιοντοανταλλακτική στήλη δοκιμάστηκε προηγουμένως για την ιοντοανταλλαγή Cr(VI) με πολύ καλά αποτελέσματα.

Τα πειράματα ιοντοανταλλαγής ReO_4^- σε στήλη που παρουσιάζονται εδώ έγιναν με αρχική συγκέντρωση 1.14 mM σε $\text{pH} \sim 7$. Τα δεδομένα από την ICP-MS έδειξαν, ότι 10.5 mL διαλύματος διήλθαν από την στήλη με συγκεντρώσεις $\text{Re} \leq 0.024$ ppm (1.29×10^{-4} mM) αποδεικνύοντας ουσιαστικά την ποσοτική απομάκρυνση ReO_4^- από την στήλη. Η στήλη μπορεί και εδώ να αναγεννηθεί με ένα διάλυμα HCl (~4 M) και να επαναχρησιμοποιηθεί παρουσιάζοντας παρόμοια αποτελέσματα ρόφησης με την

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ



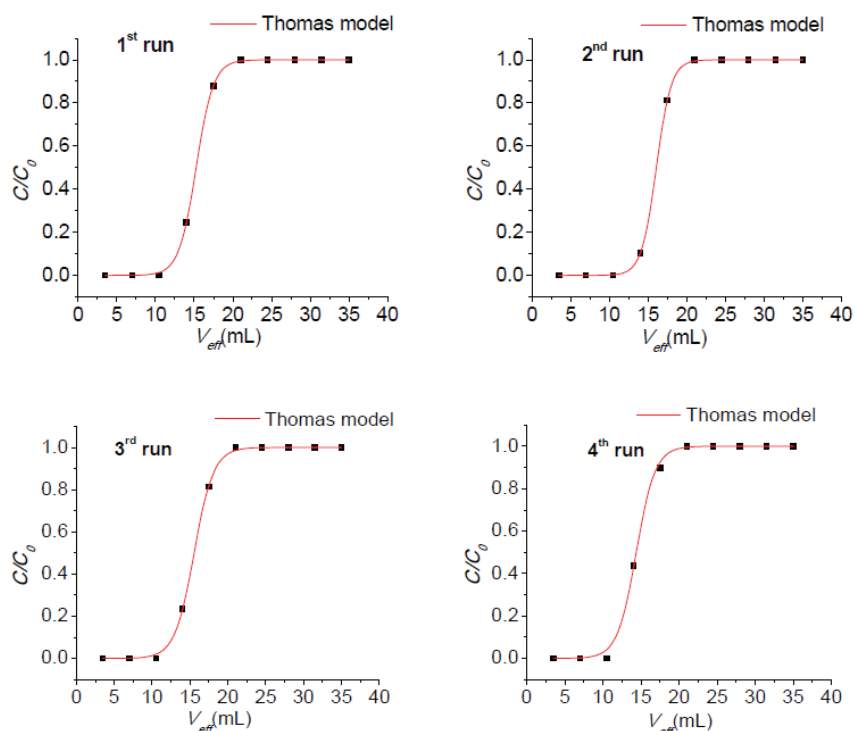
Σχήμα 3.3.2.14α Breakthrough καμπύλες για τέσσερις κύκλους χρήσης της στήλης (C = η συγκέντρωση εκροής, μετά την ρόφιση από την στήλη, C_0 = αρχική συγκέντρωση $\text{ReO}_4^- = 1.14 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim 7$, ρυθμός ροής 1.75 mL/min , ένας όγκος κλίνης = 3.5 mL , στατική φάση MOR-2-HA/άμμος = $0.05: 5 \text{ g}$). Ένθετο: η στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ιοντοανταλλαγής ReO_4^- .

πρώτη χρήση της. Είναι αξιοσημείωτο ότι η στήλη διατηρεί την αρχική ικανότητα ρόφισης ακόμη και μετά από τέσσερις κύκλους αναγέννησης/επαναχρησιμοποίησης (Σχήμα 3.3.2.14α).

Πίνακας 3.3.2.14 Δεδομένα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις από την εξίσωση Thomas για τα πειράματα ιοντοανταλλαγής ReO_4^- για τη στήλη (MOR-2-HA/άμμος 0.05:5).

Κύκλος Χρήσης Στήλης	Αποτελέσματα Προσομοίωσης			Παράμετροι εξίσωσης Thomas	
	$\frac{K_{Th}q_{max}m}{Q}$	$\frac{K_{Th}C_0}{Q}$	R^2	$K_{Th} (\text{L mmol}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$q_{max}(\text{mmol/g})$
1ος	13.667	0.896	0.999	1.374809	0.347946
2ος	16.728	1.040	0.999	1.596399	0.366740
3ος	12.107	0.778	0.999	1.194268	0.354816
4ος	11.606	0.807	0.999	1.238601	0.327951

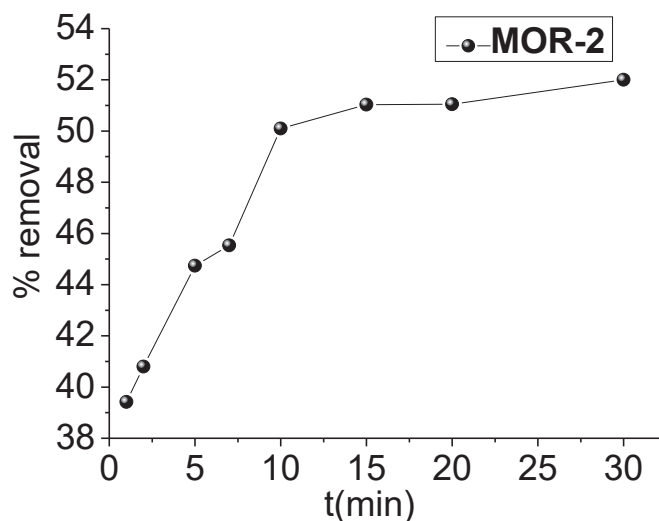
Έτσι, η μέγιστη ικανότητα ρόφησης βρέθηκε ίδια (0.24 mmol g^{-1}) και για τις τέσσερις χρήσεις της στήλης, ενώ τα δεδομένα μπορούν να προσομοιωθούν με την μοντέλο Thomas (Σχήμα 3.3.2.14β και Πίνακας 3.3.2.14). Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις παρουσιάζουν συνολική ικανότητα ρόφησης της στήλης από 0.33 έως 0.37 mmol ReO_4^- ανά γραμμάριο.



Σχήμα 3.3.2.14β Προσομοιώσεις των breakthrough καμπυλών με την εξίσωση Thomas για τα πειράματα ιοντοανταλλαγής ReO_4^- (αρχικής συγκέντρωσης 1.14 mM, pH~7 και ρυθμό ροής) για τέσσερις κύκλους χρήσης της.

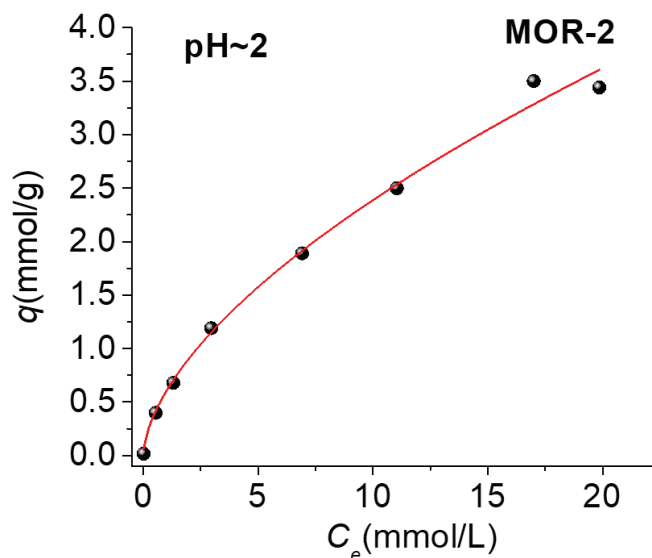
3.3.2.15 Προσδιορισμός ρόφησης TcO_4^- για το MOR-2

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν την υψηλή ικανότητα ρόφησης ReO_4^- του MOR-2. Αυτά είναι που μας ώθησαν να συνεχίσουμε τις έρευνες μας για την ρόφηση TcO_4^- . Έτσι, πραγματοποιήσαμε πειράματα ρόφησης χρησιμοποιώντας διαλύματα ReO_4^- με ίχνη $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ και διερευνήσαμε την επίδραση του χρόνου επαφής (από 2-60 λεπτά) σε pH~2, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3.2.15α. Παρατηρήσαμε, λοιπόν ότι η ρόφηση ήταν πολύ γρήγορη και η ισορροπία επιτεύχθηκε στα 10 πρώτα λεπτά.



Σχήμα 3.3.2.15α Τα δεδομένα κινητικής ρόφησης για διαλύματα ReO_4^- (0.54 mM, pH ~2) με ίχνη $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$.

Τα δεδομένα της ισόθερμης ρόφησης (Σχήμα 3.3.2.15β) για το MOR-2 σε pH ~ 2, (με αναλογία 15 mg ροφητή σε διάλυμα 10 mL) αποκάλυψαν μέγιστη ικανότητα ρόφησης στα 3.5 mmol g^{-1} . Αυτή η τιμή είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη ικανότητα ρόφησης ReO_4^- του MOF που βρήκαμε παραπάνω, υποδεικνύοντας έτσι την συνάφεια ReO_4^- και TcO_4^- .

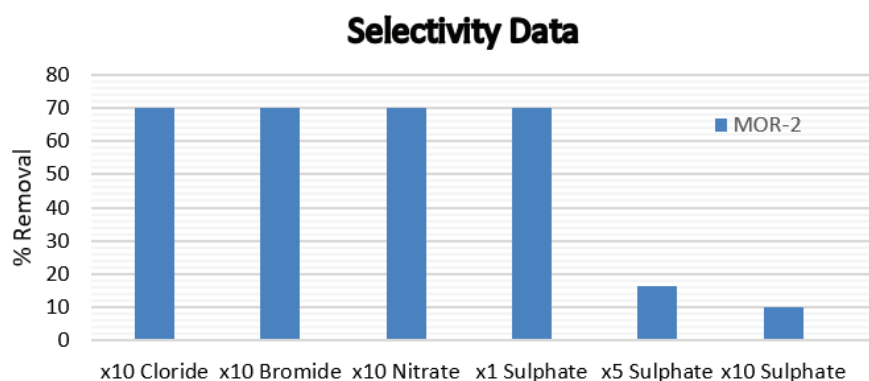


Σχήμα 3.3.2.15β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης τα οποία προσδιορίστηκαν, χρησιμοποιώντας διαλύματα ReO_4^- (0.54-26.9 mM, pH ~2) με ίχνη $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ και η προσομοίωσή τους με το μοντέλο Freundlich (Δεδομένα προσομοίωσης: $R^2=0.99$, $K_F = 0.59 \pm 0.05 \text{ mmol/g}$, $n = 1.6 \pm 0.09$).

Επιπλέον, μελετήσαμε την επίδραση ανταγωνιστικών ανιόντων όπως τα θειικά SO_4^{2-} ($0.01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) η οποία οδήγησε στην παρατήρηση της μείωσης ικανότητα ρόφησης (περίπου 80%), όπως παρατηρήθηκε επίσης στα αποτελέσματα ρόφησης ReO_4^- παρακάτω. Η αναγέννηση του MOR-2 πραγματοποιήθηκε με την έκπλυση του με διάλυμα 4 M υδροχλωρικού οξέως και στην συνέχεια με δις-απεσταγμένο νερό. Το MOR-2 επαναχρησιμοποιήθηκε για δεύτερο κύκλο και εμφάνισε την ίδια ικανότητα ρόφησης με τον πρώτο κύκλο.

3.3.2.16 Μελέτη Εκλεκτικότητας του MOR-2 για $\text{ReO}_4^- / \text{TcO}_4^-$

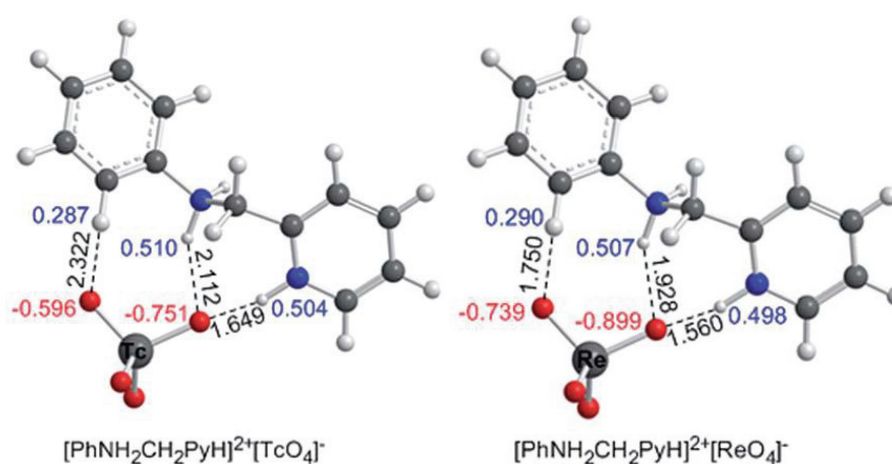
Προσδιορίσαμε, επίσης την ικανότητα ρόφησης ReO_4^- του MOR-2 παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων όπως Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-} . Για τα μονοσθενή ανιόντα (Cl^- , Br^- και NO_3^-) παρατηρήσαμε ότι δεν έχουν ουσιαστικά καμία επίδραση στις ιδιότητες ρόφησης ReO_4^- των υλικών. Έτσι, η ικανότητα απομάκρυνσης βρέθηκε να είναι 70% για το MOR-2 (δηλ. παρόμοια με εκείνη που βρήκαμε ελλείψει ανταγωνιστικών ανιόντων), στην παρουσία 10-πλάσιας περίσσειας Cl^- , Br^- και NO_3^- (αρχική συγκέντρωση ReO_4^- συγκέντρωση 0.58 mM) (Σχήμα 3.3.2.16). Επιπλέον, το MOR-2 έδειξε εξαιρετική ικανότητα ρόφησης ReO_4^- ακόμη και παρουσία τεράστιας περίσσειας (130 έως 600 -πλάσια περίσσεια) NO_3^- , όπως παρατηρήσαμε από τα δεδομένα της ισόθερμης για ReO_4^- σε 1 M νιτρικό οξύ (HNO_3) (όπως είδαμε παραπάνω). Αυτή η εξαιρετική εκλεκτικότητα του MOR-2 για ReO_4^- έναντι των NO_3^- είναι ιδιαίτερα ελκυστική για την κατεργασία πυρηνικών αποβλήτων, λόγω του ότι περιέχουν μεγάλες ποσότητες νιτρικών ανιόντων. Η ικανότητα ρόφησης ReO_4^- του MOR-2 δεν επηρεάστηκε από την παρουσία ισομοριακών συγκεντρώσεων SO_4^{2-} ανιόντων (τα ποσοστά απομάκρυνσης βρέθηκαν να είναι στο 70% (Σχήμα 3.3.2.16). Ωστόσο τα ποσοστά μειώθηκαν στο 16.3% παρουσία 5-πλάσιας περίσσειας SO_4^{2-} ανιόντων. Το θειικό ως δισθενές ανιόν και με την ικανότητα να αλληλεπιδρά ισχυρά με την ομάδα αμμωνίου/πυριδινίου του υποκαταστάτη, φαίνεται να είναι σοβαρός ανταγωνιστής για την ρόφηση ReO_4^- και TcO_4^- για το MOR-2. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη θεωρητική μελέτη που περιγράφεται παρακάτω.



Σχήμα 3.3.2.16 Αποτελέσματα ρόφησης ReO_4^- για το MOR-2 παρουσίας περίσσειας ανιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-} .

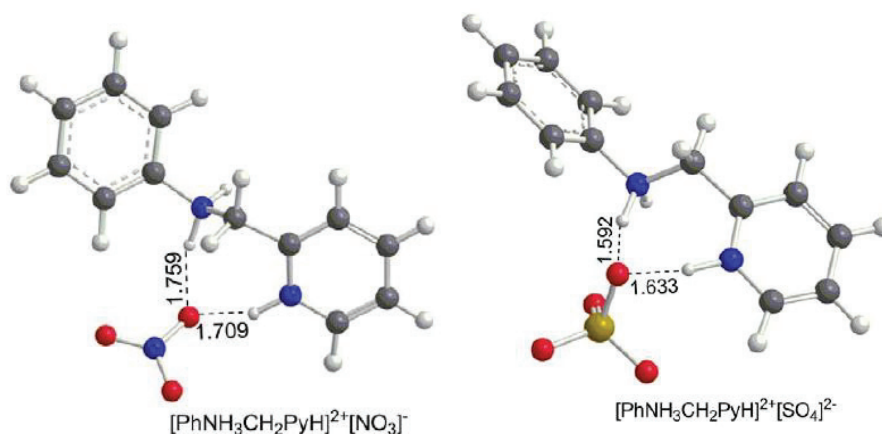
3.3.2.17 Μηχανισμός Ρόφησης $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ από το MOR-2

Προκειμένου να διασαφηνιστεί πλήρως ο μηχανισμός ρόφησης των $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ από το MOR-2, πέραν των πειραματικών αποτελεσμάτων που είχαμε, πραγματοποιήσαμε και θεωρητικές μελέτες. Η παρουσία των χηλικών πυριδυλ-μεθυλο-αμμωνιο λειτουργικών ομάδων του MOR-2 θα μπορούσε να είναι η κινητήρια δύναμη για την ανταλλαγή $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ στο συγκεκριμένο MOF. Για τον σκοπό αυτό, παρουσιάζουμε τους υπολογισμούς DFT χρησιμοποιώντας το υπόστρωμα $[\text{PhNH}_2\text{CH}_2\text{PyH}]^{2+}$ ως μοντέλο του H_2PATP υποκαταστάτη του MOR-2. Οι γεωμετρικές ισορροπίες 1:1 που σχηματίζονται μετά την αλληλεπίδραση των ανιόντων ReO_4^- και TcO_4^- με τα μοντέλα, υπολογίστηκαν με το Wb97xd/ADZP(M)U6-31G+(d)(E) και οι απεικονίσεις τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.2.17α.



Σχήμα 3.3.2.17α Απεικονίσεις θεωρητικών δομών που σχηματίζονται μεταξύ των ανιόντων TcO_4^- και ReO_4^- με το $[\text{PhNH}_2\text{CH}_2\text{PyH}]^{2+}$ (οι αποστάσεις δίνονται σε Å και οι αριθμοί με μπλέ και κόκκινο είναι θετικά και αρνητικά φορτία).

Μία λεπτομερής παρατήρηση του Σχήματος 3.3.2.17α, αποκαλύπτει τον σχηματισμό τριών δεσμών υδρογόνου, δύο N-H \cdots O και έναν C-H \cdots O κατά την σύνδεση του μοντέλου [PhNH₂CH₂-PyH]²⁺ με τα οξομεταλλικά ανιόντα ενώ η γεωμετρία ισορροπίας είναι 1:1 [PhNH₂CH₂-PyH]²⁺[MO₄](M= Tc, Re). Οι ενέργειες αλληλεπιδράσεων για τα [PhNH₂CH₂-PyH]²⁺[MO₄](M= Tc, Re) υπολογίστηκαν 23.0 και 26.4 kcal mol⁻¹, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.3.2.17β Απεικονίσεις γεωμετριών που σχηματίζονται μεταξύ των SO₄²⁻ και NO₃⁻ με το [PhNH₂CH₂PyH]²⁺ (οι αποστάσεις δίνονται σε Å).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ανιόντα TcO₄⁻ και ReO₄⁻ αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με το [PhNH₂CH₂PyH]²⁺ παρά με το [PhNH₃]⁺ λόγω του ότι το πρώτο σχηματίζει τρεις δεσμούς υδρογόνου αντί ενός. Οι ενέργειες σύνδεσης που υπολογίστηκαν έδειξαν ισχυρότερη αλληλεπίδραση των ανιόντων ReO₄⁻ από ότι των ανιόντων TcO₄⁻ και για το μοντέλο [PhNH₂CH₂PyH]²⁺. Αυτό οφείλεται στα μήκη των H \cdots O δεσμών υδρογόνου που είναι μικρότερα στην περίπτωση του ReO₄⁻. Επιπλέον, οι υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι τα ανιόντα NO₃⁻ και SO₄²⁻ αλληλεπιδρούν με το [PhNH₂CH₂PyH]²⁺ με ενέργεια σύνδεσης 23.4 και 38.6 kcal mol⁻¹, αντίστοιχα. Επίσης πρέπει να αναφέρουμε ότι και τα δύο ανιόντα σχηματίζουν δύο δεσμούς υδρογόνου N-H \cdots O με το ένα άτομο O (Σχήμα 3.3.2.17β). Για να εντυφώσουμε περισσότερο στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ανιόντων TcO₄⁻ και ReO₄⁻ με το [PhNH₂CH₂PyH]²⁺, προχωρήσαμε σε μία ανάλυση με υπολογισμούς (NBO) τροχιακών των ατόμων και των μορίων (AIM) και σε υπολογισμούς μειωμένης πυκνότητας (RDG). Από την ανάλυση (NBO) βρήκαμε τον μερικό ηλεκτροστατικό χαρακτήρα του MO₄⁻ \cdots [PhNH₂CH₂PyH]²⁺ (M= Tc, Re), εξαιτίας του αρνητικού φυσικού ατομικού φορτίου του ατόμου O των ανιόντων και των θετικών φυσικών ατομικών φορτίων των πρωτονίων που συμμετέχουν στον σχηματισμό των δεσμών υδρογόνου. Οι αλληλεπιδράσεις του δεσμού

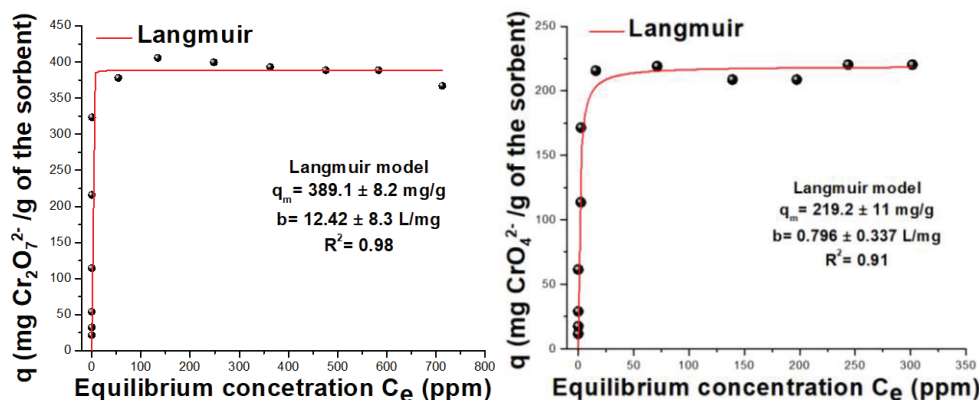
Ο··Η μεταξύ των ατόμων Ο των ανιόντων και των πρωτονίων των μοντέλων (των υποκαταστατών) εξετάσθηκαν περαιτέρω με την ανάλυση (AIM), η οποία αποκάλυψε την ύπαρξη ενός κρίσιμου σημείου. Η σπουδαιότητα αυτού του κρίσιμου σημείου μας οδηγεί σε μία κλειστή αλληλεπίδραση τύπου κελύφους (ενδιάμεση από ιοντικό δεσμό), δεσμού υδρογόνου ή αλληλεπιδράσεις van der Waals. Τέλος, με την μέθοδο RDG επιβεβαιώσαμε την παρουσία αλληλεπιδράσεων διασποράς μεταξύ του ατόμου Ο των ανιόντων και των πρωτονίων των υποκαταστατών.

Με βάση τη θεωρητική μελέτη, δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ των ενεργειών αλληλεπίδρασης του ReO_4^- (ή TcO_4^-) και των NO_3^- ανιόντων με τις λειτουργικές ομάδες των MOFs. Συνεπώς, η υψηλή εκλεκτικότητα των MOFs, ειδικά του MOR-2 για ReO_4^- και TcO_4^- έναντι των NO_3^- δεν μπορεί να εξηγηθεί βάση των αλληλεπιδράσεων των οργανικών υποκαταστατών. Είναι πιθανόν, ότι τα ανιόντα $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ μπορεί να δεσμεύονται πιο ισχυρά από ότι τα NO_3^- ανιόντα στις πλειάδες Zr_6 του πλέγματος του MOR-2, και εκεί να οφείλεται η υψηλή εκλεκτικότητα για $\text{Re(VII)}/\text{Tc(VII)}$. Πράγματι, ο υπολογισμός των φορτίων για τα άτομα των ReO_4^- , TcO_4^- και NO_3^- με τη μέθοδο (NBO) αποκάλυψε υψηλότερο αρνητικό φορτίο στα Ο των ReO_4^- και TcO_4^- (-0.773 και -0.630, αντίστοιχα) έναντι των Ο στα NO_3^- (-0.572). Έτσι, τα Ο των ανιόντων ReO_4^- και TcO_4^- αναμένεται να αλληλεπιδρούν πιο ισχυρά με τα σκληρά ιόντα Zr^{4+} και να εμφανίζουν μεγαλύτερη ικανότητα σύνδεσης από ότι με αυτά των NO_3^- ανιόντων. Συγκριτικά τα φορτία των ατόμων των SO_4^{2-} ανιόντων (-1.149) είναι υψηλότερα από αυτά των ανιόντων ReO_4^- και TcO_4^- , για αυτό και το SO_4^{2-} παρουσιάζει ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις με τις πλειάδες Zr_6 του MOR-2. Αυτό μας δίνει και μία επιπλέον εξήγηση γιατί παρατηρήθηκε μειωμένη ικανότητα ρόφησης του MOR-2 για τα ανιόντα $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ παρουσία περίσσειας SO_4^{2-} ανιόντων.

3.3.3 Προσδιορισμός ρόφησης Cr(VI) για το MOR-3

Για τον πλήρη προσδιορισμό ρόφησης Cr(VI) του MOR-3 εξετάσαμε την ικανότητα ρόφησης του τόσο σε όξινες συνθήκες (pH ~3), όπου το εξασθενές χρώμιο συναντάται στη μορφή των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντων όσο και σε ουδέτερο pH όπου το Cr(VI) είναι στη μορφή των CrO_4^{2-} ανιόντων. Έτσι, από τα πειράματα ιοντοανταλλαγής (Σχήμα 3.3.3.1), προσδιορίσαμε μέσω των ισοθέρμων καμπυλών τις μέγιστες ικανότητες ρόφησης του MOR-3 σε $389.1 \pm$

8.2 mg $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{g}$ και 219.2 ± 11 mg $\text{CrO}_4^{2-}/\text{g}$, αντίστοιχα για διχρωμικά και χρωμικά ανιόντα. Τιμές οι οποίες είναι αρκετά ικανοποιητικές για ρόφηση Cr(VI) τόσο από όξινα όσο και από ουδέτερα διαλύματα, σε σχέση με την απόδοση υλικών που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία.



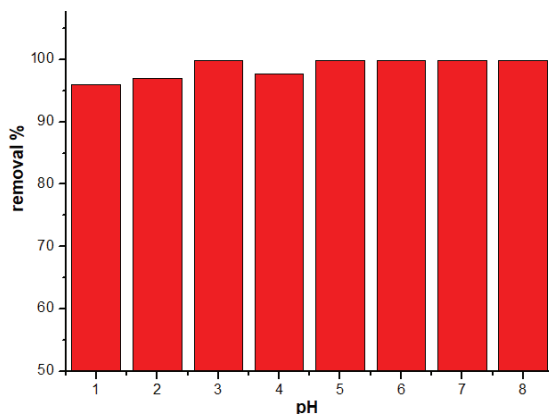
Σχήμα 3.3.3.1 Τα δεδομένα ρόφησης του MOR-3 αριστερά: για $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (σε pH~3) και δεξιά για CrO_4^{2-} (σε pH~7). Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir (q_m : μέγιστη ικανότητα ρόφησης, b : σταθερά Langmuir και R^2 συντελεστής συσχέτισης)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το MOR-3 σχετικά με την ταχύτατη κινητική ρόφησης του. Η ρόφηση των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ αλλά και CrO_4^{2-} ανιόντων από το MOR-3 επιτυγχάνεται στα δύο μόλις λεπτά επαφής του υλικού και με τα δύο είδη εξασθενούς χρωμίου. Παρατηρήσαμε ότι για $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντα αρχικής συγκέντρωσης 104 ppm σε pH~3 στο 1 λεπτό η ικανότητα απομάκρυνσης είναι 99.6% ενώ στο επόμενο λεπτό έχει υπάρξει η ισορροπία. Όσο για τα CrO_4^{2-} ανιόντα αρχικής συγκέντρωσης 52 ppm σε pH~7, παρατηρήσαμε ότι η ικανότητα απομάκρυνσης είναι 89% στο 1 λεπτό και στο επόμενο φθάνει την ισορροπία. Αυτή είναι και μία από τις γρηγορότερες ταχύτητες ρόφησης Cr(VI) που έχουν αναφερθεί για κάποιο υλικό ανάμεσα σε άλλους ροφητές ανταλλαγής ανιόντων. Αυτή η ταχεία διάχυση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και CrO_4^{2-} ανιόντων μας προϋδεάζει για μία ισχυρή αλληλεπίδραση του υλικού με το Cr(VI).

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον που παρουσιάζει το MOR-3, είναι ότι η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) δεν επηρεάζεται ούτε από τις συνθήκες pH (όξινες έως αλκαλικές) ούτε επίσης από την παρουσία μεγάλης περισσειας ανταγωνιστικών ανιόντων. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το Σχήμα 3.3.3.2, το MOR-3 παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης Cr(VI) από πολύ όξινα έως αλκαλικά διαλύματα pH (1-8).

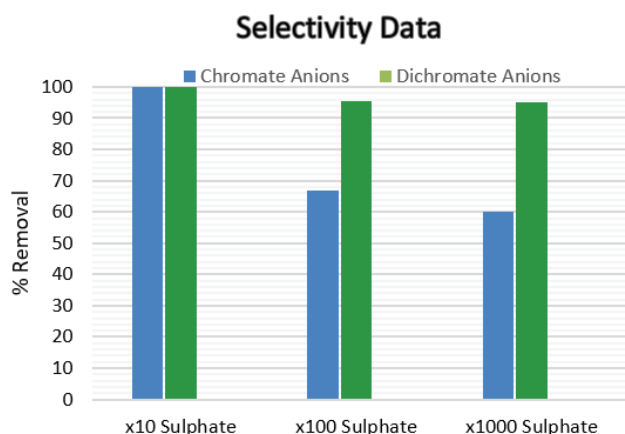
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Συγκεκριμένα, τα ποσοστά απομάκρυνσης βρίσκονται στο 99.8% για τις περισσότερες τιμές pH, με ελάχιστες εξαιρέσεις όπως στο pH~ 1 όπου η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) είναι 96%, σε pH~ 2 με ικανότητα απομάκρυνσης στα 97% και σε pH~ 4 με ικανότητα απομάκρυνσης στα 98%. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το MOR-3 έχει μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης και ουσιαστικά δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από τις συνθήκες pH των διαλυμάτων.



Σχήμα 3.3.3.2 Η ολική απομάκρυνση Cr(VI) % για το MOR-3 σε σχέση με το pH (με αρχική συγκέντρωση ολικού Cr(VI) 52 ppm).

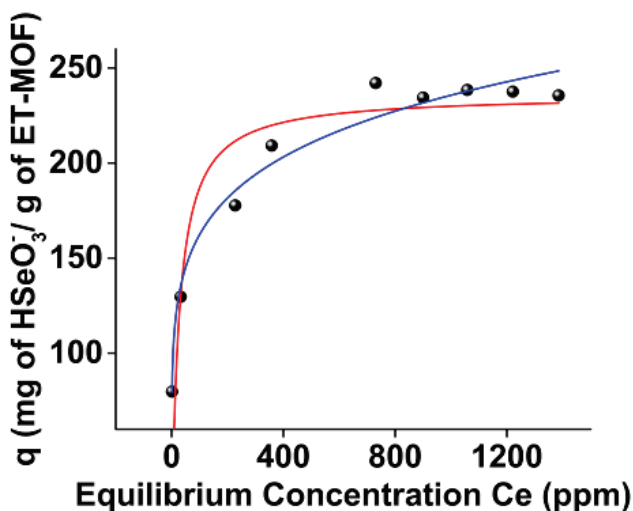
Στη συνέχεια μελετήσαμε την ικανότητα ρόφησης Cr(VI) του MOR-3 παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων (Σχήμα 3.3.3.3). Συγκεκριμένα εξετάσαμε μόνο την συμπεριφορά του MOR-3 παρουσία SO_4^{2-} ανιόντων, για τον λόγο ότι είναι δισθενές και επηρεάζει περισσότερο την απόδοση του υλικού. Έτσι, βρήκαμε τα ποσοστά απομάκρυνσης στα 99.8, 95.6 και 95% για περίσσεια 10, 100 και 1000 θεικών ανιόντων, αντίστοιχα (με αρχική συγκέντρωση 116 ppm CrO_4^{2-} ανιόντων σε pH~7). Η ικανότητα απομάκρυνσης για τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντα (αρχικής συγκέντρωσης 216 ppm σε pH~3) παρουσία περίσσειας 10, 100 και 1000 φορών SO_4^{2-} βρέθηκε 99.8, 67 και 60.1 %, αντίστοιχα (Σχήμα 3.3.3.3). Τα αποτελέσματα αυτού του υλικού ως προς την εκλεκτικότητα του έναντι των ανταγωνιστικών SO_4^{2-} ανιόντων είναι αξιοσημείωτη, άλλο ένα στοιχείο που μας φανερώνει πως η απόδοση του υλικού δεν επηρεάζεται από άλλους παράγοντες όπως το pH και η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Κατά συνέπεια, το MOR-3 αποτελεί ένα υλικό εξαιρετικά ελπιδοφόρο για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα βιομηχανικά απόβλητα (συνθήκες όξινου pH και παρουσία ποικιλίας ανταγωνιστικών ιόντων σε μεγάλες περιπτώσεις).



Σχήμα 3.3.3.3 Δεδομένα εκλεκτικότητας του MOR-3 για την ρόφηση Cr(VI) παρουσία περισσειας ανταγωνιστικών SO_4^{2-} ανιόντων.

3.3.4.1 Προσδιορισμός ρόφησης Se(IV) για το ET-MOF

Τα νέα μεταλλοργανικά πολυμερή με εύκολα ανταλλάξιμους τερματικούς υποκαταστάτες στις πλειάδες Zr_6 και με σχετικά μεγάλες ειδικές επιφάνειες αναμένεται να είναι ιδανικά ροφητικά για ανιόντα. Για αυτό τον λόγο στοχεύσαμε στη ρόφηση των ανιονικών ειδών Se και πιο συγκεκριμένα των Se(IV) (το οποίο συναντάται ως HSeO_3^- σε ουδέτερα διαλύματα και ως SeO_3^{2-} σε αλκαλικά διαλύματα $\text{pH} > 9$), Se(VI) (το οποίο συναντάται ως SeO_4^{2-} σε $\text{pH} > 2$) και των SeCN^- ανιόντων. Το σελήνιο εμφανίζεται στο περιβάλλον συνήθως σε τέσσερις καταστάσεις οξείδωσης ως Se^0 , Se^{2-} , Se(IV) και Se(VI). Εισέρχεται στα ύδατα μέσω της διάβρωσης, με τα επίπεδα μόλυνσης να αυξάνονται όλο και περισσότερο λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως η γεωργική απορροή και η εξόρυξη μετάλλων. Για την προστασία τόσο της υδρόβιας όσο και της ανθρώπινης υγείας, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) και η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) συνέστησαν μέγιστη συγκέντρωση σεληνίου σε πόσιμο νερό τα 10 ppb και η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US EPA) τα 50 ppb. Οι προσπάθειες επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων έχουν επικεντρωθεί στα κύριες μορφές όπως $\text{H}_x\text{SeO}_3^{2-x}$ και $\text{H}_x\text{SeO}_4^{2-x}$ λόγω της υψηλής διαλυτότητάς τους στο νερό. Ωστόσο, ενδιαφέρον υπάρχει και για τα ανιόντα SeCN^- , που υπάρχουν επίσης στα απόβλητα από βιομηχανίες δύλισης και εξόρυξης πετρελαίου. Τα τοξικά σεληνοκυανικά ανιόντα παράγονται λόγω του συνδυασμού στοιχειακού σεληνίου (Se^0) με ελεύθερα κυανιούχα (CN^-).

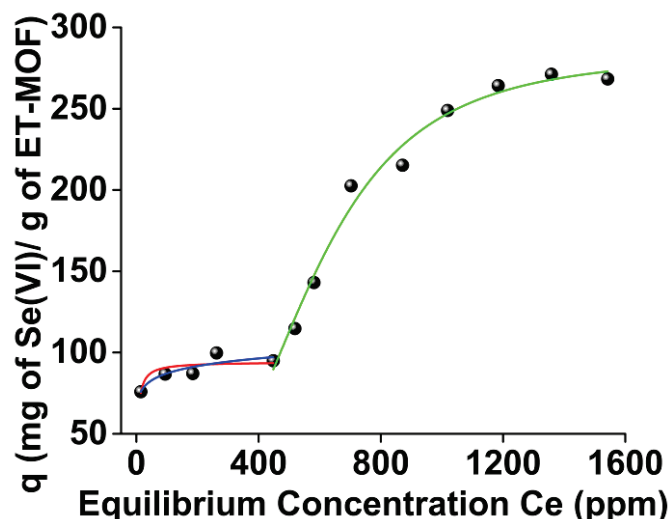


Σχήμα 3.3.4.1 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης HSeO_3^- για το ET-MOF και η προσομοίωσή τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 236 \pm 14$ mg/g, $b = 0.04 \pm 0.02$ L/mg, $R^2 = 0.73$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 77 \pm 7$ L/g, $n = 6.2 \pm 0.5$, $R^2 = 0.97$).

Για το ET-MOF πραγματοποιήσαμε πειράματα για τον προσδιορισμό της ισόθερμης ρόφησης Se(IV) σε $\text{pH} \sim 7$. Τα δεδομένα που προέκυψαν όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3.4.1 προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Το μοντέλο ωστόσο, που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα ήταν το Freundlich. Η μέγιστη ικανότητα ρόφησης που παρατηρήθηκε ήταν ~ 240 mg HSeO_3^- /g.

3.3.4.2 Προσδιορισμός ρόφησης Se(VI) για το ET-MOF

Επίσης, πραγματοποιήσαμε μελέτες για τον προσδιορισμό της ικανότητας ρόφησης Se(VI) του ET-MOF. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που πήραμε για την ισόθερμη ρόφησης Se(VI) ήταν μάλλον ασυνήθιστη. Παρατηρήσαμε λοιπόν, ότι η ισόθερμη ρόφησης αποτελείται από δύο περιοχές μία για τις χαμηλές συγκεντρώσεις (1.8-635 ppm) και άλλη μία για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις (635-1800 ppm) (Σχήμα 3.3.4.2) Αυτή η μορφή ισόθερμης ρόφησης, η οποία πραγματοποιείται σε δύο φάσεις πιθανότατα οφείλεται στον συνδυασμό των διεργασιών επιφανειακής δέσμευσης και της πλήρωσης των πόρων. Στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις τα ανιόντα Se(VI) παγιδεύονται κυρίως στην επιφάνεια των σωματιδίων μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ενώ στις υψηλές συγκεντρώσεις τα ανιόντα Se(VI) διαχέονται στους πόρους και αλληλεπιδρούν ισχυρά με το MOF.

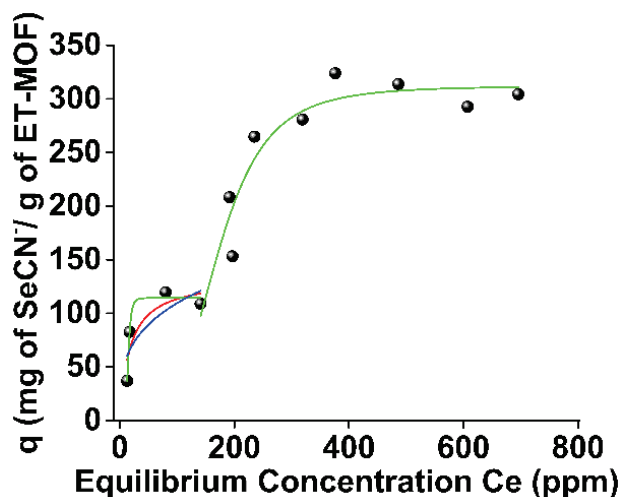


Σχήμα 3.3.4.2 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeO_4^{2-} για το ET-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 94 \pm 3$ mg/g, $b = 0.27 \pm 0.12$ L/mg, $R^2 = 0.63$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 283 \pm 10$ mg/g, $b = 0.002 \pm 5.68 \cdot 10^{-5}$ L/mg, $n = 0.3 \pm 0.04$, $R^2 = 0.98$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 62 \pm 7$ L/g, $n = 13.8 \pm 4$, $R^2 = 0.75$).

Τα δεδομένα σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich, με το Freundlich να περιγράφει καλύτερα τα αποτελέσματα ενώ η μέγιστη ικανότητα ρόφησης είναι ~ 94 mg/g. Η δεύτερη περιοχή προσομοιώθηκε με το μοντέλο Langmuir-Freundlich με την αντίστοιχη μέγιστη τιμή ρόφησης στα 283 ± 10 mg/g.

3.3.4.3 Προσδιορισμός ρόφησης SeCN^- για το ET-MOF

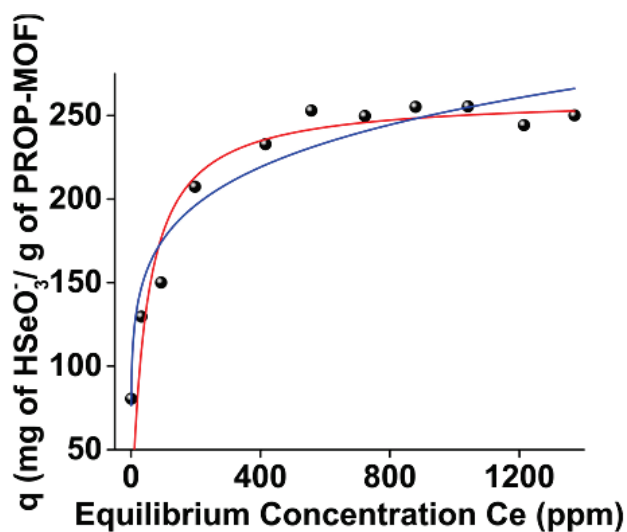
Επίσης, πραγματοποιήσαμε πειράματα για τον προσδιορισμό των ισοθέρων ρόφησης SeCN^- σε $\text{pH} \sim 7$ για ET-MOF. Παρατηρήσαμε (Σχήμα 3.3.4.3) ότι η ισόθερμη ρόφησης αποτελείται και εδώ από δύο μέρη, το πρώτο μέρος για χαμηλές συγκεντρώσεις (1.8-635 ppm) και το δεύτερο για υψηλότερες (635-1800 ppm). Τα δεδομένα ρόφησης προσομοιώθηκαν και με τα τρία μοντέλα Langmuir, Langmuir-Freundlich και Freundlich για την πρώτη περιοχή με το Langmuir-Freundlich να περιγράφει καλύτερα τα αποτελέσματα με μέγιστη τιμή ρόφησης στα 114 ± 5 mg/g. Η δεύτερη περιοχή προσομοιώθηκε με το μοντέλο Langmuir-Freundlich με την αντίστοιχη μέγιστη τιμή ρόφησης να είναι 312 ± 15 mg/g συνολικά.



Σχήμα 3.3.4.3 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeCN^- για το ET-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 133 \pm 3 \text{ mg/g}$, $b = 0.06 \pm 0.04 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.69$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) (1^ο step: $q_m = 114 \pm 5 \text{ mg/g}$, $b = 0.07 \pm 0.003 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg}$, $n = 0.2 \pm 0.05$, $R^2 = 0.96$ και 2^ο step: $q_m = 312 \pm 15 \text{ mg/g}$, $b = 0.006 \pm 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg}$, $n = 0.2 \pm 0.1$, $R^2 = 0.89$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 29 \pm 19 \text{ L/g}$, $n = 3.4 \pm 1.8$, $R^2 = 0.53$).

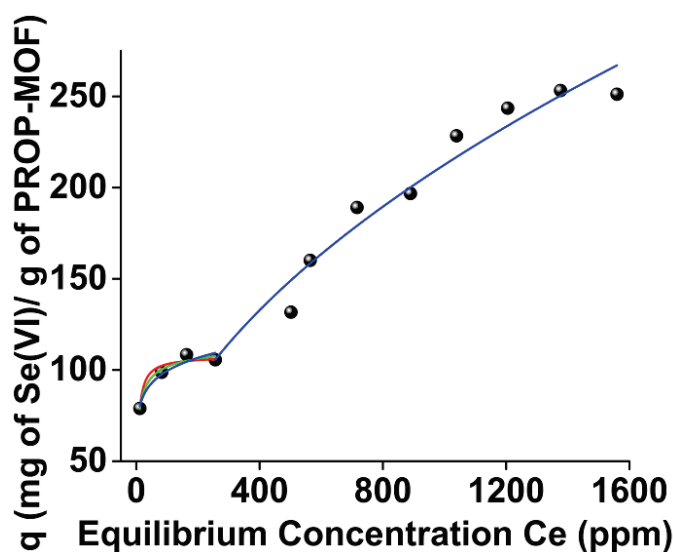
3.3.5.1 Προσδιορισμός ρόφησης Se(IV) για το PROP-MOF

Για το PROP-MOF πραγματοποιήσαμε πειράματα για τον προσδιορισμό της ισόθερμης ρόφησης Se(IV) σε $\text{pH} \sim 7$. Τα δεδομένα που προέκυψαν όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3.5.1 δεν παρουσιάζουν ρόφηση σε δύο φάσεις ενώ προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα ήταν το Freundlich, ενώ η μέγιστη ικανότητα ρόφησης που παρατηρήθηκε ήταν $\sim 250 \text{ mg HSeO}_3^- / \text{g}$.



Σχήμα 3.3.5.1 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης HSeO_3^- για το PROP-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 261 \pm 14 \text{ mg/g}$, $b = 0.02 \pm 0.01 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.78$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 85 \pm 0.1 \text{ L/g}$, $n = 6.3 \pm 0.06$, $R^2 = 0.99$).

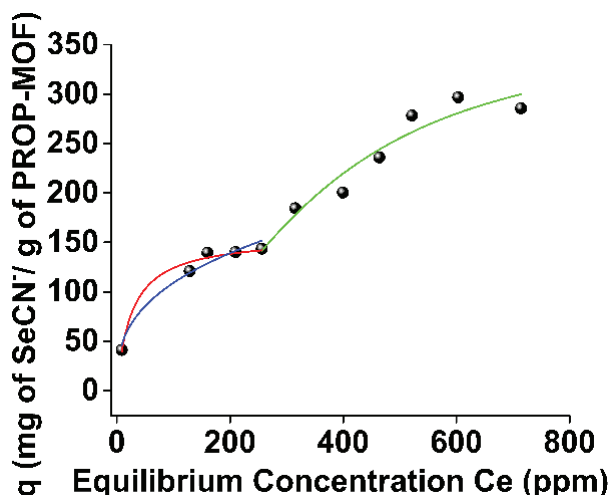
3.3.5.2 Προσδιορισμός ρόφησης Se(VI) για το PROP-MOF



Σχήμα 3.3.5.2 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeO_4^{2-} για το PROP-MOF και η προσομοίωσή τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 108 \pm 2$ mg/g, $b = 0.23 \pm 0.05$ L/mg, $R^2 = 0.93$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) (1^ο step: $q_m = 118 \pm 2.1$ mg/g, $b = 0.32 \pm 0.17$ L/mg, $n = 1.9 \pm 2.1$, $R^2 = 0.91$ και 2^ο step: $q_m = 290 \pm 31$ mg/g, $b = 0.002 \pm 2.04 \cdot 10^{-4}$ L/mg, $n = 0.5 \pm 0.2$, $R^2 = 0.97$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 63 \pm 6$ L/g, $n = 10 \pm 1.9$, $R^2 = 0.91$)

Πραγματοποιήσαμε επίσης μελέτες για τον προσδιορισμό της ικανότητας ρόφησης Se(VI) του PROP-MOF. Και σε αυτήν την περίπτωση, για το PROP-MOF τα αποτελέσματα ισόθερμης ρόφησης Se(VI) που πήραμε αποτελούνταν από δύο περιοχές, μία για τις χαμηλές συγκεντρώσεις (1.8-635 ppm) και δεύτερη για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις (635-1800 ppm). Τα δεδομένα σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσομοιώθηκαν και με τα τρία μοντέλα Langmuir, Langmuir-Freundlich και Freundlich. Ωστόσο το μοντέλο Langmuir είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα αποτελέσματα με τη μέγιστη ικανότητα ρόφησης να είναι 108 ± 2 mg/g. Η δεύτερη περιοχή προσομοιώθηκε με το μοντέλο Langmuir-Freundlich με την αντίστοιχη μέγιστη τιμή ρόφησης στα 290 ± 31 mg/g.

3.3.5.3 Προσδιορισμός ρόφησης SeCN^- για το PROP-MOF

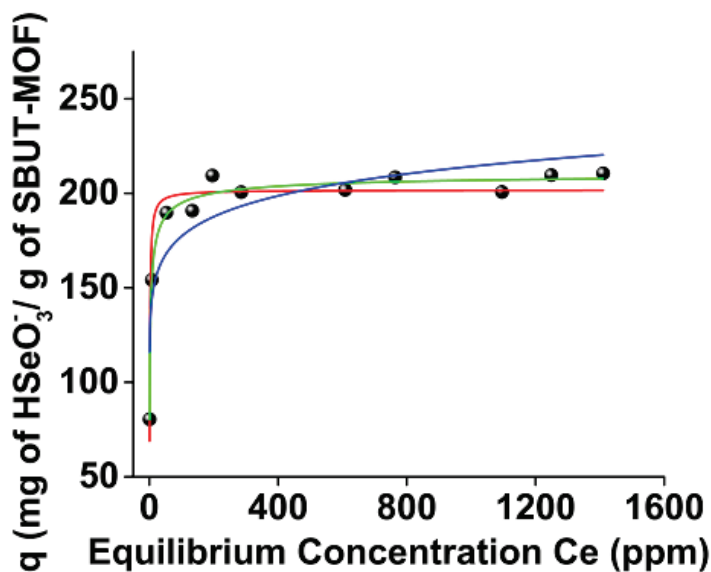


Σχήμα 3.3.5.3 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeCN^- για το PROP-MOF και η προσομοίωσή τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 156 \pm 6$ mg/g, $b = 0.06 \pm 0.04$ L/mg, $R^2 = 0.98$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 361 \pm 89$ mg/g, $b = 0.003 \pm 8.3 \cdot 10^{-4}$ L/mg, $n = 0.5 \pm 0.2$, $R^2 = 0.91$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 22 \pm 6$ L/g, $n = 2.84 \pm 0.44$, $R^2 = 0.96$).

Για το PROP-MOF πραγματοποιήσαμε επίσης πειράματα για τον προσδιορισμό των ισόθερμων ρόφησης SeCN^- σε $\text{pH} \sim 7$. Παρατηρήσαμε (Σχήμα 3.3.5.3) ότι η ισόθερμη ρόφηση αποτελείται και εδώ από δύο μέρη, το πρώτο μέρος για χαμηλές συγκεντρώσεις (1.8-635 ppm) και το δεύτερο για υψηλότερες (635-1800 ppm). Τα δεδομένα ρόφησης προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich για την πρώτη περιοχή με το Langmuir να περιγράφει καλύτερα τα αποτελέσματα, ενώ η δεύτερη περιοχή προσομοιώθηκε με το μοντέλο Langmuir-Freundlich. Οι αντίστοιχες μέγιστες τιμές ρόφησης ήταν 156 ± 6 mg/g (επιφανειακή ρόφηση) και 361 ± 89 mg/g συνολικά.

3.3.6.1 Προσδιορισμός ρόφησης Se(IV) για το SBUT-MOF

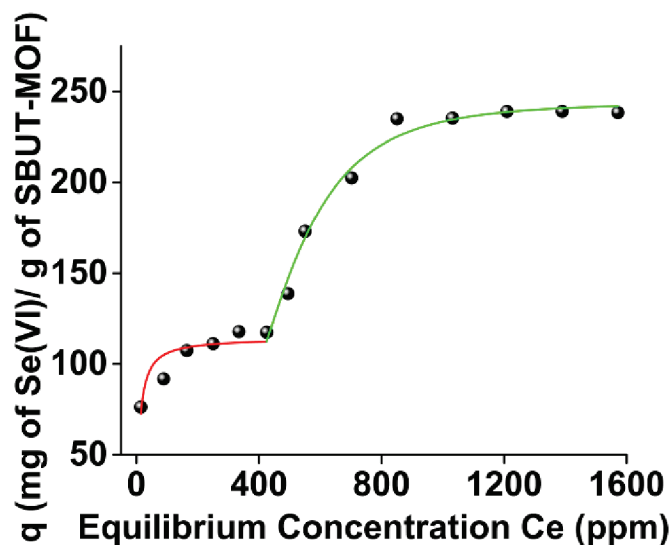
Για το SBUT-MOF πραγματοποιήσαμε πειράματα για τον προσδιορισμό της ισόθερμης ρόφησης Se(IV) σε $\text{pH} \sim 7$. Τα δεδομένα που προέκυψαν όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3.6.1 δεν παρουσιάζουν ρόφηση σε δύο φάσεις ενώ προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα Langmuir, Langmuir-Freundlich και Freundlich. Το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα ήταν το Langmuir-Freundlich με μέγιστη ικανότητα ρόφησης 212 ± 3 mg HSeO_3^- /g.



Σχήμα 3.3.6.1 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης HSeO_3^- για το SBUT-MOF και η προσομοίωσή τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 202 \pm 4 \text{ mg/g}$, $b = 0.89 \pm 0.20 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.92$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 212 \pm 3 \text{ mg/g}$, $b = 0.73 \pm 0.11 \text{ L/mg}$, $n = 1.7 \pm 0.2$, $R^2 = 0.98$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 121 \pm 12 \text{ L/g}$, $n = 12.2 \pm 2.4$, $R^2 = 0.94$).

3.3.6.2 Προσδιορισμός ρόφησης Se(VI) για το SBUT-MOF

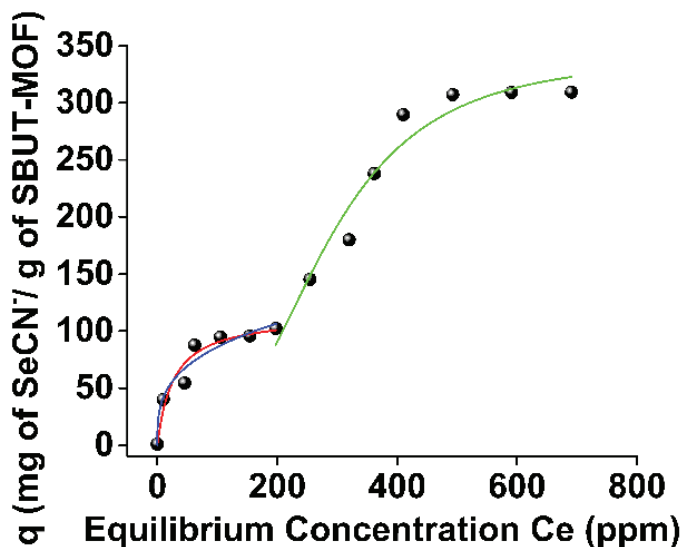
Πραγματοποιήσαμε επίσης μελέτες για τον προσδιορισμό της ικανότητας ρόφησης Se(VI) του SBUT-MOF. Και σε αυτήν την περίπτωση, για το SBUT-MOF τα αποτελέσματα ισόθερμης ρόφησης Se(VI) που πήραμε αποτελούνταν από δύο περιοχές μία για τις χαμηλές συγκεντρώσεις (1.8-635 ppm) και δεύτερη για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις (635-1800 ppm). Τα δεδομένα σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσομοιώθηκαν με το μοντέλο Langmuir με μέγιστη ικανότητα ρόφησης $115 \pm 4 \text{ mg/g}$, ενώ η δεύτερη περιοχή προσομοιώθηκε με το μοντέλο Langmuir-Freundlich με την αντίστοιχη μέγιστη τιμή ρόφησης στα $244 \pm 5 \text{ mg/g}$.



Σχήμα 3.3.6.2 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeO_4^{2-} για το SBUT-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 115 \pm 4$ mg/g, $b = 0.12 \pm 0.04$ L/mg, $R^2 = 0.77$) και Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 244 \pm 5$ mg/g, $b = 0.002 \pm 4.65 \cdot 10^{-5}$ L/mg, $n = 0.3 \pm 0.03$, $R^2 = 0.98$).

3.3.6.3 Προσδιορισμός ρόφησης SeCN^- για το SBUT-MOF

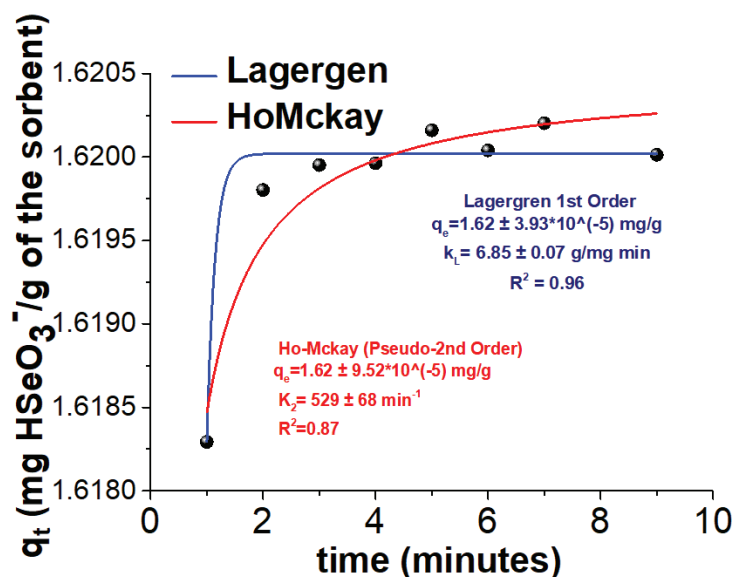
Επίσης, πραγματοποιήσαμε πειράματα για τον προσδιορισμό των ισοθέμων ρόφησης SeCN^- σε $\text{pH} \sim 7$ για SBUT-MOF. Παρατηρήσαμε (Σχήμα 3.3.6.3) ότι η ισόθερμη ρόφησης αποτελείται και εδώ από δύο μέρη, το πρώτο μέρος για χαμηλές συγκεντρώσεις (1.8-635 ppm) και το δεύτερο για υψηλότερες (635-1800 ppm). Τα δεδομένα ρόφησης προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich για την πρώτη περιοχή με το Freundlich να περιγράφει λίγο καλύτερα τα αποτελέσματα. Η δεύτερη περιοχή προσομοιώθηκε με το μοντέλο Langmuir-Freundlich. Οι αντίστοιχες μέγιστες τιμές ρόφησης ήταν ~ 110 mg/g επιφανειακά και 341 ± 28 mg/g συνολικά.



Σχήμα 3.3.6.3 Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeCN⁻ για το SBUT-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 114 \pm 12$ mg/g, $b = 0.04 \pm 0.01$ L/mg, $R^2 = 0.93$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 341 \pm 28$ mg/g, $b = 0.003 \pm 2.7 \cdot 10^{-4}$ L/mg, $n = 0.3 \pm 0.1$, $R^2 = 0.94$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 21 \pm 6$ L/g, $n = 3.21 \pm 0.68$, $R^2 = 0.94$).

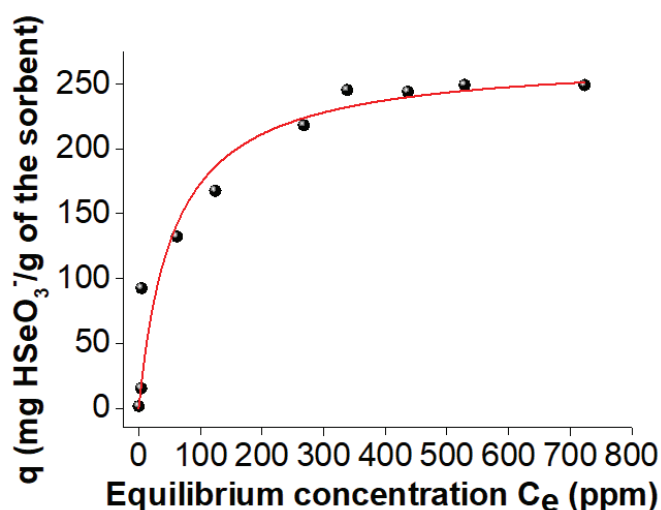
3.3.7.1 Προσδιορισμός ρόφησης Se(IV) για το BUT-MOF

Από τις μελέτες ρόφησης για το ενεργοποιημένο BUT-MOF παρατηρήσαμε μία αξιοσημείωτη γρήγορη ρόφηση των οξοανιόντων Se(IV) από το BUT-MOF. Συγκεκριμένα, ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας βρέθηκε να είναι στα 3 λεπτά για την ρόφηση Se(IV) όπως παρατηρούμε και στο διάγραμμα. (Σχήμα 3.3.7.1α) Αξιοσημείωτη είναι η απομάκρυνση 99.8% που επιτεύχθηκε για τα οξοανιόντα Se(IV) μόλις από τα πρώτα 1-2 λεπτά επαφής διαλύματος-MOF. Οι τελικές συγκεντρώσεις του συνολικού Se βρέθηκαν ≤ 1 ppb, πολύ κάτω από το αποδεκτό όριο για το Se (10 ppb) στο νερό. Τα δεδομένα για την κινητική της ρόφησης Se(IV) προσομοιώθηκαν και με τα δύο κινητικά μοντέλα Lagergen και HoMcKay αλλά το πρώτο είναι εκείνο το οποίο περιγράφει καλύτερα τα αποτελέσματα που πήραμε (Σχήμα 3.3.7.1α).



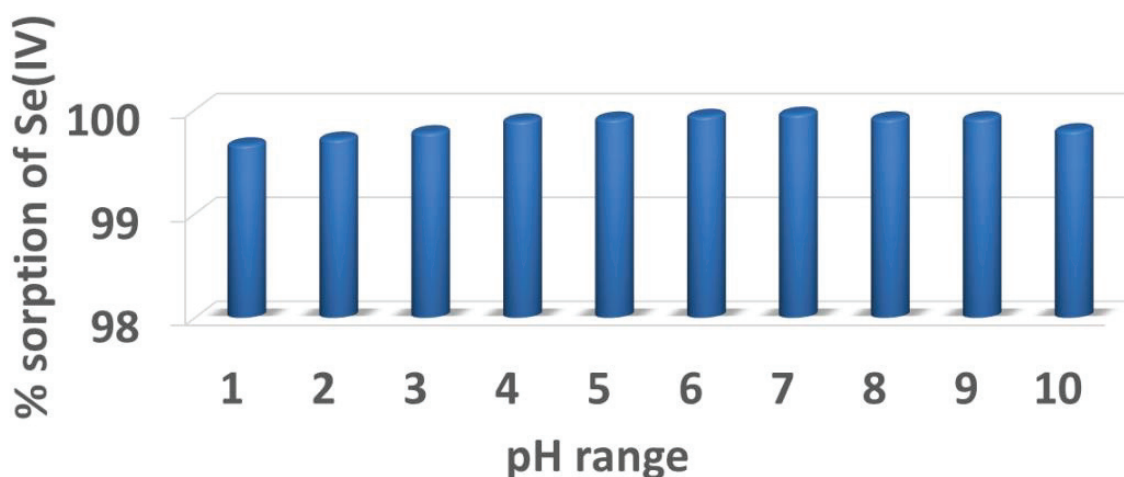
Σχήμα 3.3.7.1α Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης HSeO_3^- για το BUT-MOF, με την 1^η τάξεως εξίσωση Lagergren και την εξίσωση Ho-Mckay ψευτο-δεύτερης τάξης.

Επιπλέον, πειράματα πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ισόθερμης ρόφησης Se(IV) για το BUT-MOF σε $\text{pH} \sim 7$. Τα δεδομένα που προέκυψαν όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3.7.1β δεν παρουσιάζουν ρόφηση σε δύο φάσεις ενώ προσομοιώθηκαν με το μοντέλο Langmuir, δίνοντας μέγιστη ικανότητα ρόφησης 272 ± 22 mg HSeO_3^- /g. Αυτή η ικανότητα ρόφησης αντιστοιχεί σε ρόφηση 5 ανιόντων Se(IV) ανά mol του MOF.



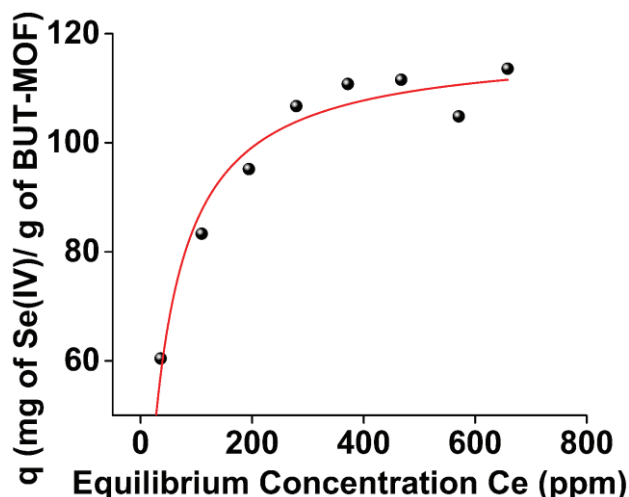
Σχήμα 3.3.7.1β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης HSeO_3^- για το BUT-MOF και η προσομοίωσή τους με το μοντέλο Langmuir ($q_m = 172 \pm 22$ mg/g, $b = 0.02 \pm 0.01$ L/mg, $R^2 = 0.92$).

Πειράματα ρόφησης πραγματοποιήθηκαν επίσης σε διαλύματα με μεταβλητό pH. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι το BUT-MOF μπορεί να ροφήσει τοξικά ανιόντα Se σε ένα ευρύ φάσμα pH, από εξαιρετικά όξινα έως αλκαλικά διαλύματα νερού. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση των Se(IV) ήταν ≥ 99.6 στο εύρος pH 1-10, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα. (Σχήμα 3.3.7.1γ)



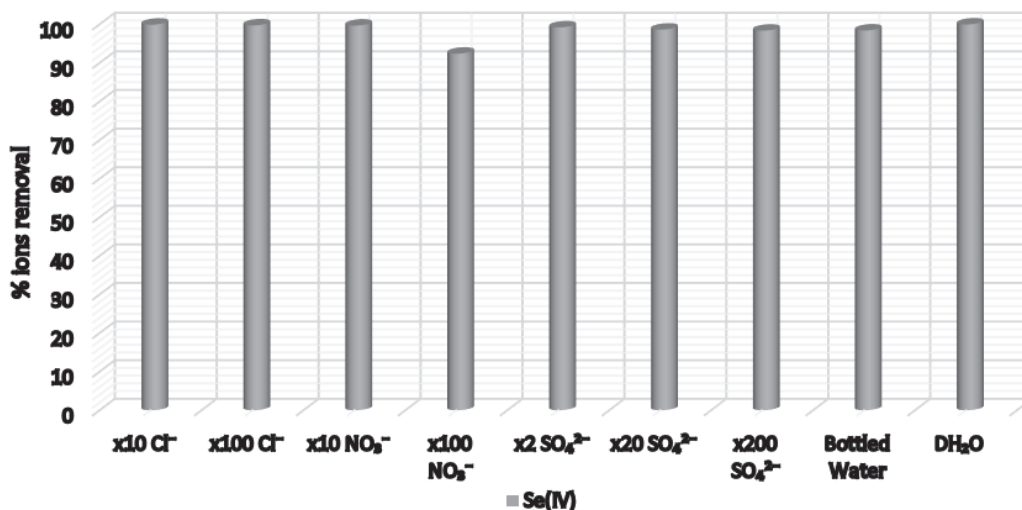
Σχήμα 3.3.7.1γ Η ολική απομάκρυνση Se(IV) % για το BUT-MOF σε σχέση με το pH (με αρχική συγκέντρωση Se(IV) 1 ppm).

Η υψηλή ικανότητα του BUT-MOF να προσροφά είδη Se ακόμη και κάτω υπό ισχυρά όξινες συνθήκες (pH ~ 1) δείχνει ότι είναι ένα υλικό όπου έχει την δυνατότητα για πιθανές εφαρμογές επεξεργασίας λυμάτων διυλιστηρίου, δεδομένου ότι τέτοια λύματα περιέχουν Se σε ιδιαίτερα όξινες συνθήκες $\text{pH} \leq 1$. Επιπλέον πραγματοποιήσαμε και μελέτες ισόθερμης ρόφησης για το Se(IV) σε $\text{pH} \sim 9.5$ και έδειξαν σχετικά υψηλή ικανότητα ρόφησης 118 ± 3 mg/g υπό αυτές τις αλκαλικές συνθήκες. (Σχήμα 3.3.7.1δ) Αυτή η ικανότητα ρόφησης αντιστοιχεί σε 2.2 ± 0.1 mol ανιόντων Se(IV) ανά mol του MOF, η οποία ταυτίζεται με την θεωρητικά αναμενόμενη τιμή. Ωστόσο παρατηρήθηκε μία διαφορά ανάμεσα στην ικανότητα ρόφησης Se(IV) σε $\text{pH} \sim 9.5$ από αυτήν που βρέθηκε σε $\text{pH} \sim 6-7$ (5.0 ± 0.4 mol). Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι σε αλκαλικές συνθήκες, οι αμινομάδες αποπρωτονιώνονται και έτσι, η επιφανειακή ρόφηση δεν προτιμάται. Ως αποτέλεσμα, η ρόφηση του SeO_3^{2-} εμφανίζεται αποκλειστικά στις πλειάδες Zr_6 του μεταλλοργανικού πολυμερούς.



Σχήμα 3.3.7.1δ Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης Se(IV) σε pH~9.5 για το BUT-MOF και η προσομοίωση τους με το μοντέλο Langmuir ($q_m= 118 \pm 3$ mg/g, $b= 0.026 \pm 0.0036$ L/mg, $R^2=0.99$).

Πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη για τη ρόφηση των Se(IV), παρουσία κοινών ανταγωνιστικών ανιόντων όπως Cl^- , NO_3^- και SO_4^{2-} . Τα δεδομένα έδειξαν ότι η ρόφηση Se(IV) δεν επηρεάζεται καθόλου από την παρουσία κανενός από τα ανταγωνιστικά ανιόντα. Η ικανότητα απομάκρυνσης του παραμένει ιδιαίτερα υψηλή (> 98%) ακόμα και σε 200πλάσια περίσσεια SO_4^{2-} ανιόντων. Αυτή η ιδιαίτερα αποτελεσματική απομάκρυνση Se(IV) ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} ανιόντων, καθιστά το BUT-MOF έναν από τους πιο αποτελεσματικούς ροφητές για αυτό το είδος Se καθώς τα θειικά ανιόντα είναι ο μεγαλύτερος ανταγωνιστής στην απομάκρυνση τους από τα απόβλητα.

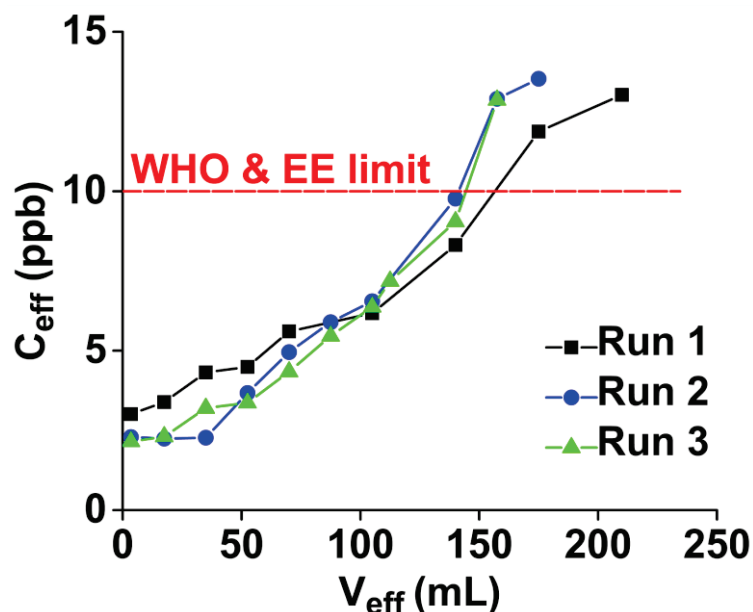


Σχήμα 3.3.7.1ε Δεδομένα εκλεκτικότητας του BUT-MOF για την ρόφηση Se(IV) (αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm, pH 7 ± 0.02) έναντι περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και σε πόσιμο νερό (περιέχει Ca^{2+} :93.1 ppm, Mg^{2+} :1.9 ppm, K^+ :0.7 ppm, Na^+ :2.6 ppm, HCO_3^{2-} :299 ppm, Cl^- :8.7 ppm, SO_4^{2-} :12 ppm και NO_3^- :7.9 ppm).

Επιπλέον για να διερευνήσουμε εάν το BUT-MOF θα μπορούσε να είναι κατάλληλο για την επεξεργασία δειγμάτων νερού που προσομοιάζουν πραγματικά απόβλητα, πραγματοποιήσαμε και πειράματα με διαλύματα πόσιμου νερού, που σκόπιμα μολύναμε με ίχνη τοξικών ανιόντων. Τα δείγματα περιείχαν ως ανταγωνιστικά ανιόντα Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- σε περίσσεια 16, 11, 16 και 230 (υψηλότερη γραμμομοριακή αναλογία από εκείνη του Se), αντίστοιχα. Παρατηρήσαμε πως ακόμη και με παρουσία μίας τόσο μεγάλης περίσσειας πολλών ανταγωνιστικών ανιονικών ειδών, η απομάκρυνση του Se(IV) βρέθηκε παρόμοια (> 98%) με εκείνη που προσδιορίστηκε απουσία ανταγωνιστικών ανιόντων (Σχήμα 3.3.7.1ε). Ουσιαστικά συμπεραίνουμε ότι η ρόφηση του Se(IV) από το BUT-MOF δεν επηρεάζεται καθόλου από την παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων, όπως είδαμε και παραπάνω.

3.3.7.2 Προσδιορισμός των καμπυλών και της ικανότητας ρόφησης Se(IV) της στήλης BUT-MOF/HA/άμμου

Στην βιομηχανία για την επεξεργασία υδάτων και την διαχείριση λυμάτων απαιτείται η χρήση στηλών ιοντοανταλλαγής οι οποίες παρέχουν την ικανότητα ρόφησης τοξικών ιόντων υπό συνθήκες συνεχούς ροής. Έτσι, όπως μελετήσαμε την ικανότητα ρόφησης σε στήλη κάποιων από τα Zr^{4+} MOFs που αναφέραμε παραπάνω για τοξικά ανιόντα Cr(VI) και Re(VII), έτσι θεωρήσαμε σκόπιμο την μελέτη της ικανότητας ρόφησης Se(IV) σε στήλη και για το BUT-MOF. Όπως και στις προηγούμενες μελέτες ρόφησης σε στήλες χρησιμοποιήθηκε το BUT-MOF στην σύνθετη μορφή του με αλγινικό οξύ (HA) και η στατική φάση της στήλης αποτελούνταν από μείγμα πυριτικής άμμου (99% κ. β.) και BUT-MOF/HA (1% κ. β.). Τα πειράματα ιοντοανταλλαγής σε στήλη που πραγματοποιήσαμε έγιναν με διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Se(IV) 1 ppm.

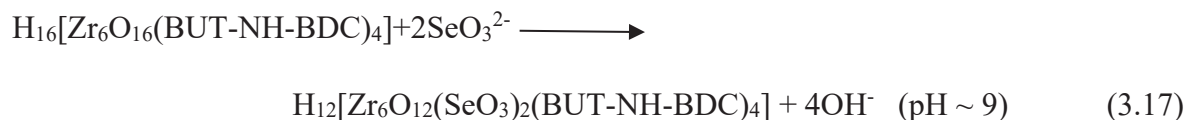
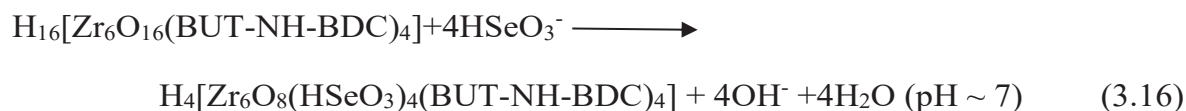


Σχήμα 3.3.7.2 Δεδομένα ρόφησης Se(IV) για τρεις χρήσεις της στήλης BUT-MOF/HA/άμμου (0.05g : 5g, με ρυθμό ροής ~1.0 mL/min, με αρχική συγκέντρωση Se C₀= 1ppm, όπου V_{eff} (mL) και C_{eff} (ppb) ο όγκος και η συγκέντρωση του διαλύματος εκροής, αντίστοιχα)

Στην πρώτη χρήση της στήλης BUT-MOF/HA/άμμου μετά τα 140 mL διαλύματος εκροής η συγκέντρωση Se βρέθηκε < 10 ppb (δηλαδή κάτω από τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης ολικού Se). Η στήλη αφού αναγεννήθηκε με επεξεργασία HCl (~4M) επαναχρησιμοποιήθηκε για δεύτερη φορά στην ρόφηση Se(IV). Στη δεύτερη χρήση της στήλης δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στην απόδοση της και πάλι μετά τα 140 mL διαλύματος εκροής η συγκέντρωση Se βρέθηκε < 10 ppb. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στην τρίτη χρήση της στήλης μετά την αναγέννηση της, ελήφθησαν τα ίδια αποτελέσματα με τις προηγούμενες δύο χρήσεις της. Τα αποτελέσματα για την ρόφηση Se(IV) της συγκεκριμένης στήλης BUT-MOF/HA/άμμου σε συνδυασμό με τα παραπάνω αποτελέσματα ρόφησης θέτουν το BUT-MOF ως ένα νέο ελπιδοφόρο υλικό για την ρόφηση Se(IV) σε πραγματικές συνθήκες.

3.3.7.3 Μηχανισμός Ρόφησης Se(IV) από το BUT-MOF

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το Se(IV) υπάρχει ως HSeO₃⁻ και SeO₃²⁻ σε ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα (pH > 9), αντίστοιχα. Έτσι, η προβλεπόμενη ικανότητα ρόφησης του BUT-MOF θα ήταν 4 και 2 moles Se(VI) ανά μονάδα τύπου BUT-MOF σε pH ~ 7 και pH > 9, αντίστοιχα:



Ωστόσο, τα πειραματικά αποτελέσματα για την ρόφηση HSeO_3^- (σε $\text{pH} \sim 7$) έδειξαν υψηλότερη ικανότητα ρόφησης ($5.0 \pm 0.4 \text{ mol/mol BUT-MOF}$) από την αναμενόμενη. Αντιθέτως, τα πειραματικά αποτελέσματα για την ρόφηση SeO_3^{2-} (σε $\text{pH} \sim 9.5$) παρουσίασαν την ίδια ικανότητα ρόφησης ($2.2 \pm 0.1 \text{ mol/mol BUT-MOF}$) με την θεωρητικά αναμενόμενη. Η υψηλότερη ικανότητα ρόφησης HSeO_3^- (σε $\text{pH} \sim 7$), η οποία βρέθηκε για το BUT-MOF, πιθανόν να οφείλεται στην αντικατάσταση τερματικών υποκαταστατών ($\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$) της πλειάδας Zr_6 με 4 HSeO_3^- ανιόντα. Το υπολειπόμενο HSeO_3^- ($1 \pm 0.4 \text{ mol/mol of BUT-MOF}$) δεσμεύτηκε στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων μέσω $-\text{NH}_2+(\text{R}) \cdots \text{HSeO}_3^-$ ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (και δεσμών υδρογόνου μεταξύ των HSeO_3^- ανιόντων και των ατόμων οξυγόνου των καρβονυλίων).

Σε αλκαλικές συνθήκες, οι αμινομάδες αποπρωτονιώνονται και έτσι η επιφανειακή ρόφηση ευνοείται λιγότερο (είναι ασθενείς οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις), έχοντας ως αποτέλεσμα, η ρόφηση ανιόντων Se(IV) να οφείλεται κυρίως στις μεταλλικές πλειάδες Zr_6 του πολυμερούς.

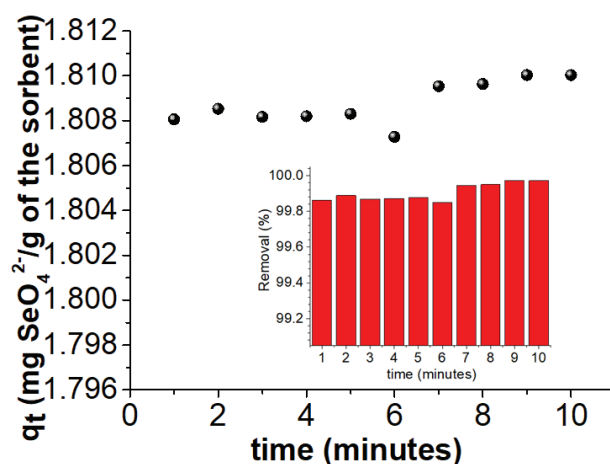
Με βάση τα παραπάνω, δημιουργήσαμε ένα μοντέλο για το BUT-MOF/ HSeO_3^- το οποίο περιλαμβάνει 4 ανιόντα Se(IV) και ο τρόπος ένταξης τους στα μεταλλικά κέντρα των Zr^{4+} είναι της μορφής $n^1, n^1: \mu_2-$ όπως και τα μόρια του νερού στους πόρους (Σχήμα 3.2.2.13β). Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε ως σημείο εκκίνησης για την βελτιστοποίηση Rietveld, το οποίο έδωσε εξαιρετικά αποτελέσματα για την τελική δομή του BUT-MOF/ HSeO_3^- .

3.3.7.4 Προσδιορισμός ρόφησης Se(VI) για το BUT-MOF

Από τις μελέτες ρόφησης για το ενεργοποιημένο BUT-MOF παρατηρήσαμε μία αξιοσημείωτη γρήγορη ρόφηση των οξοανιόντων Se(VI) από το BUT-MOF. Συγκεκριμένα, ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας βρέθηκε να είναι στο πρώτο λεπτό με ιδιαίτερα υψηλό

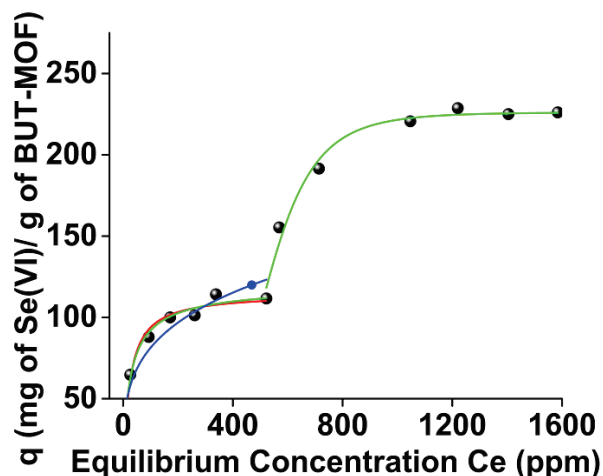
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ποσοστό απομάκρυνσης 99.8 % για οξοανιόντα Se(VI) μετά από μόνο 1-2 λεπτά επαφής διαλύματος-MOF. Οι τελικές συγκεντρώσεις του συνολικού Se βρέθηκαν ≤ 1 ppb, πολύ κάτω από το αποδεκτό όριο για το Se (10 ppb) στο νερό. Για τον λόγο ότι η κινητική ρόφησης ανιόντων Se(VI) βρέθηκε αξιοσημείωτα γρήγορη δεν ήταν δυνατή η προσομοίωση των δεδομένων με κάποιο από τα κινητικά μοντέλα. (Σχήμα 3.3.7.4α)



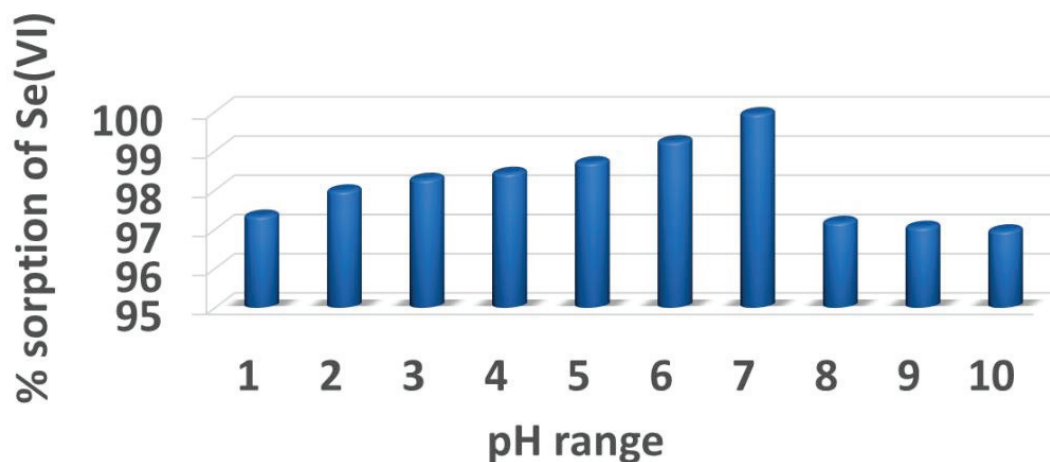
Σχήμα 3.3.7.4α Τα κινητικά δεδομένα ρόφησης SeO_4^{2-} για το BUT-MOF και τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης.

Επιπλέον, πραγματοποιήσαμε πειράματα για τον προσδιορισμό των ισόθερμων ρόφησης Se(VI) σε $\text{pH} \sim 7$ για το BUT-MOF. Παρατηρήσαμε (Σχήμα 3.3.7.4β) ότι η ισόθερμη ρόφησης αποτελείται και εδώ από δύο μέρη, το πρώτο μέρος για χαμηλές συγκεντρώσεις (1.8-635 ppm) και το δεύτερο για υψηλότερες (635-1800 ppm). Τα δεδομένα ρόφησης προσομοιώθηκαν και με τα τρία μοντέλα για την πρώτη περιοχή, ωστόσο το Langmuir είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα με μέγιστη ικανότητα ρόφησης 115 ± 4 mg/g. Τα δεδομένα στην περιοχή με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις προσομοιώθηκαν με το μοντέλο Langmuir-Freundlich με μέγιστη τιμή ρόφησης 226 ± 4 mg/g. Η ικανότητα ρόφησης που οφείλεται σε ρόφηση μέσα στους πόρους της δομής αντιστοιχεί σε 2 ισοδύναμα ανιόντων Se(VI) ανά mol του MOF.



Σχήμα 3.3.7.4β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης Se(VI) για το BUT-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 115 \pm 4$ mg/g, $b = 0.12 \pm 0.04$ L/mg, $R^2 = 0.99$), Langmuir-Freundlich (πράσινο) (1^ο step: $q_m = 121 \pm 9$ mg/g, $b = 0.04 \pm 0.10$ L/mg, $n = 1.2 \pm 0.3$, $R^2 = 0.99$ και 2^ο step: $q_m = 226 \pm 4$ mg/g, $b = 0.002 \pm 3.78 \cdot 10^{-5}$ L/mg, $n = 0.2 \pm 0.03$, $R^2 = 0.98$) και Freundlich (μπλε) ($K_F = 26 \pm 7$ L/g, $n = 4 \pm 0.8$, $R^2 = 0.91$).

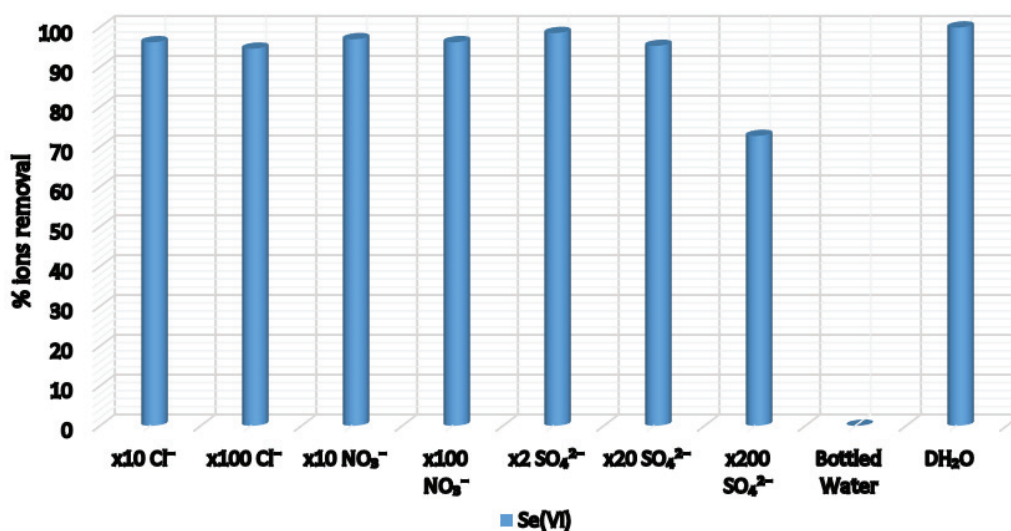
Πειράματα ρόφησης πραγματοποιήθηκαν επίσης σε διαλύματα με μεταβλητό pH. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι το BUT-MOF είναι ικανό να ροφήσει τα τοξικά ανιόντα σε ένα ευρύ φάσμα pH, από εξαιρετικά όξινα έως αλκαλικά διαλύματα νερού. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του Se(VI) ήταν $\geq 97\%$ στο εύρος pH 1-10. Η υψηλή ικανότητα του BUT-MOF να προσροφά είδη Se τόσο σε όξινα όσο και σε αλκαλικά διαλύματα το θέτει ως ένα μελλοντικό υλικό για πρακτικές εφαρμογές στην αποκατάσταση λυμάτων από διυλιστήρια (Σχήμα 3.3.7.4γ).



Σχήμα 3.3.7.4γ Η ολική απομάκρυνση Se(VI) % για το BUT-MOF σε σχέση με το pH (με αρχική συγκέντρωση Se(VI) 1 ppm).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μελετήσαμε επίσης την ρόφηση Se(VI) παρουσία κοινών ανταγωνιστικών ανιόντων όπως Cl^- , NO_3^- και SO_4^{2-} . Τα δεδομένα που ελήφθησαν έδειξαν ότι η ρόφηση SeO_4^{2-} ανιόντων δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από υψηλές συγκεντρώσεις των περισσότερων ανταγωνιστικών ανιόντων. Ωστόσο, παρουσία 200 φορές περισσείας SO_4^{2-} ανιόντων η ικανότητα απομάκρυνσης του μειώνεται στα 73% (Σχήμα 3.3.7.4δ).



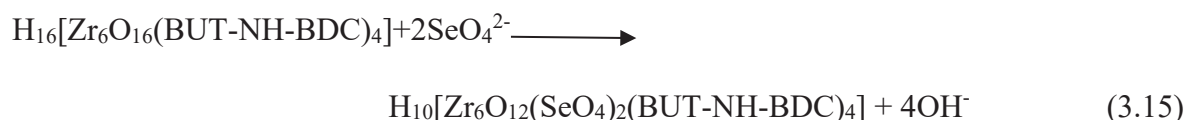
Σχήμα 3.3.7.4δ Δεδομένα εκλεκτικότητας του BUT-MOF για την ρόφηση Se(VI) (αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm, pH 7 ± 0.02) έναντι περισσείας ανταγωνιστικών ανιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και σε πόσιμο νερό (περιέχει Ca^{2+} :93.1 ppm, Mg^{2+} :1.9 ppm, K^+ :0.7 ppm, Na^+ :2.6 ppm, HCO_3^{2-} :299 ppm, Cl^- :8.7 ppm, SO_4^{2-} :12 ppm και NO_3^- :7.9 ppm).

Μία επιπλέον μελέτη που κάναμε ήταν σε πόσιμο νερό επιμολυσμένο με ίχνη Se έτσι ώστε να δούμε εάν το BUT-MOF θα μπορούσε να είναι κατάλληλο για την κατεργασία των δειγμάτων αυτών. Τα δείγματα αυτά επίσης περιείχαν περίσσεια 16, 11, 16 και 230 των αντίστοιχων ανταγωνιστικών ανιόντων Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- . Παρατηρήσαμε λοιπόν, ότι η ρόφηση Se(VI) αναστέλλεται πλήρως με την παρουσία των ανταγωνιστικών ανιόντων σε δείγματα πόσιμου νερού (Σχήμα 3.3.7.4δ), γεγονός που το καθιστά ακατάλληλο ως υλικό για την απομάκρυνση Se(VI) από πραγματικά δείγματα.

3.3.7.5 Μηχανισμός Ρόφησης Se(VI) από το BUT-MOF

Σύμφωνα με τα δεδομένα ρόφησης Se(VI) από το BUT-MOF που λάβαμε παραπάνω, περίπου 2 ισοδύναμα SeO_4^{2-} ανιόντων δεσμεύονται ανά mol του MOF. Συγκεκριμένα η ρόφηση SeO_4^{2-} που λαμβάνει χώρα μέσα στους πόρους του BUT-MOF μπορεί να

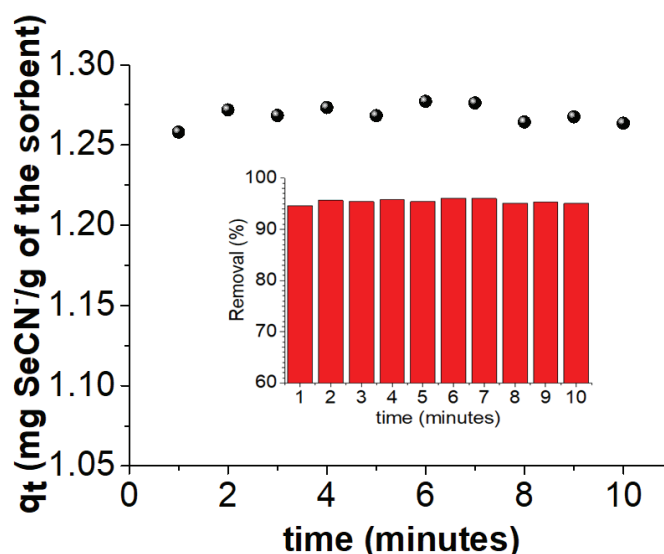
πραγματοποιηθεί μέσω αντικατάστασης των τερματικών υδροξυλομάδων των πλειάδων Zr_6 με τα ανιονικά είδη $Se(VI)$, τα οποία δεσμεύονται στα κέντρα Zr^{4+} σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



Έτσι σχεδιάσαμε ένα μοντέλο στο οποίο 2 SeO_4^{2-} ανιόντα αντικαθιστούν 4 τερματικούς υποκαταστάτες (OH/H_2O) στο ισημερινό επίπεδο του πυρήνα Zr_6 και συνδέονται με τα μεταλλικά ανιόντα Zr^{4+} , ο τρόπος ένταξης των ανιόντων είναι της μορφής $n^1, n^1: \mu_2$ - (αυτή η μορφή ένταξης παρατηρείται συνήθως σε μεταλλοργανικά πολυμερή Zr^{4+} που έχουν ροφήσει $Se(IV)$ ή $Se(VI)$). Επίσης, λάβαμε υπόψη τα μόρια νερού στους πόρους του υλικού BUT-MOF/ SeO_4^{2-} .

Μετά την επιτυχή εύρεση του μοντέλου για το BUT-MOF/ SeO_4^{2-} , με βάση το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (όπως αναφέραμε και προηγουμένως Σχήμα 3.2.2.12α), προχωρήσαμε στην βελτιστοποίηση Rietveld ώστε να καταλήξουμε στην τελική δομή του (όπως παρουσιάστηκε παραπάνω Σχήμα 3.2.2.12β).

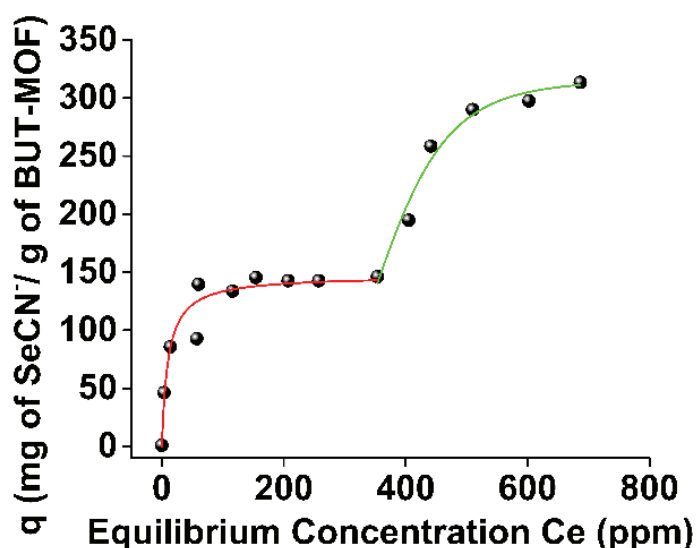
3.3.7.6 Προσδιορισμός ρόφησης $SeCN^-$ για το BUT-MOF



Σχήμα 3.3.7.6α Δεδομένα κινητικής ρόφησης $SeCN^-$ (σε $pH \sim 7$) για το BUT-MOF και τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης.

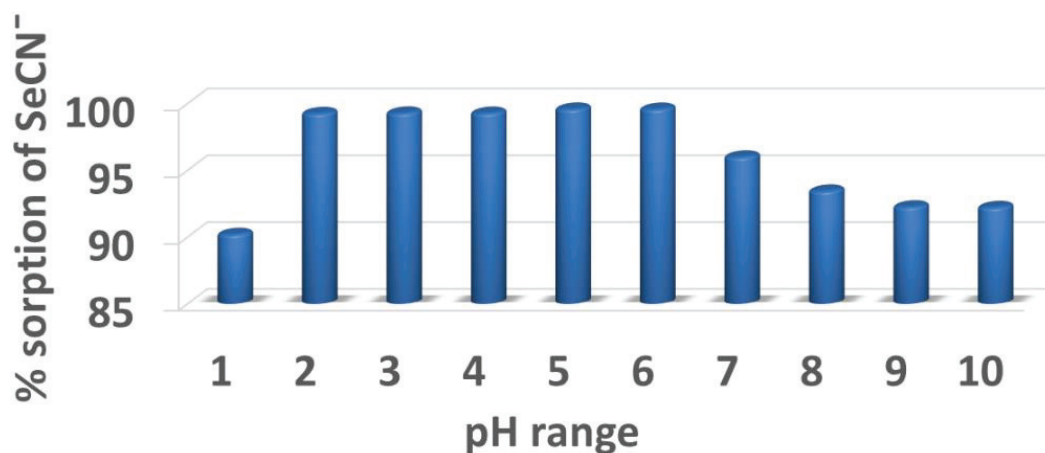
Μελετήσαμε επίσης την κινητική ρόφησης για τα SeCN^- ανιόντα από το BUT-MOF. Τα SeCN^- ανιόντα είναι ιδιαίτερα τοξικά και συνήθως βρίσκονται στα λύματα εξόρυξης και διυλιστηρίου πετρελαίου. Στην παρούσα μελέτη είναι η πρώτη φορά που αναφέρονται δεδομένα ρόφησης SeCN^- για κάποιο MOF. Η κινητική μελέτη έδειξε (Σχήμα 3.3.7.6α) ότι η ρόφηση του SeCN^- από το BUT-MOF είναι εξαιρετικά γρήγορη με χρόνο ισορροπίας 2 λεπτά με ικανότητα απομάκρυνσης $\geq 95.6\%$. Ωστόσο, η προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης SeCN^- του BUT-MOF δεν ήταν εφικτή λόγω της ιδιαίτερα γρήγορης απομάκρυνσης των ανιόντων από το MOF.

Επιπλέον, πραγματοποιήσαμε πειράματα για τον προσδιορισμό των ισοθέρμων ρόφησης SeCN^- σε $\text{pH} \sim 7$ για BUT-MOF. Παρατηρήσαμε (Σχήμα 3.3.7.6β) ότι η ισόθερμη ρόφηση αποτελείται και εδώ από δύο μέρη, το πρώτο μέρος για χαμηλές συγκεντρώσεις (1.8-635 ppm) και το δεύτερο για υψηλότερες (635-1800 ppm). Τα δεδομένα ρόφησης προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα Langmuir και Langmuir-Freundlich για την πρώτη και δεύτερη περιοχή αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες μέγιστες τιμές ρόφησης ήταν $147 \pm 7 \text{ mg/g}$ (επιφανειακή ρόφηση) και $316 \pm 13 \text{ mg/g}$ (συνολική ρόφηση). Η ικανότητα ρόφησης που οφείλεται σε ρόφηση μέσα στους πόρους αντιστοιχεί σε 3.8 ισοδύναμα SeCN^- ανιόντων ανά μονάδα τύπου του MOF.



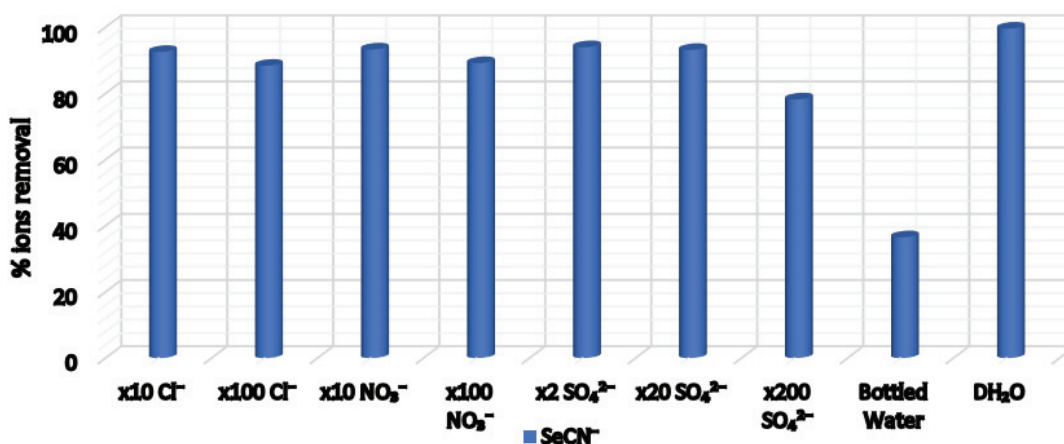
Σχήμα 3.3.7.6β Δεδομένα ισόθερμης ρόφησης SeCN^- για το BUT-MOF και η προσομοίωση τους με τα μοντέλα Langmuir (κόκκινο) ($q_m = 147 \pm 7 \text{ mg/g}$, $b = 0.10 \pm 0.03 \text{ L/mg}$, $R^2 = 0.93$) και Langmuir-Freundlich (πράσινο) ($q_m = 316 \pm 13 \text{ mg/g}$, $b = 0.002 \pm 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ L/mg}$, $n = 0.01 \pm 0.03$, $R^2 = 0.96$).

Πειράματα ρόφησης πραγματοποιήθηκαν επίσης σε διαλύματα με μεταβλητό pH. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι το BUT-MOF είναι ικανό να ροφήσει τα τοξικά ανιόντα σε ένα ευρύ φάσμα pH, από εξαιρετικά όξινα έως αλκαλικά διαλύματα νερού. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση των SeCN^- ήταν 90% στο εύρος pH 1-10 (Σχήμα 3.3.7.6γ).



Σχήμα 3.3.7.6γ Η ολική απομάκρυνση SeCN^- ανιόντων % για το BUT-MOF σε σχέση με το pH (με αρχική συγκέντρωση SeCN^- 1 ppm).

Έχουμε επίσης μελετήσει την συμπεριφορά του BUT-MOF ως προς τη ρόφηση ανιόντων SeCN^- παρουσία κοινών ανταγωνιστικών ανιόντων όπως Cl^- , NO_3^- και SO_4^{2-} . Τα δεδομένα που ελήφθησαν έδειξαν ότι η ρόφηση SeCN^- δεν επηρεάζεται από την παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων, με εξαίρεση το SO_4^{2-} . Παρατηρούμε, ότι σε 200πλάσια περίσσεια SO_4^{2-} ανιόντων η ικανότητα απομάκρυνσης των ανιόντων SeCN^- μειώνεται σε ~ 78% (Σχήμα 3.3.7.6δ).

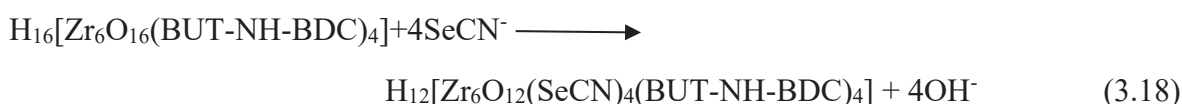


Σχήμα 3.3.7.6δ Δεδομένα εκλεκτικότητας του BUT-MOF για την ρόφηση SeCN^- (αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm, pH 7 ± 0.02) έναντι περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και σε πόσιμο νερό (περιέχει Ca^{2+} :93.1 ppm, Mg^{2+} :1.9 ppm, K^+ :0.7 ppm, Na^+ :2.6 ppm, HCO_3^{2-} :299 ppm, Cl^- :8.7 ppm, SO_4^{2-} :12 ppm και NO_3^- :7.9 ppm).

Για να διερευνήσουμε εάν το BUT-MOF θα μπορούσε να είναι κατάλληλο για την κατεργασία δειγμάτων που προσομοιάζουν απόβλητα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με διαλύματα πόσιμου νερού που σκόπιμα επιμολύνθηκαν με ίχνη SeCN^- . Τέτοια δείγματα περιείχαν έναν αριθμό ανταγωνιστικών ανιόντων συμπεριλαμβανομένων των Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- , σε περίσσεια 16, 11, 16 και 230 αντίστοιχα. Η δέσμευση SeCN^- σε πόσιμο νερό βρέθηκε $\sim 36.5\%$ και επομένως επηρεάζεται σημαντικά από τα ανταγωνιστικά ανιονικά είδη.

3.3.7.7 Μηχανισμός Ρόφησης SeCN^- από το BUT-MOF

Με βάση την παραπάνω μελέτη ισόθερμης ρόφησης SeCN^- του BUT-MOF, συμπεράναμε ότι η ρόφηση πραγματοποιείται σε δύο στάδια (βήματα): (i) στην επιφανειακή ρόφηση (σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις) και (ii) στην ρόφηση στο εσωτερικό του πολυμερούς (σε υψηλότερες συγκεντρώσεις). Η ρόφηση στο εσωτερικό του πολυμερούς μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση:

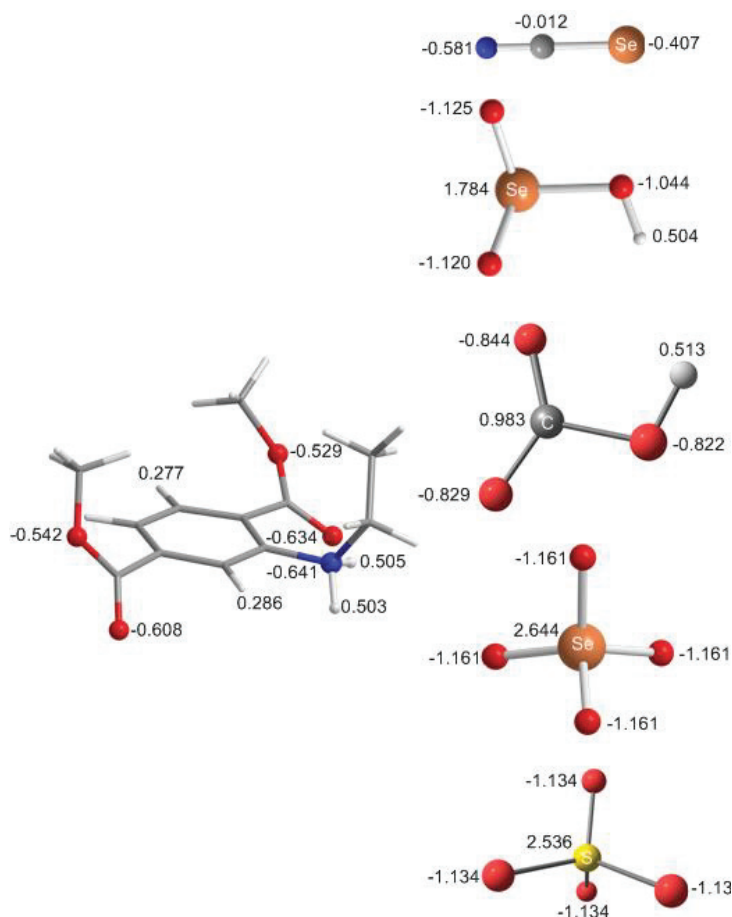


Σχεδιάσαμε ένα μοντέλο για το BUT-MOF/ SeCN^- στο οποίο 4 ανιόντα SeCN^- εντάσσονται στο μεταλλικό ανιόν Zr^{4+} μονοδοντικά ($\text{Se-CN}\cdots\text{Zr}$), αντικαθιστώντας μισούς από τους τερματικούς υποκαταστάτες ($\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$) (Σχήμα 3.2.2.14β). Η επιλογή αυτού του μοντέλου επιβεβαιώθηκε και με τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης Rietveld.

3.3.8.1 Εξήγηση της εκλεκτικότητας των MOFs για Se(IV)

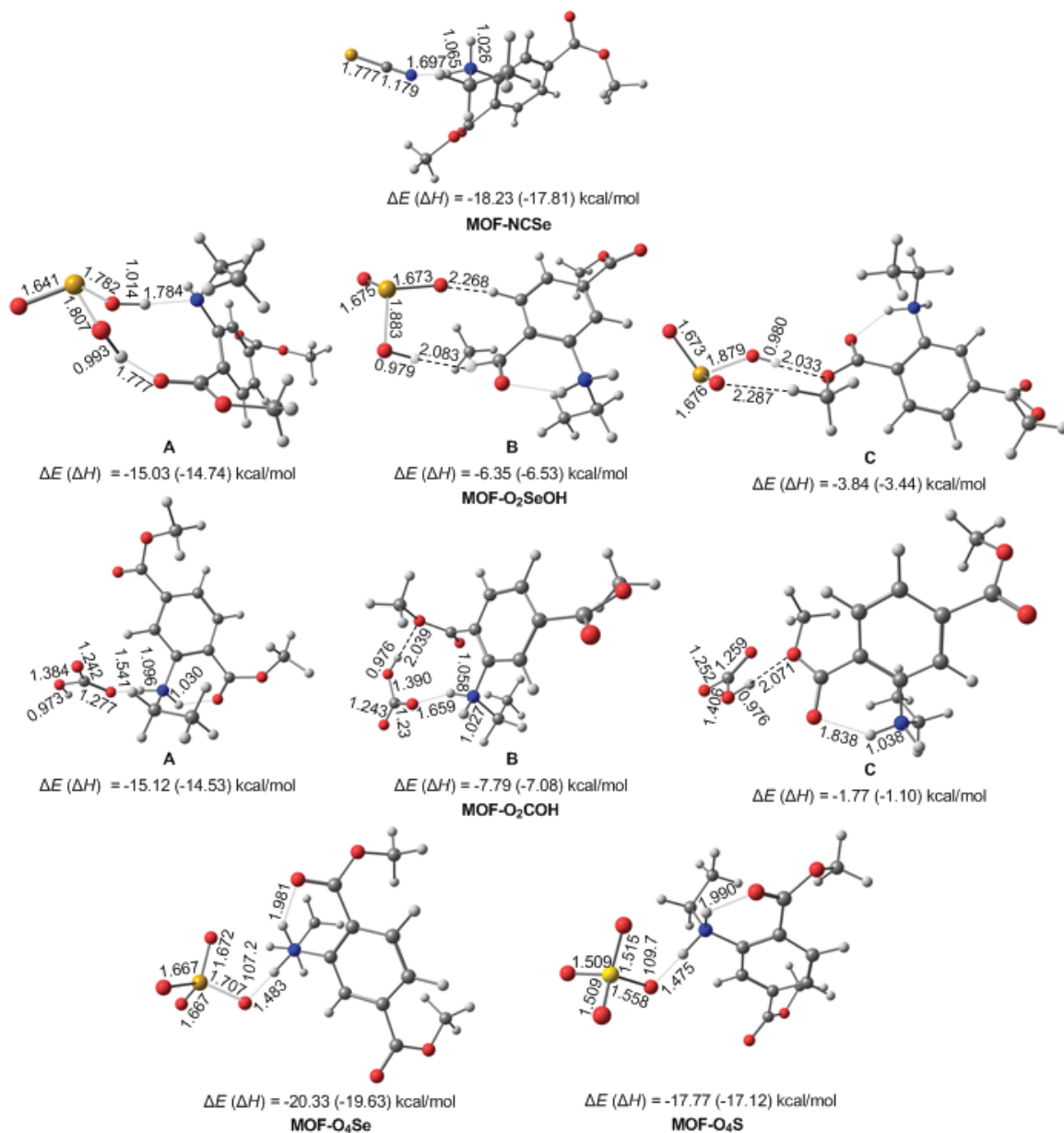
Από τις μελέτες που παρουσιάσαμε παραπάνω γίνεται σαφές ότι η ρόφηση Se(IV) από τα MOFs δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη περίσσειας αρκετών ανταγωνιστικών ανιόντων (π.χ. SO_4^{2-} , HCO_3^-) ενώ η ρόφηση Se(VI) και SeCN^- παρεμποδίζεται από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ανταγωνιστικών ανιόντων (ειδικά παρουσία HCO_3^-). Σύμφωνα με αυτό που αναφέραμε προηγουμένως, τα ανιόντα μπορούν να δεσμευθούν στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια σωματιδίων, δηλαδή στις πρωτονιωμένες αμινομάδες των επιφανειακών υποκαταστατών καθώς και να δεσμευθούν από τα μεταλλικά ιόντα Zr^{4+} . Προκειμένου να διασαφηνιστεί πλήρως ο μηχανισμός ρόφησης HSeO_3^- από τα MOFs πραγματοποιήσαμε και θεωρητικές μελέτες.

Στο Σχήμα 3.3.8.1α παρουσιάζονται τα ατομικά φορτία των SeO_4^{2-} , HSeO_3^- , SeCN^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- , που υπολογίστηκαν με μία ανάλυση τροχιακών των ατόμων (NBO) χρησιμοποιώντας την μέθοδο του Weinhold. Με βάση τα φορτία των ατόμων δοτών (O ή N) των ανιόντων μπορούμε να υπολογίσουμε ικανότητα δέσμευσης των ανιόντων ως προς τα



Σχήμα 3.3.8.1α Τα ατομικά φορτία βενζεναμινίου, SeCN^- , HSeO_3^- , SeO_4^{2-} , SO_4^{2-} και HCO_3^- που υπολογίστηκαν με το B3LYP/6-31+G(d)/PCM.

σκληρά μεταλλικά ιόντα Zr^{4+} . Έτσι, τα άτομα οξυγόνου των SeO_4^{2-} , HSeO_3^- και SO_4^{2-} με τα σχετικά παρόμοια φορτία (-1.044 - -1.161) αναμένεται να εμφανίζουν παρόμοια ικανότητα δέσμευσης για Zr^{4+} και υψηλότερη σε σχέση με εκείνη των ατόμων οξυγόνου των HCO_3^- ανιόντων, με μικρότερα φορτία οξυγόνου (-0.822 - -0.844). Επιπλέον, το αρνητικό φορτίο των ατόμων αζώτου (-0.581) των ανιόντων SeCN^- είναι αρκετά μικρότερο από τα άτομα οξυγόνο των άλλων ανιόντων και έτσι αναμένεται ότι το SeCN^- θα είναι λιγότερο αποτελεσματικό ως υποκαταστάτης για το Zr^{4+} σε σύγκριση με τα άλλα ανιόντα. Επομένως, η μεγάλη εκλεκτικότητα των MOFs για το HSeO_3^- δε μπορεί να εξηγηθεί μόνο με βάση την ικανότητα του για σύνδεση με το Zr^{4+} .



Σχήμα 3.3.8.1β Απεικονίσεις γεωμετριών που σχηματίζονται μεταξύ των ανιόντων και του MOF: MOF@SeCN⁻, MOF@HSeO₃⁻, MOF@SeO₄²⁻, MOF@SO₄²⁻ και MOF@HCO₃⁻ βελτιστοποιημένες με το B3LYP/6-31+G(d)/PCM (οι αποστάσεις δίνονται σε Å).

Για να κατανοήσουμε καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις των διαφόρων ανιόντων με τους υποκαταστάτες των MOFs, υπολογίσαμε τις ενέργειες αλληλεπίδρασης των ανιόντων SeO₄²⁻, HSeO₃⁻, SeCN⁻, SO₄²⁻ και HCO₃⁻ με το N-αλκυλ-2,5-δισ(μεθοξυκαρβονυλ)βενζεναμίνιο, ως μοντέλο για τον υποκαταστάτη του MOF στο B3LYP/6-31+G(d)/PCM χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gaussian 09, version D.01. Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των πιθανών MOF@SeCN⁻, MOF@HSeO₃⁻, MOF@SeO₄²⁻, MOF@SO₄²⁻ και MOF@HCO₃⁻ με τους

δεσμούς υδρογόνου, τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Coulomb) μαζί με τις επιλεγμένες δομικές παραμέτρους, τις ενέργειες αλληλεπιδράσεων (ΔE σε kcal/mol) και οι αλλαγές στην ενθαλπία (ΔH σε kcal/mol) παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.8.1β.

Είναι εμφανές ότι τα SeO_4^{2-} ανιόντα είναι εκείνα τα ανιόντα που αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με τον υποκαταστάτη του MOF, ακολουθούν τα SO_4^{2-} και τα SeCN^- ανιόντα. Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι κυρίως ηλεκτροστατικής φύσεως σε συνδυασμό με τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Τα HSeO_3^- και HCO_3^- ανιόντα μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τον υποκαταστάτη με τρεις διαφορετικούς τρόπους (Σχήμα 3.3.8.1β), καθώς η ομάδα OH αυτών των ανιόντων μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με τα άτομα οξυγόνου του καρβονυλίου του υποκαταστάτη.

Οι υπολογισμένες ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους τρεις τύπους αλληλεπίδρασης των HSeO_3^- και των HCO_3^- ανιόντων με τον υποκαταστάτη είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες ενέργειες αλληλεπίδρασης των σεληνικών, θεικών και σεληνοκυανικών ανιόντων. Ωστόσο, η δυνατότητα των HSeO_3^- και των HCO_3^- ανιόντων να αλληλεπιδράσουν με τρεις διαφορετικούς τρόπους με τον υποκαταστάτη επιτρέπει περισσότερα από αυτά τα ανιόντα να αλληλεπιδράσουν με το MOF σε σχέση με τα SO_4^{2-} , SeCN^- και SeO_4^{2-} . Αυτό εξηγεί και την εκλεκτικότητα των MOFs για HSeO_3^- έναντι των SO_4^{2-} , SeCN^- και SeO_4^{2-} και επίσης την αμελητέα ικανότητα ρόφησης SeCN^- και SeO_4^{2-} παρουσία περίσσειας HCO_3^- . Τέλος, το γεγονός ότι το HSeO_3^- μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικός υποκαταστάτης για το Zr^{4+} από το HCO_3^- αιτιολογεί την εκλεκτικότητα των MOFs για τα HSeO_3^- ανιόντα παρουσία περίσσειας HCO_3^- ανιόντων.

3.3.8.2 Σύγκριση του BUT-MOF και των ανάλογων υλικών με άλλα ροφητικά υλικά για ανιονικά είδη Se

Σε αυτό το σημείο, είναι χρήσιμο να συγκρίνουμε την απόδοση του BUT-MOF και των ανάλογων υλικών ως ροφητικά υλικά Se(IV/VI) με εκείνη άλλων ροφητικών υλικών MOFs. Στον Πίνακα 3.3.8.1 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά δεδομένα για τις ιδιότητες ρόφησης Se(IV/VI) διαφόρων MOFs που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το BUT-MOF και τα ανάλογα υλικά παρουσιάζουν τις υψηλότερες ικανότητες ρόφησης Se(IV) και Se(VI) μεταξύ των MOFs που έχουν αναφερθεί. Θα πρέπει να τονίσουμε ότι η ικανότητα ρόφησης Se(VI) των αλκυλάμινο-λειτουργικών MOFs είναι (τουλάχιστον) δύο φορές μεγαλύτερη από αυτές των πιο γνωστών ροφητών που έχουν

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

αναφερθεί. Το σημαντικό είναι ότι το BUT-MOF μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί για ρόφηση Se(IV/VI). Επιπλέον, το BUT-MOF είναι αποτελεσματικό για την ρόφηση Se(IV/VI) σε μια ευρεία περιοχή pH(1-10) σε σύγκριση με την περιοχή pH όπου αποδίδουν αποτελεσματικά γνωστά ροφητικά MOFs. Επιπλέον, η κινητική ρόφησης Se(IV/VI) συγκρίνεται με αυτήν του NU-1000, η οποία είναι και η ταχύτερη ρόφηση Se(IV/VI) μεταξύ των MOFs που έχουν παρουσιασθεί. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, εδώ για πρώτη φορά παρουσιάζουμε ρόφηση SeCN⁻ για μεταλλοργανικά πολυμερή. Έτσι δεν υπάρχουν αναφορές για άλλα μεταλλοργανικά πολυμερή με ικανότητα ρόφησης SeCN⁻ ανιόντων.

Πίνακας 3.3.8.1 MOFs που έχουν αναφερθεί ως ροφητές Se(IV/VI).

Target	MOF-based sorbent	Capacity mg/g	Equilibrium time	pH range	Selectivity	Reusability	Reference
Se(IV)	NU-1000	102	<1min	6	NA	NA	127
Se(IV)	UiO-66	59.9	90mn	6-10	vs. NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Reusable	350
	UiO-66-NH ₂	26.8					
Se(IV)	MOF-808	133	5min	NA	NA	NA	128
Se(IV)	CAU-17	255.3	6h	4-11	vs. various anions	NA	129
Se(IV)	BUT-MOF	272	3min	1-10	vs. NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻	Reusable	Διατριβή
	ET-MOF	261	-	-		-	
	PROP-MOF	202	-	-		-	
	SBUT-MOF	272	-	-		-	
Se(VI)	NU-1000	62	<1min	6-7	NA	NA	127
Se(VI)	UiO-66	34.3	>10h	6.8	-	NA	351
	UiO-66-HCl	86.8	5h	3-7	vs. NO ₃ ⁻		
	UiO-66-Ac	45.6	10h	6.8	-		
	UiO-66-36Dif	55.1	10h	6.8	-		
	UiO-66-12Trif	62.9	5h	6.8	-		
	UiO-66-36Trif	70.8	10h	6.8	-		
	NU-1000	78.8	<3h	6.8	-		
Se(VI)	MOF-808	60.5	5h	6.8	-		
	UiO-66	37.3	90mn	3-5	vs. Cl ⁻	Reusable	350
	UiO-66-NH ₂	11.9					
Se(VI)	MOF-808	118	5min	NA	NA	NA	128
Se(VI)	iMOF-1C	100	60min	NA	vs. various anions	Reusable	352
Se(VI)	CAU-17	20.3	6h	NA	Not selective	NA	129
Se(VI)	BUT-MOF	226	<1min	1-10	vs. NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻	Reusable	Διατριβή
	ET-MOF	283	-	-		-	
	PROP-MOF	290	-	-		-	
	SBUT-MOF	244	-	-		-	

Επίσης, συγκρίναμε την απόδοση του BUT-MOF και των ανάλογων υλικών ως ροφητικά υλικά Se(IV/VI) και με άλλες κατηγορίες ροφητικών υλικών εκτός από των MOFs (Πίνακας 3.3.8.2). Το BUT-MOF και τα ανάλογα υλικά παρουσιάζουν υψηλότερη ή συγκρίσιμη ικανότητα ρόφησης Se(IV/VI) με εκείνη των άλλων τύπων ροφητικών υλικών με εξαίρεση την ρητίνη θειουρίας-φορμαλδεΰδης (TUF), που εμφανίζει αρκετά υψηλότερη ικανότητα ρόφησης Se (IV/VI) από εκείνες των αλκυλ-αμινο-ενεργοποιημένων MOFs Zr⁴⁺. Ωστόσο, η ρητίνη TUF είναι αποτελεσματική για ρόφηση Se(IV/VI) μόνο σε πολύ όξινες συνθήκες (pH <1) όπως επίσης παρουσιάζει πολύ αργή κινητική ρόφησης (με χρόνο ισορροπίας τις 78 ώρες). Επιπλέον, δεν γνωρίζουμε κάτι για το εάν το συγκεκριμένο υλικό παρουσιάζει κάποια εκλεκτικότητα ή μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Αντίθετα, το BUT-MOF είναι αποτελεσματικό για την ρόφηση Se(IV/VI) σε ευρύτερο εύρος pH (1-10) σε σύγκριση με το εύρος pH λειτουργίας άλλων ροφητικών, όπως επίσης παρουσιάζει μία εξαιρετικά γρήγορη κινητική ρόφησης (με χρόνο ισορροπίας 1-3 λεπτά). Θα πρέπει επίσης να σημειώσουμε ότι τα αλκυλαμινο-λειτουργικά MOFs Zr⁴⁺ που αναφέρουμε στην συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζουν εξαιρετική εκλεκτικότητα για Se(IV), η οποία θυμίζει αυτήν του Bi³⁺ MOF (που έχει αναφερθεί πρόσφατα). Ωστόσο, αυτά τα υλικά δεν μπορούν να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν όπως τα αλκυλαμινο-λειτουργικά MOFs Zr⁴⁺, που διατηρούν την αρχική ικανότητα ρόφησης τους ακόμα και μετά από αρκετούς κύκλους χρήσης (τουλάχιστον τρεις). Το πιο σημαντικό για αυτά τα υλικά είναι ότι είναι τα μόνα υλικά MOFs που έχουν αναφερθεί προς το παρόν για την απομάκρυνση SeCN⁻. Μέχρι στιγμής έχουν μελετηθεί ελάχιστες ρητίνες για ρόφηση SeCN⁻, οι οποίες παρουσιάζουν χαμηλές ικανότητες ρόφησης (126 και 178 mg/g για Smorex®-269 και Smorex®-103, αντίστοιχα) σε σύγκριση με αυτές των αλκυλαμινο-λειτουργικών MOFs Zr⁴⁺ που παρουσιάσαμε στην παρούσα διατριβή.

Πίνακας 3.3.8.2 Σύγκριση του BUT-MOF και των ανάλογων του με άλλα ροφητικά υλικά *Se(IV)*, *Se(VI)* και *SeCN⁻* εκτός από μεταλλοργανικά πολυμερή.

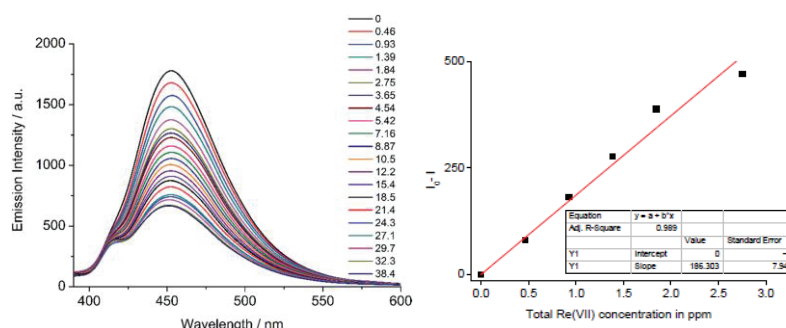
Target	MOF-based sorbent	Capacity mg/g	Equilibrium time	pH range	Selectivity	Reusability	Reference
<i>Se(IV)</i>	MgAl-MoS ₄ -LDH	294	24h	6-9	NA	NA	353
<i>Se(IV)</i>	Thiourea-formaldehyde (TUF) Resin	833.3	78h	< 1	NA	NA	354
<i>Se(IV)</i>	HMBA incorporated into mesoporous inorganic silica	93.56	40min	1.5	vs. various anions	Reusable	355
<i>Se(IV)</i>	Mg-Al-CO ₃ layered double hydroxide	160	NA	5-8.5	NA	NA	356
<i>Se(IV)</i>	BUT-MOF ET-MOF PROP-MOF SBUT-MOF	272 261 202 272	31min - - -	1-10 - - -	vs. NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻	Reusable - - -	Διατριβή
<i>Se(VI)</i>	Thiourea-formaldehyde (TUF) Resin	526.3	78h	< 0	NA	NA	354
<i>Se(VI)</i>	H ⁺ -diaminofunctionalized MCM-41	123	10h	6.5	vs. NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	NA	125
<i>Se(VI)</i>	Fe ³⁺ -diaminofunctionalized MCM-41	117	10h	6.5	vs. NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	NA	125
<i>Se(VI)</i>	Mg-Al-CO ₃ layered double hydroxide	90	NA	5-8.5	NA	NA	356
<i>Se(VI)</i>	Polyamine-type Ion Exchange Resin (Eporasu K-6)	243	3h	3-12	vs. Cl ⁻	NA	123
<i>Se(VI)</i>	BUT-MOF ET-MOF PROP-MOF SBUT-MOF	226 283 290 244	<1min - - -	1-10 - - -	vs. NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻	Reusable - - -	Διατριβή
<i>SeCN⁻</i>	BUT-MOF ET-MOF PROP-MOF SBUT-MOF	310 312 360 355	3min - - -	1-10 - - -	vs. NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ - - -	Reusable - - -	Διατριβή
<i>SeCN⁻</i>	Smopex®-269 Smopex®-103	126 178	2min	3-10	vs. SO ₄ ²⁻	Reusable	357

3.4 MOFs ως αισθητήρες φωταύγειας για τοξικά ανιόντα από υδατικά διαλύματα

Οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας πραγματοποιήθηκαν από τον υποψήφιο Δρ. Σταύρο Διαμαντή στο πλαίσιο της διδακτορικής του διατριβής υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή Θεόδωρου Λαζαρίδη και παρατίθενται στην παρούσα διατριβή για λόγους πληρότητας.

3.4.1 Το MOR-1 ως αισθητήρας φωταύγειας Re(VII) από υδατικά διαλύματα

Για να προσδιορίσουμε εάν το MOR-1 θα μπορούσε να είναι αισθητήρας ανίχνευσης ReO_4^- , πραγματοποιήσαμε πειράματα τιτλοδότησης φθορισμού για το MOR-1. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα τιτλοδότησης του MOR-1 (όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4.1.1), εμφάνισαν μία έντονη απόσβεση στο φάσμα εκπομπής του (με τελικό ποσοστό απόσβεσης 62% στο τέλος της τιτλοδότησης). Η καμπύλη βαθμονόμησης εμφανίζει εξαιρετική γραμμικότητα στο εύρος συγκεντρώσεων 0-3 ppm. Οι τιμές LOD και LOQ για το MOR-1 βρέθηκαν να είναι 0.36 και 1.2 ppm, αντίστοιχα, ακόμα πιο χαμηλές από τις τιμές που λαμβάνονται συνήθως στις χρωματομετρικές μεθόδους (όπως είδαμε παραπάνω).

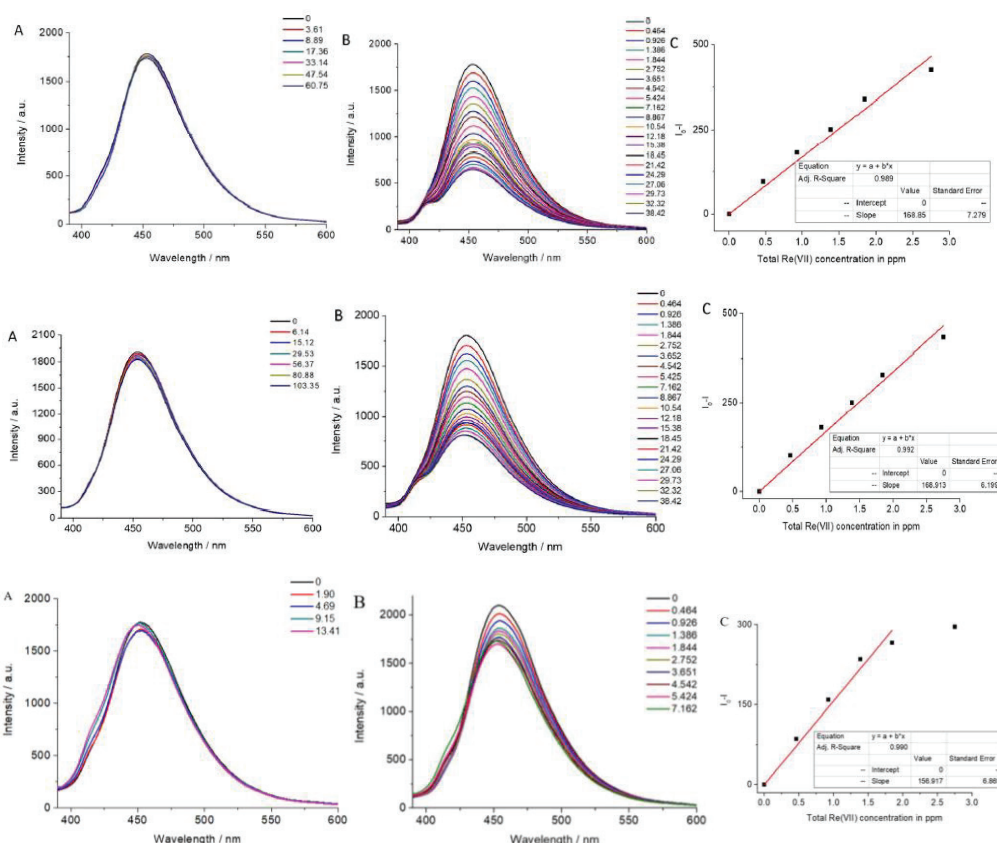


Σχήμα 3.4.1.1 Αριστερά: Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-1 ως εναιώρημα (σε νερό pH~ 5) με σταδιακή προσθήκη υδατικού διαλύματος NH_4ReO_4 (10^{-3} M). Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re(VII) σε ppm. Δεξιά: Καμπύλη βαθμονόμησης για το συγκεκριμένο πείραμα τιτλοδότησης.

Επιπλέον, για να προσδιορίσουμε εάν η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων έχει αρνητική επίδραση στην ικανότητα του MOR-1 ως αισθητήρα φωταύγειας για τα ανιόντα ReO_4^- , πραγματοποιήσαμε και άλλα πειράματα τιτλοδότησης. Σε αυτά τα πειράματα οι τιτλοδοτήσεις στο υδατικό εναιώρημα του MOR-1 (0.1 mg mL^{-1}) έγιναν από ένα διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M ανιόντων ReO_4^- [που αντιστοιχεί σε 186 ppm Re(VII)] που περιέχει

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

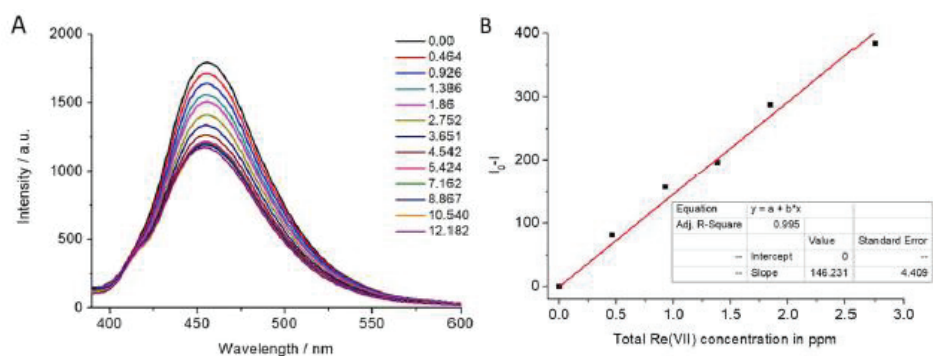
μία περίσσεια ανταγωνιστικών ανιόντων Cl^- (10^{-2} M), NO_3^- (10^{-2} M) και SO_4^{2-} (2×10^{-3} M), τα οποία συνήθως υπάρχουν σε δείγματα πραγματικών αποβλήτων. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα ρόφησης ReO_4^- όπου είδαμε ότι τα ανιόντα Cl^- , NO_3^- δεν έχουν σημαντική επίδραση στην ικανότητα ρόφησης του MOR-1, το ίδιο παρατηρήθηκε και στην ικανότητα ανίχνευσης του (Σχήμα 3.4.1.2). Σε αντίθεση με τα δύο προηγούμενα παρεμποδιστικά ανιόντα, τα SO_4^{2-} επηρεάζουν περισσότερο την απόδοση ανίχνευσης του MOR-1 (όπως θα δούμε παρακάτω).



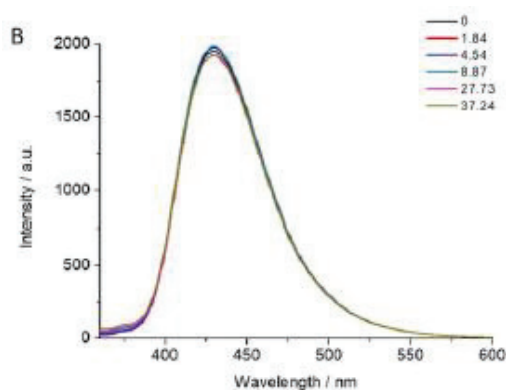
Σχήμα 3.4.1.2 Α) Πείραμα τιτλοδότησης υδατικού εναιωρήματος MOR-1 (pH~5) παρουσία KCl , NaNO_3 και Na_2SO_4 (από πάνω προς τα κάτω) (χωρίς παρουσία Re). Β) Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-1 ως εναιώρημα (σε νερό pH~ 5) με την παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων ($\times 10$ Cl^- , $\times 10$ NO_3^- , $\times 2$ SO_4^{2-} , από πάνω προς τα κάτω). (Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm). Γ) Καμπύλη βαθμονόμησης για τα αντίστοιχα πειράματα τιτλοδότησης.

Σε πόσιμο νερό (Σχήμα 3.4.1.3), όπου υπάρχει η παρουσία SO_4^{2-} ανιόντων, συγκέντρωσης 4 ppm καθ' όλη τη διάρκεια της τιτλοδότησης, παρατηρούμε μόνο μία μικρή αύξηση της τιμής LOD (0.46 ppm). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι το σημείο κορεσμού της τιτλοδότησης επιτυγχάνεται σε πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση ReO_4^- σε σύγκριση με

τα πειράματα που διεξάγονται σε καθαρό νερό (~12 ppm έναντι ~38 ppm) και το συνολικό ποσοστό απόσβεσης είναι επίσης αισθητά χαμηλότερο (στο 35 %). Αυτή η παρατήρηση μπορεί να αποδοθεί στη μερική κάλυψη των θέσεων ρόφησης του MOR-1 από τα ανταγωνιστικά SO_4^{2-} ανιόντα.



Σχήμα 3.4.1.3 Α) Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{exc} = 360$ nm) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-1 ως εναιώρημα σε πόσιμο νερό (pH~5) (Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm). Β) Καμπύλη βαθμονόμησης για τα αντίστοιχα πειράματα τιτλοδότησης που πραγματοποιήθηκαν σε πόσιμο νερό.



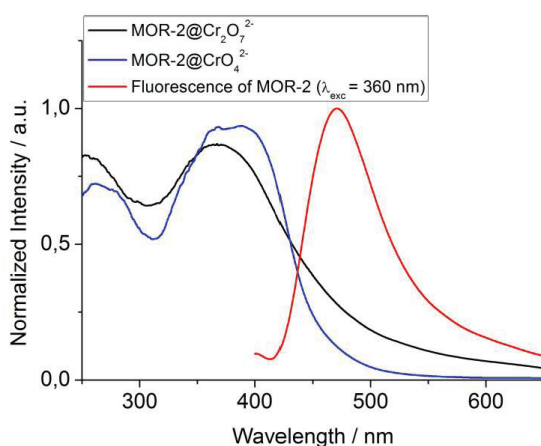
Σχήμα 3.4.1.4 Φάσματα φθορισμού από τα πειράματα τιτλοδότησης ReO_4^- σε υδατικά εναιωρήματα (pH~5) του απενεργοποιημένου υλικού MOR-1. Το υλικό αποπρωτονιώθηκε με ανάδευση όλη τη νύκτα σε μεθανόλη παρουσία 10πλάσιας περίσσειας τριαιθυλαμίνης.

Για να διερευνήσουμε πλήρως εάν η απόσβεση που παρατηρείται στα φάσματα εκπομπής του MOR-1 οφείλονται πράγματι στην αλληλεπίδραση της λειτουργικής ομάδας του υποκαταστάτη με τα ανιόντα ReO_4^- πραγματοποιήσαμε πειράματα ελέγχου όπου η λειτουργική ομάδα του υλικού αποπρωτονιώθηκε με κατεργασία ισχυρής βάσης (περίσσεια τριαιθυλαμίνης σε μεθανόλη), καθιστώντας έτσι την αμινομάδα μη ικανή να αλληλεπιδράσει με τα ανιόντα ReO_4^- . Όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 3.4.1.4, το φάσμα εκπομπής

του αποπρωτονιωμένου υλικού ουσιαστικά δεν επηρεάζεται από την παρουσία ακόμα και 37 ppm Re(VII). Αυτά τα πειράματα τονίζουν την σημασία της αρχικής επεξεργασίας του υλικού με το οξύ, το οποίο είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί η προσρόφηση των επιθυμητών ανιόντων από τα υλικά.

3.4.2 Το MOR-2 ως αισθητήρας φωταύγειας Cr(VI) από υδατικά διαλύματα

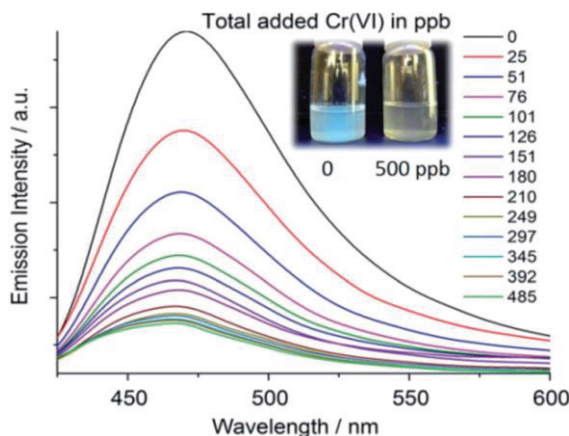
Μελετήθηκαν οι φωτοφυσικές ιδιότητες του MOR-2, με μετρήσεις φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) στερεάς κατάστασης. Το φάσμα του MOR-2 δείχνει μία περιοχή απορρόφησης στην UV περιοχή ($\lambda_{\max} = 266$ nm) και άλλη μία σε χαμηλότερη περιοχή, η οποία μεγιστοποιείται στα 450 nm. Αυτές οι απορροφήσεις αποδίδονται στην απλή $p-p^*$ και στην $n-p^*$ μετάβαση του υποκαταστάτη, με την τελευταία να οφείλεται στην αμινομάδα. Η υψηλή απορρόφηση περιλαμβάνει επίσης την συνεισφορά από τις μεταβάσεις που οφείλονται στην πλειάδα Zr_6 (Σχήμα 3.4.2.1). Στα υλικά MOR-2@Cr₂O₇²⁻ και MOR-2@CrO₄²⁻, η απορρόφηση εκτείνεται στην ορατή περιοχή στα 580 και 720 nm, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του MOR-2@Cr₂O₇²⁻ παρατηρείται ένας επιπλέον ώμος περίπου στα 605 nm. Αυτές οι επιπλέον κορυφές απορρόφησης που παρουσιάζονται επιβεβαιώνουν την παρουσία των μεταπτώσεων (LMCT) μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο.



Σχήμα 3.4.2.1 Φάσματα ανάκλασης στερεάς κατάστασης για MOR-2@Cr₂O₇²⁻ και MOR-2@CrO₄²⁻ και φάσμα φθορισμού του MOR-2, το οποίο δείχνει σημαντική επικάλυψη με τα υλικά που έχουν προσροφήσει Cr(VI).

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το MOR-2 σχηματίζει εύκολα σταθερά εναιωρήματα σε υδατικά διαλύματα. Ένα τέτοιο εναιώρημα MOR-2 (0.1 mg/ 1 mL) σε pH~3 παρουσιάζει τερκούαζ φθορισμό στα 360 nm. Το φάσμα εκπομπής του MOR-2 έχει μία ευρεία κορυφή με μέγιστο στα 470 nm, η οποία οφείλεται κυρίως στην αποδιέγερση της μονής n-p* διεγερμένης κατάστασης. Ο φθορισμός του σε συνδυασμό με την ικανότητα του MOR-2 να απορροφά γρήγορα και αποτελεσματικά Cr(VI) από το νερό, μας ώθησε να το δοκιμάσουμε ως αισθητήρα φωταύγειας του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα.

Αρχικά πραγματοποιήσαμε ένα πείραμα τιτλοδότησης όπου προσθέταμε μικρές ποσότητες από ένα πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ (10^{-4} M) στο εναιώρημα του MOR-2 σε νερό (pH~3) και αυτό οδήγησε σε μια έντονη απόσβεση της έντασης του φθορισμού που είχε το εναιώρημα (Σχήμα 3.4.2.2). Στο τέλος της τιτλοδότησης παρατηρήσαμε απώλεια μεγαλύτερης του 80 % από την αρχική ένταση εκπομπής, το οποίο είναι τόσο εμφανές που παρατηρείται και με γυμνό μάτι (Σχήμα 3.4.2.2 ένθετο). Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι το MOR-2 ενεργοποιήθηκε με την κατεργασία του με HCl 4M για ένα βράδυ, πριν από τη χρήση του προκειμένου να διασφαλίσουμε ότι τα τμήματα της πυριδίνης και της αμινομάδας είναι πλήρως πρωτονιωμένα.

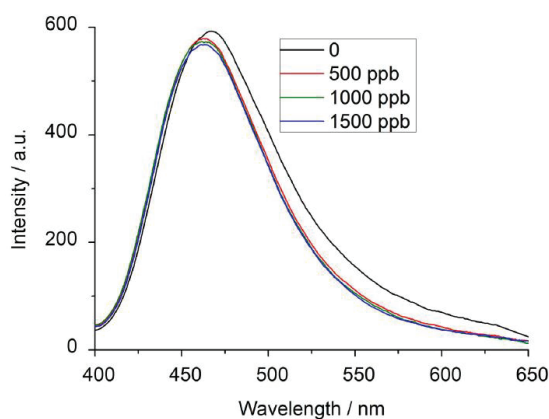


Σχήμα 3.4.2.2 Φάσματα εκπομπής από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 (λ_{exc} = 360 nm, εναιώρημα σε νερό pH~3) με τη βαθμιαία προσθήκη υδατικού διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ (10^{-4} M). Ένθετο: Φωτογραφία δύο δειγμάτων του MOR-2, το αριστερά απαλλαγμένο από Cr(VI) ενώ το δεξιά περιέχει 500 ppb Cr(VI), τα οποία φωτίζονται με εργαστηριακή λάμπα UV (360 nm).

Με την παράθεση του φάσματος απορρόφησης του MOR-2@ $Cr_2O_7^{2-}$ με το φάσμα εκπομπής του MOR-2 παρατηρούμε ότι υπάρχει σαφής αλληλοεπικάλυψη μεταξύ αυτών των δύο και τα χαρακτηριστικά απορρόφησης να αποδίδονται στο διχρωμικό ιόν. Επομένως, είναι πιθανό ότι η παρατηρούμενη απόσβεση εκπομπής στο πείραμα τιτλοδότησης είναι

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

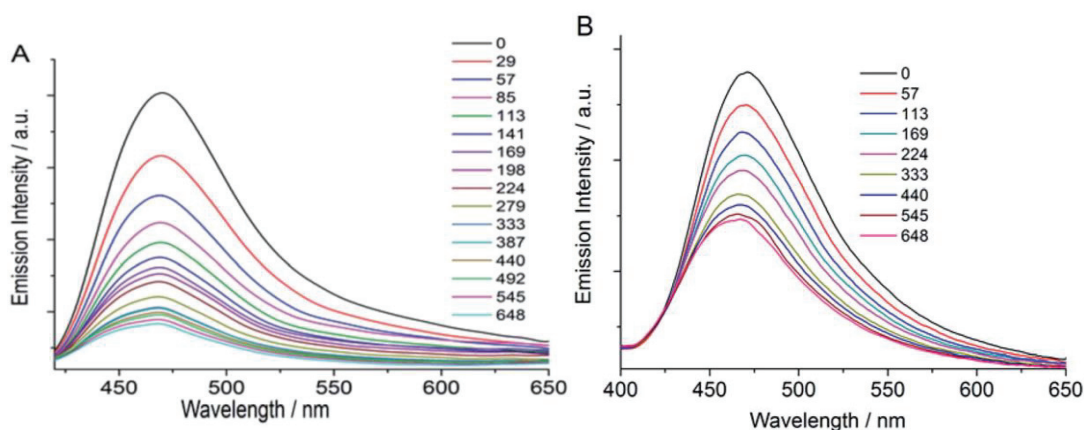
αποτέλεσμα της μεταφοράς ενέργειας από την διεγερμένη κατάσταση $n-p^*$ των αρωματικών τμημάτων των υποκαταστατών στα διχρωμικά με μεταπτώσεις LMCT. Είναι πολύ πιθανό ο μηχανισμός απόσβεσης να οφείλεται στην αλληλεπίδραση του υποκαταστάτη με το Cr(VI) (φαινόμενο μεταφοράς ηλεκτρονίων), δεδομένου ότι τα διχρωμικά ανιόντα παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα οξείδωσης και ότι οι αμινομάδες του 2-αμινοτερεφθαλικού είναι δότες ηλεκτρονίων. Η ένταξη του Cr(VI) στις μονάδες του Zr_6O_8 του MOR-2 αυξάνει ουσιαστικά την οξειδωτική ικανότητα της πλειάδας Zr_6O_8 , άρα αυξάνει και την αποτελεσματικότητα της απόσβεσης του φθορισμού εξαιτίας της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον υποκαταστάτη. Για να επιβεβαιώσουμε εάν όντως η παρατηρούμενη απόσβεση στο φάσμα εκπομπής οφείλεται στην εισαγωγή του Cr(VI) στους πόρους του MOR-2, πραγματοποιήσαμε άλλο ένα δοκιμαστικό πείραμα. Στο πείραμα δοκιμάσαμε τη συμπεριφορά του MOR-2, αφού προηγουμένως είχε υποβληθεί σε επεξεργασία με περίσσεια τριεθυλαμίνης (100 φορές) σε μεθανόλη για 12 ώρες με σκοπό την αποπρωτονίωση όλων των λειτουργικών ομάδων καθιστώντας έτσι αδύνατη την ιοντοανταλλαγή. Έτσι παρατηρήσαμε, από τα φάσματα εκπομπής του απενεργοποιημένου MOR-2 (Σχήμα 3.4.2.3) ότι δεν επηρεάζονται από την παρουσία ακόμα και 1500 ppb Cr(VI).



Σχήμα 3.4.2.3 Φάσματα εκπομπής απενεργοποιημένου MOR-2 ($\lambda_{exc}=360$ nm, εναιώρημα σε νερό pH~3) παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων Cr(VI).

Από την ανάλυση της καμπύλης βαθμονόμησης που προέκυψε από τα πειράματα τιτλοδότησης, μπορέσαμε να καθορίσουμε τα όρια ανίχνευσης (LOD) και την ποσοτικοποίηση στα 4 και 13 ppb, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές αποδεικνύουν την εξαιρετικά υψηλή ευαισθησία του MOR-2 προς το Cr(IV) καθώς οι τιμές LOD και LOQ είναι πολύ χαμηλότερες τα αποδεκτά επίπεδα Cr (VI) στο νερό (50 και 100 ppb EU και USA αντίστοιχα).

Για την καλύτερη κατανόηση της ικανότητας του MOR-2 ως αισθητήρα φωταύγειας για Cr(VI) σε πραγματικά δείγματα, πραγματοποιήσαμε δύο επιπλέον πειράματα φωταύγειας χρησιμοποιώντας το χαμηλότερης συγκέντρωσης χρωμίου δείγμα βιομηχανικών αποβλήτων (B) (για το οποίο έχουμε μιλήσει παραπάνω) ως το αρχικό διάλυμα από το οποίο έγιναν οι προσθήκες, εφόσον αραιώθηκε στα 10 ppm και ρυθμίστηκε το pH ~ 3. Στο πρώτο πείραμα ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό, ενώ στο δεύτερο ο διαλύτης ήταν πόσιμο νερό το οποίο περιείχε 10.5 ppm από το κύριο ανταγωνιστικό ανιόν SO_4^{2-} (όπως παρατηρήσαμε παραπάνω). Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα στο Σχήμα 3.4.2.4, το πρώτο πείραμα παρουσιάζει συγκρίσιμη ανταπόκριση με το πρώτο πείραμα με τις τιμές LOD και LOQ 6 και 13 ppb, αντίστοιχα. Ωστόσο, στο δεύτερο πείραμα που χρησιμοποιούμε το πόσιμο νερό ως διαλύτη, παρατηρούμε σημαντική μείωση της ευαισθησίας με τις τιμές LOD και LOQ 35 και 110 ppb, αντίστοιχα. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα ρόφησης σύμφωνα με τα οποία η παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών θεικών ανιόντων παρεμποδίζει σε κάποιο βαθμό την ικανότητα του MOR-2 να ροφά τα διχρωμικά ανιόντα. Παρόλα αυτά, ακόμα και στην τελευταία περίπτωση η τιμή LOD ήταν κάτω από τα επιτρεπτά όρια για το Cr(VI) στο νερό.



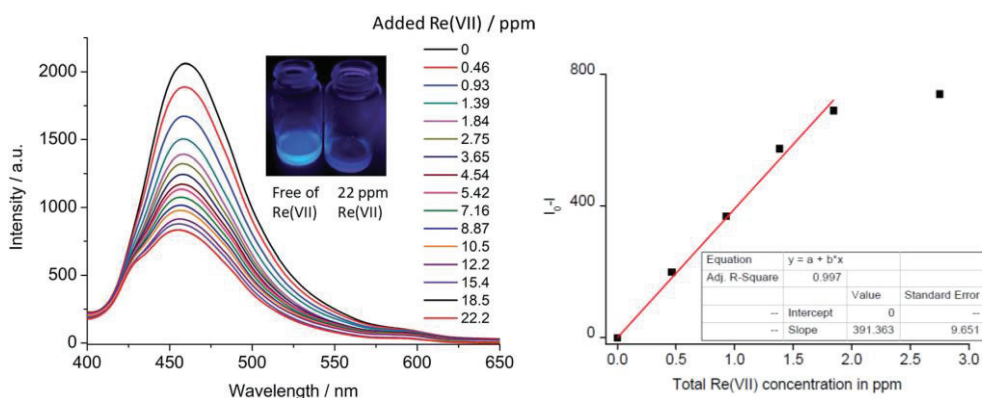
Σχήμα 3.4.2.4 Φάσματα εκπομπής από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 με προσθήκη από το διάλυμα 10 ppm Cr(VI) βιομηχανικών αποβλήτων. (A) Εναιώρημα σε απεσταγμένο νερό ενώ στο (B) εναιώρημα σε πόσιμο νερό που περιέχει 10.5 ppm SO_4^{2-} και 7.1 ppm NO_3^- . Οι αριθμοί αντιπροσωπεύουν το σύνολο Cr(VI) σε ppb, που προστέθηκε.

Από όσο γνωρίζουμε, υπάρχουν δύο παραδείγματα 3D MOFs που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ως ροφητικά υλικά και αισθητήρες φωταύγειας για Cr(VI), αν και η τελευταία ιδιότητα δεν έχει ερευνηθεί επαρκώς. Και τα δύο παραδείγματα αφορούν

κατιονικά MOFs όπου ανταλλάσσουν το ClO_4^- με $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ή CrO_4^{2-} και παρουσιάζουν ικανότητες ρόφησης 28 και 102.6-130.5 mg Cr(VI)/ g, αντίστοιχα με ταυτόχρονη απόσβεση φωταύγειας. Ωστόσο, η σχετικά αργή κινητική προσρόφησης που παρουσιάζουν αυτά τα υλικά (παρατηρούνται σημαντικές φασματικές μεταβολές σε μερικές ώρες) τα καθιστά ακατάλληλα για ανίχνευση Cr(VI) σε πραγματικό χρόνο.

3.4.3 Το MOR-2 ως αισθητήρας φωταύγειας Re(VII) από υδατικά διαλύματα

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, η ανάπτυξη γρήγορων, ευαίσθητων και επαρκών σε ακρίβεια αισθητήρων είναι πολύ μεγάλης σημασίας για εφαρμογές ανίχνευσης τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων σε πραγματικές συνθήκες. Τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που είχαμε για ανίχνευση ανιόντων Cr(VI) από το MOR-2 στην πρωτονιωμένη του μορφή, μας οδήγησαν στην διερεύνηση των ιδιοτήτων του ως αισθητήρα φωταύγειας για ανιόντα ReO_4^- , τα οποία έχουν την ίδια συμπεριφορά με τα ανιόντα TcO_4^- (όπως είναι γνωστό). Τα τελευταία είναι ραδιενεργά και συναντώνται κατά κόρον σε πυρηνικά απόβλητα. Όπως παρατηρήσαμε αρχικά, το υλικό παρουσίασε σημαντική απόσβεση στα φάσματα εκπομπής του, παρουσία ανιόντων ReO_4^- .



Σχήμα 3.4.3.1 Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 ως εναιώρημα (σε νερό pH~ 5) με σταδιακή προσθήκη υδατικού διαλύματος NH_3ReO_4 (10^{-3} M). Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm. Ένθετο: φωτογραφία δύο δειγμάτων MOR-2 (0.1 mg mL^{-1}) και φωτίζεται με ένα εργαστηριακό λαμπτήρα UV (360 nm). Το δείγμα στα αριστερά είναι απαλλαγμένο από Re(VII), ενώ το ένα στα δεξιά περιέχει 22 ppm Re (VII). Δεξιά: Καμπύλη βαθμονόμησης για το συγκεκριμένο πείραμα τιτλοδότησης.

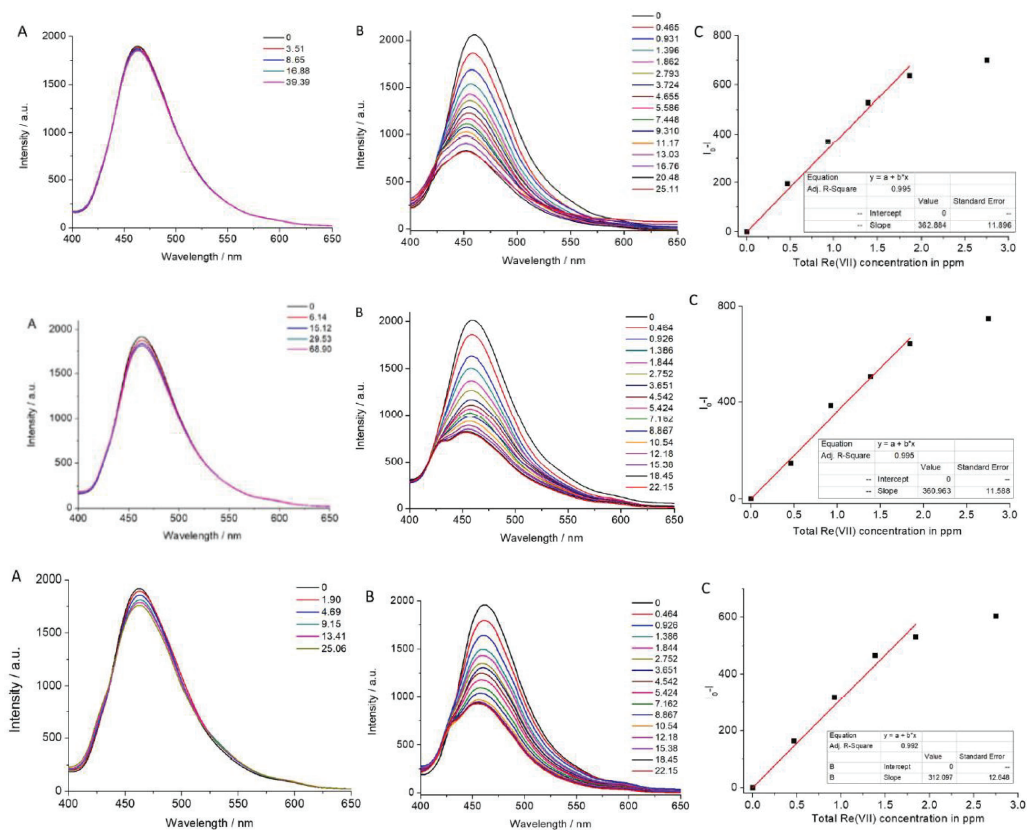
Τα αποτελέσματα φθορισμού, από τα πειράματα τιτλοδότησης ReO_4^- του υδατικού εναιωρήματος MOR-2 (0.1 mg mL^{-1}), αφού προηγουμένως είχε ενεργοποιηθεί με διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (4M HCl), παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4.3.1. Βλέπουμε ότι το αρχικό σήμα (ένταση) φθορισμού του MOR-2 (460 nm), το οποίο οφείλεται στον υποκαταστάτη να μειώνεται αισθητά με την αύξηση της συγκέντρωσης των ανιόντων ReO_4^- με ταυτόχρονη μετατόπιση του μεγίστου εκπομπής κατά 5 nm . Μετρώντας τις εντάσεις του φθορισμού πριν και μετά την προσθήκη ReO_4^- I_0 και I αντίστοιχα, προσδιορίσαμε τα ποσοστά απόσβεσης (από τον τύπο $(I_0-I)/I_0 \times 100$) και βρέθηκε ίσο με 63% στο τέλος της τιτλοδότησης (συγκέντρωση $\text{Re(VII)} = 22.2 \text{ ppm}$).

Η καμπύλη βαθμονόμησης (Σχήμα 3.4.3.1) για τα πειράματα τιτλοδότησης παρουσιάζει καλή γραμμικότητα ($R^2 > 0.99$) στην περιοχή συγκεντρώσεων $0-2 \text{ ppm}$ και η κλίση της ανταποκρίνεται στα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) 0.15 και 0.51 ppm , αντίστοιχα. Οι τιμές LOD είναι εμφανώς χαμηλότερες από εκείνες που λαμβάνονται με φασματοφωτομετρικές μεθόδους υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) για τον προσδιορισμό ReO_4^- ($3-4 \text{ ppm}$). Επιπλέον, η φθορισμομετρική ανίχνευση ReO_4^- παρουσιάζει το πλεονέκτημα ως μη χρονοβόρα διαδικασία, διότι δεν απαιτείται προεπεξεργασία του δείγματος όπως με τις χρωματομετρικές μεθόδους (όπως είδαμε παραπάνω), επιτρέποντας έτσι την ανίχνευση ReO_4^- σε πραγματικό χρόνο.

Για να προσδιορίσουμε εάν η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων έχει αρνητική επίδραση στην ικανότητα του MOR-2 ως αισθητήρα φωταύγειας για τα ανιόντα ReO_4^- , πραγματοποιήσαμε και άλλα πειράματα τιτλοδότησης. Σε αυτά τα πειράματα οι τιτλοδοτήσεις στο υδατικό εναιώρημα του MOR-2 (0.1 mg mL^{-1}) έγιναν από ένα διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M ανιόντων ReO_4^- [που αντιστοιχεί σε 186 ppm Re(VII)] που περιέχει μία περίσσεια ανταγωνιστικών ανιόντων Cl^- (10^{-2} M), NO_3^- (10^{-2} M) και SO_4^{2-} ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$), τα οποία συνήθως υπάρχουν σε δείγματα πραγματικών αποβλήτων. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα ρόφησης ReO_4^- όπου τα ανιόντα Cl^- , NO_3^- είδαμε πως δεν είχαν σχεδόν καμία επίδραση στην ικανότητα ρόφησης του MOR-2, το ίδιο παρατηρείται και στην ικανότητα ανίχνευσης του (Σχήμα 3.4.3.2), με το όριο ανίχνευσης να παραμένει στα 0.17 ppm και το ποσοστό απόσβεσης να είναι στο 60% . Αξιοσημείωτο είναι ότι παρατηρήσαμε μία μόνο μικρή μείωση των τιμών LOD και LOQ του MOR-2 (0.20 και 0.65 ppm αντίστοιχα), όταν στο διάλυμα τιτλοδότησης υπήρχε 2 φορές περίσσεια SO_4^{2-} ανιόντων ενώ στα πειράματα ρόφησης η ικανότητα του MOR-2 επηρεάζεται περισσότερο από τα θεϊκά ανιόντα. Μία

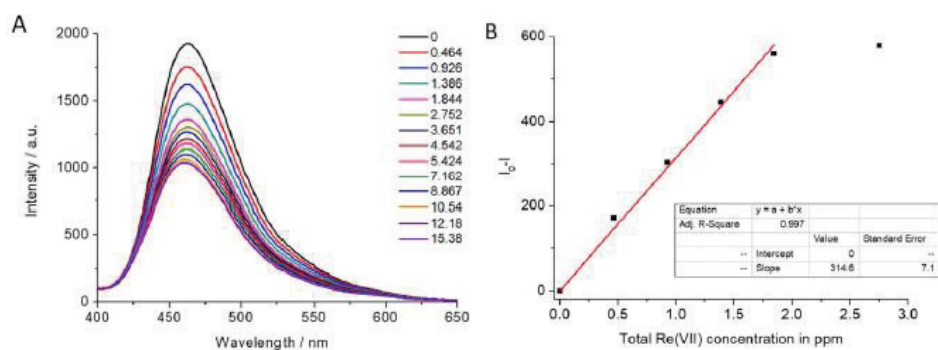
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πιθανή εξήγηση αυτής της παρατήρησης, μπορεί να είναι το γεγονός ότι το MOR-2 απορροφά τόσο τα SO_4^{2-} ανιόντα όσο και τα ReO_4^- ανιόντα, αλλά μόνο τα τελευταία μπορούν να μειώσουν δραστικά τον φθορισμό του υλικού.

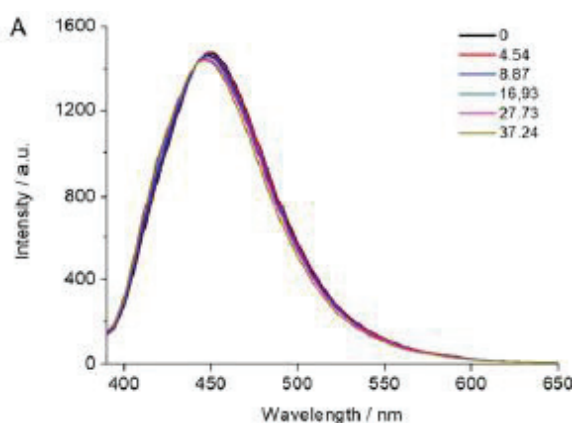


Σχήμα 3.4.3.2 Α) Πείραμα τιτλοδότησης MOR-2 (pH~5) παρουσία KCl, NaNO₃ και Na₂SO₄ (από πάνω προς τα κάτω) (χωρίς παρουσία ReO₄⁻) Β) Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{exc} = 360$ nm) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 ως εναιώρημα (σε νερό pH~ 5) με την παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών ανιόντων ($\times 10$ Cl⁻, $\times 10$ NO₃⁻, $\times 2$ SO₄²⁻, από πάνω προς τα κάτω). (Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm). C) Καμπύλη βαθμονόμησης για τα αντίστοιχα πειράματα τιτλοδότησης.

Για την καλύτερη μελέτη του MOR-2 ως προς την ικανότητα ανίχνευσης του Re(VII) σε πραγματικά δείγματα, πραγματοποιήσαμε ένα επιπλέον πείραμα τιτλοδότησης χρησιμοποιώντας πόσιμο νερό το οποίο περιείχε 4 ppm του κύριου ανταγωνιστικού ανιόντος SO_4^{2-} . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4.3.3, η χρήση πόσιμου νερού είχε περιορισμένη επίδραση στην απόδοση του MOR-2 ως αισθητήρα για ανιόντα ReO_4^- , με τις τιμές LOD και LOQ να είναι 0.19 και 0.64 ppm, αντίστοιχα. Γενικότερα, παρατηρήσαμε ότι η μικρότερη ικανότητα ανίχνευσης του MOR-1 σε σύγκριση με εκείνη του MOR-2 βρίσκεται σε συμφωνία με τις μελέτες προσρόφησης που έδειξαν ότι το MOR-2 είναι καλύτερος ροφητής για ReO_4^- .



Σχήμα 3.4.3.3 Α) Φάσματα φθορισμού ($\lambda_{exc} = 360$ nm) από τα πειράματα τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου MOR-2 ως εναιώρημα σε πόσιμο νερό (pH~ 5) (Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο συνολικό προστιθέμενο Re (VII) σε ppm). Β) Καμπύλη βαθμονόμησης για τα αντίστοιχα πειράματα τιτλοδότησης που πραγματοποιήθηκαν σε πόσιμο νερό.



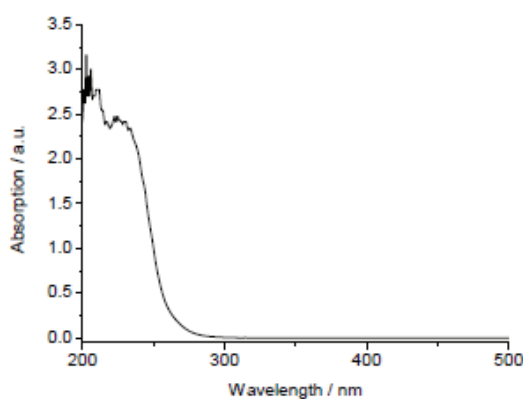
Σχήμα 3.4.3.4 Φάσματα φθορισμού από τα πειράματα τιτλοδότησης ReO_4^- σε υδατικά εναιωρήματα (pH~5) του απενεργοποιημένου υλικού MOR-2. Το υλικό αποπρωτονιώθηκε με ανάδευση όλη τη νύκτα σε μεθανόλη παρουσία 10πλάσιας περίσσειας τριαιθυλαμίνης.

Επιπλέον, με βάση την κρυσταλλική δομή του MOR-2/ ReO_4^- (όπως είδαμε και παραπάνω) βρήκαμε ότι τα ανιόντα ReO_4^- δεσμεύονται ως τερματικοί υποκαταστάτες στις πλειάδες Zr_6 του MOR-2. Έτσι συμπεραίνουμε ότι η ενσωμάτωση Re(VII) καθιστά τις πλειάδες Zr_6 καλύτερους δέκτες ηλεκτρονίων αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο, η οποία οδηγεί σε απόσβεση του φθορισμού.

Για να διερευνήσουμε πλήρως εάν η απόσβεση που παρατηρείται στα φάσματα εκπομπής του MOR-2, οφείλεται πράγματι στην αλληλεπίδραση των λειτουργικών ομάδων των υποκαταστατών με τα ανιόντα ReO_4^- πραγματοποιήσαμε πειράματα ελέγχου όπου οι

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

λειτουργικές ομάδες του αποπρωτονιώθηκαν με κατεργασία ισχυρής βάσης (περίσσεια τριεθυλαμίνης σε μεθανόλη), καθιστώντας έτσι τις ομάδες αυτές μη ικανές να αλληλεπιδράσουν με τα ανιόντα ReO_4^- . Όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 3.4.3.4, τα φάσματα εκπομπής των αποπρωτονιωμένων υλικών ουσιαστικά δεν επηρεάζονται από την παρουσία ακόμα και 37 ppm Re(VII) . Αυτά τα πειράματα τονίζουν την σημασία της αρχικής επεξεργασίας των υλικών με το οξύ, το οποίο είναι τελικά και απαραίτητο για να επιτευχθεί η προσρόφηση των επιθυμητών ανιόντων από τα υλικά.



Σχήμα 3.4.3.5 Φάσμα απορρόφησης του NH_4ReO_4 (10^{-3} M) σε νερό.

Επιπλέον, η παρατήρηση του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) του ReO_4^- (Σχήμα 3.4.3.5) μας δείχνει ότι στερείται οποιωνδήποτε χαρακτηριστικών σε μήκος κύματος πάνω από τα 280 nm και επομένως δεν επικαλύπτεται με τα φάσματα εκπομπής του MOR-2 ή το μήκος κύματος διέγερσης στα 360 nm το οποίο χρησιμοποιήσαμε στις μελέτες φθορισμού. Αυτό εμποδίζει την απόσβεση είτε με ακτινοβολία είτε με μεταφορά ακτινοβολίας από τον υποκαταστάτη προς τα ανιόντα ReO_4^- . Ακόμη και αν τα ιόντα ReO_4^- είναι πολύ ασθενέστερα οξειδωτικά από τα οξοανιόντα των ελαφρύτερων μετάλλων όπως το Mn(VII) και το Cr(VI) , έχουν αποδείξει ότι καταστέλλουν τον φθορισμό της πρωτεΐνης ModA που δεσμεύεται μέσω του μολυβδαινίου ενδεχομένως μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων τυροσίνης προς τα ανιόντα ReO_4^- . Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων από τον υποκαταστάτη προς τα ανιόντα ReO_4^- είναι πιθανότατα υπεύθυνη για την παρατηρούμενη απόσβεση του φθορισμού. Σε αυτό το σημείο πρέπει επίσης να σημειώσουμε ότι το MOR-2 παρουσιάζει μια υψηλότερη ικανότητα ανίχνευσης, μεγαλύτερη κατά μια τάξη μεγέθους, έναντι των Cr(VI) οξοανιόντων σε

σύγκριση με τα ReO_4^- πιθανότατα λόγω της μεγαλύτερης οξειδωτικής ικανότητα του πρώτου. Αυτό αποκλείει την αποτελεσματική ανίχνευση και τον προσδιορισμό του ReO_4^- παρουσία συγκέντρωσης Cr(VI) . Ωστόσο, αυτός ο περιορισμός μπορεί ενδεχομένως να αντιμετωπιστεί με κατάλληλη προ επεξεργασία του δείγματος, η οποία θα απομακρύνει επιλεκτικά τα ανιόντα Cr(VI) χωρίς να επηρεάζεται η συγκέντρωση του Re(VII) . Μια τέτοια μέθοδος θα ήταν η καθίζηση χρωμικών ανιόντων υπό τη μορφή αδιάλυτου BaCrO_4 με κατεργασία του δείγματος με $\text{Ba(NO}_3)_2$. Η σημαντική διαλυτότητα του $\text{Ba(ReO}_4)_2$ θα εξασφάλιζε ότι τα ιόντα ReO_4^- παραμένουν στο διάλυμα.

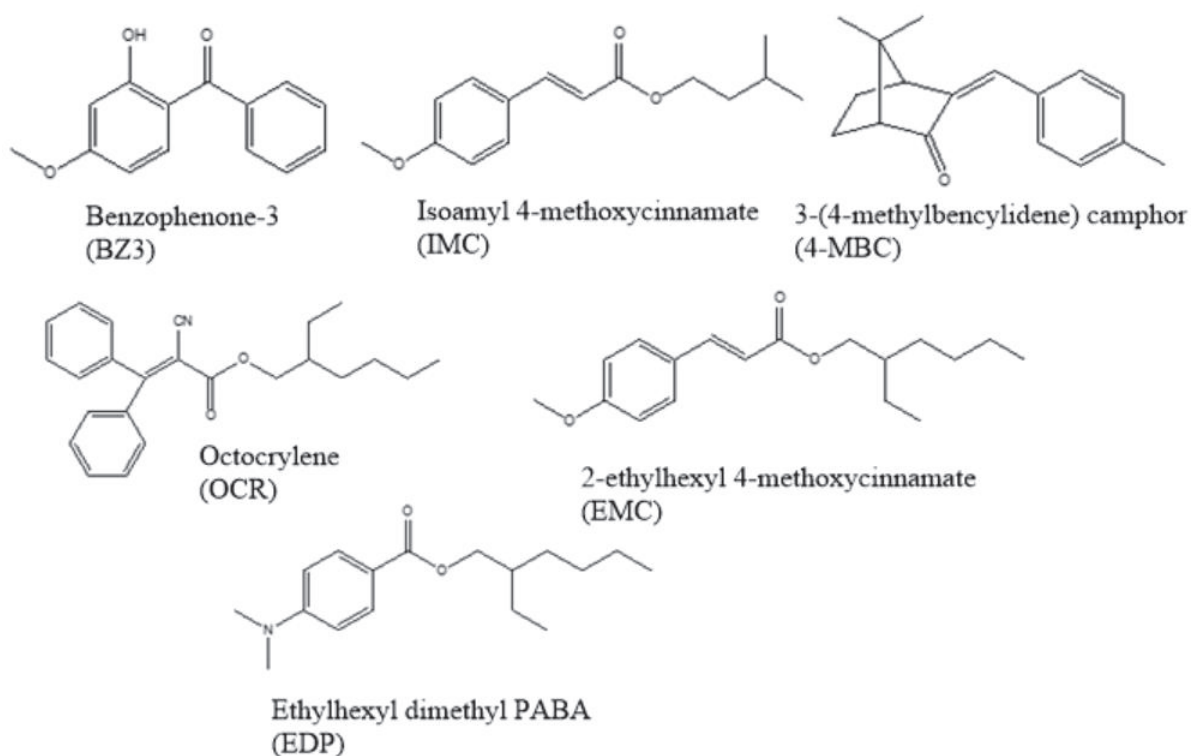
3.5 Απομάκρυνση αντηλιακών ενώσεων με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα Ύφασμα/OCT-MOF και Ύφασμα/NON-MOF

Η ανάπτυξη τροποποιημένων υφασμάτων με υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOFs παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι αυτά τα υλικά συνδυάζουν εκτός από την υδροφοβικότητα, πορώδες και άλλα δομικά χαρακτηριστικά που τα κάνουν ελκυστικά για πρακτικές εφαρμογές. Κάποιες από τις περιβαλλοντικές εφαρμογές στις οποίες αυτά τα υφάσματα θα μπορούσαν να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά είναι η απομάκρυνση ιχθών λιπόφιλων ρύπων από το νερό ή τον αέρα, η εκλεκτική προσρόφηση/αποθήκευση διαφόρων αερίων (CO_2 , CH_4) παρουσία υγρασίας καθώς και η εκλεκτική ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός (π.χ. μέσω φωταύγειας) υδρόφοβων μορίων. Ο αριθμός των υδρόφοβων-υπερυδρόφοβων υλικών τροποποιημένων με MOFs που έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία είναι σχετικά μικρός και αυτά τα οποία έχουν αναφερθεί κατά κύριο λόγο βασίζονται σε περιβαλλοντικά μη αποδεκτά φθοριωμένα οργανικά παράγωγα ή σε επιφανειοδραστικά μόρια υψηλού κόστους.

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής για την μελέτη υπερυδρόφοβων ελαιόφιλων ιδιοτήτων και την εφαρμογή τους στην απομάκρυνση λιπόφιλων ουσιών από το νερό, συνθέσαμε τα εξής υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα: ύφασμα/HEX-MOF, ύφασμα/HEPT-MOF, ύφασμα/OCT-MOF, ύφασμα/NON-MOF, ύφασμα/DEC-MOF, ύφασμα/UNDEC-MOF και ύφασμα/DODEC-MOF με χημική ενσωμάτωση των υδρόφοβων/υπερυδρόφοβων πορωδών μεταλλο-οργανικών νανοϋλικών (MOFs) σε υφάσματα τα οποία είχαν επεξεργασθεί αρχικά με πολυτοπαμίνη. Οι μελέτες

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πραγματοποιήθηκαν για τις αντηλιακές ενώσεις: Βενζοφαινόνη-3 (BZ3), 4-ισοαμυλ μεθοξικινναμωμικό (IMC), 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφορά (4-MBO), Οκτοκρυλένιο (OCR), 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξικινναμωμικό (EMC) και αιθυλεξυλ διμεθυλ PABA (EDP) (Σχήμα 3.5) για δύο από τα τροποποιημένα υφάσματα με υπερυδρόφοβα μεταλλοργανικά πολυμερή, το OCT-MOF και το NON-MOF.

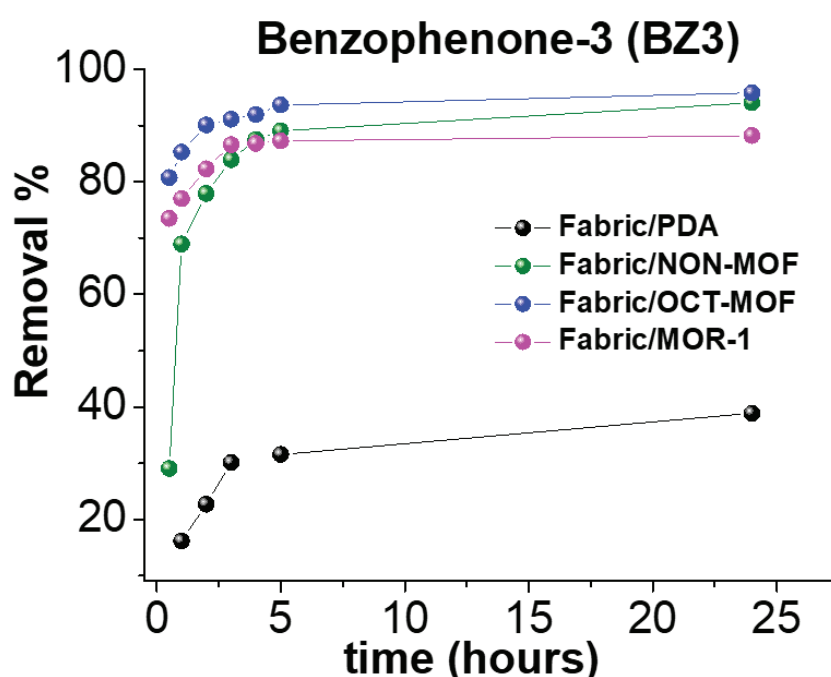


Σχήμα 3.5 Οι χημικές δομές των αντηλιακών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για ροφήσεις από τα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα.

Εξετάσαμε, επίσης και την συμπεριφορά του υφάσματος (με την αρχική τροποποίηση με πολυντοπαμίνη) ως δείγμα αναφοράς για τις αντίστοιχες ελαιόφιλες ενώσεις. Επίσης, μελετήσαμε και την συμπεριφορά ενός υφάσματος τροποποιημένου με υδρόφιλο πορώδες μεταλλοργανικό πολυμερές MOR-1. Τα αποτελέσματα βρέθηκαν ιδιαίτερα ικανοποιητικά τόσο για την ταχύτητα της ρόφησης των οργανικών ενώσεων από το νερό όσο και για τα ποσοστά ρύπων που μπορούν να απομακρύνουν.

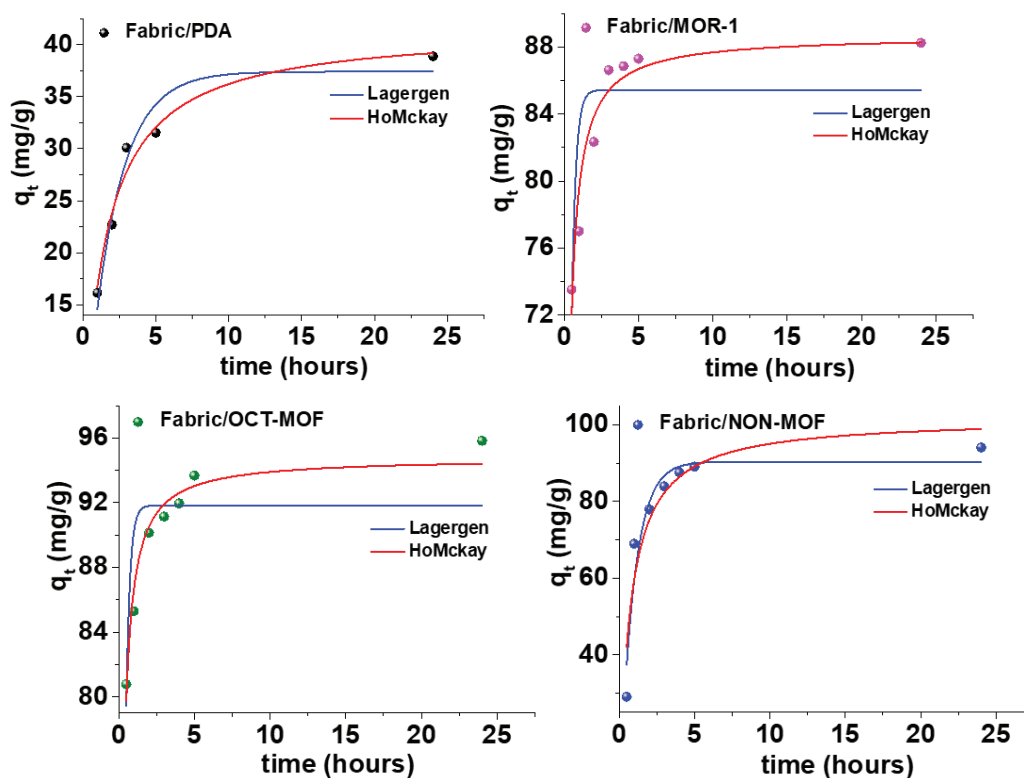
3.5.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Βενζοφαινόνης-3 (BZ-3) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα

Τα αποτελέσματα της μελέτης για την Βενζοφαινόνη-3 έδειξαν πως η ισορροπία ρόφησης για το ύφασμα/MOR-1, το ύφασμα/OCT-MOF και το ύφασμα/NON-MOF επιτυγχάνεται στις 4 ώρες ενώ για το ύφασμα/PDA μετά τις 5 ώρες. Τα τελικά ποσοστά ρόφησης βρέθηκαν 88, 94 και 95% για το ύφασμα/MOR-1, το ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF, αντίστοιχα. Η ολική απομάκρυνση Βενζοφαινόνης-3 για το ύφασμα/PDA βρέθηκε να είναι μόλις 38%.



Σχήμα 3.5.1.1 Ποσοστά απομάκρυνσης BZ3 σε σχέση με το χρόνο για το ύφασμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF. (Οι γραμμές χρησιμεύουν μόνο για την ευκρινή παρουσίαση των δεδομένων)

Τα δεδομένα που πήραμε από τις μετρήσεις προσομοιώθηκαν με τα δύο κινητικά μοντέλα, την εξίσωση 1^{ης} τάξεως Lagergen και την εξίσωση ψευδό-2^{ης} τάξεως HoMcKay, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.1.2 για κάθε υλικό. Παρατηρούμε ότι το μοντέλο HoMcKay είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα για το ύφασμα/PDA, το ύφασμα/MOR-1 και το ύφασμα/OCT-MOF ενώ για το ύφασμα/NON-MOF είναι το μοντέλο Lagergen. Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις παρουσιάζονται Πίνακα 3.5.1.



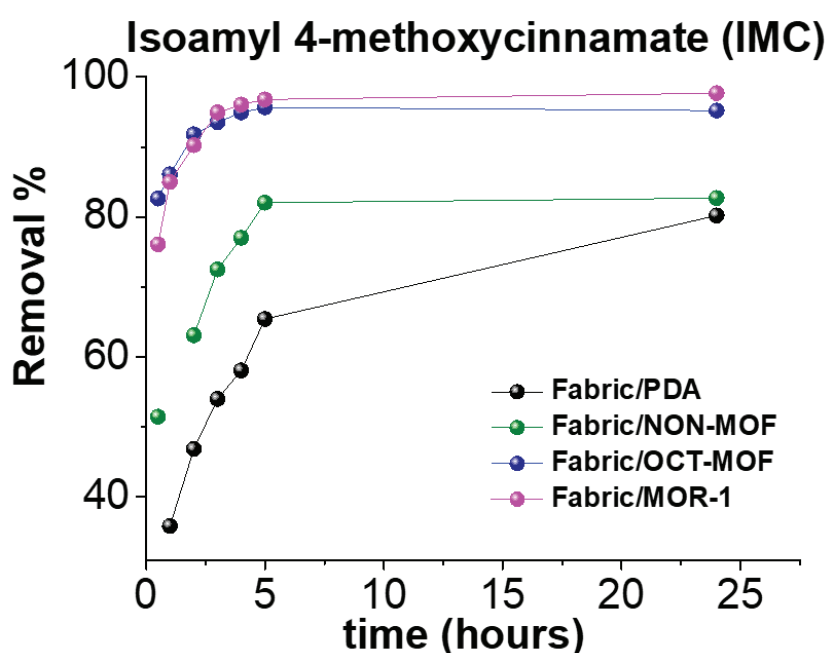
Σχήμα 3.5.1.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης Βενζοφαινόνης-3 που λήφθηκαν για το κάθε ύφασμα με τις εξισώσεις 1^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδο-2^{ης} τάξεως HoMckay.

Πίνακας 3.5.1 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergren και HoMckay ψευδο-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης Βενζοφαινόνης-3 για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF.

Kinetic Models Benzophenone-3 (BZ3)	Lagergen (1 st Order)			HoMckay (2 nd Order)		
	q_t (mg/g)	K_L (min ⁻¹)	R^2	q_t (mg/g)	K_2 (g/mg · min)	R^2
Fabric/PDA	37.4 ± 1.9	0.49 ± 0.07	0.94	41.6 ± 1.8	0.016 ± 0.003	0.97
Fabric/NON-MOF	90.4 ± 3.4	1.07 ± 0.16	0.92	101.8 ± 6.2	0.014 ± 0.004	0.88
Fabric/OCT-MOF	91.8 ± 1.3	4.01 ± 0.54	0.64	94.8 ± 0.64	0.11 ± 0.012	0.95
Fabric/MOR-1	85.4 ± 1.5	3.62 ± 0.55	0.60	88.7 ± 0.93	0.097 ± 0.014	0.92

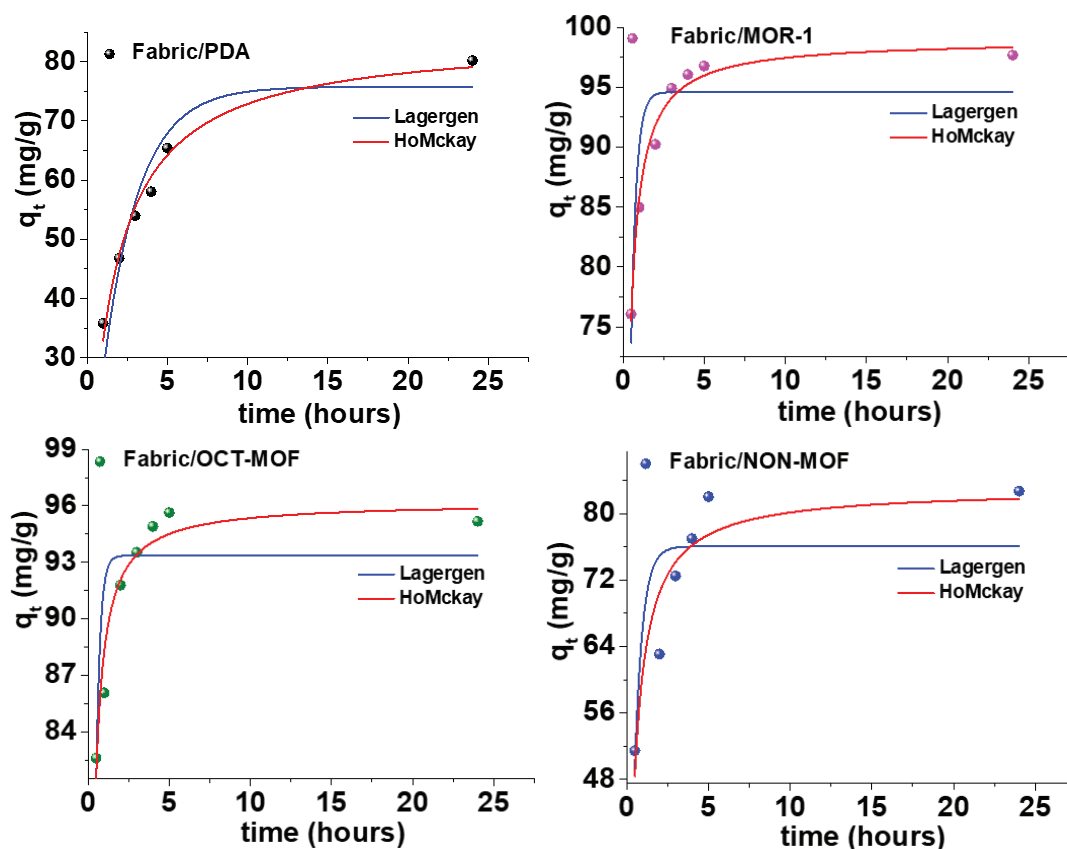
3.5.2 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 4-Ισοαμυλ Μεθοξυκιναμικού (IMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα

Από τις μελέτες για το 4-ισοαμυλ μεθοξυκιναμικό παρατηρήσαμε (Σχήμα 3.5.2.1) ότι η ισορροπία ρόφησης για τα τροποποιημένα με MOFs υφάσματα πραγματοποιείται στις 5 ώρες ενώ για το ύφασμα/PDA πραγματοποιείται αρκετά αργότερα στις 24 ώρες. Στις 24 ώρες τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 80% (ύφασμα/PDA), 97% (ύφασμα/MOR-1), 82% (ύφασμα/NON-MOF) και 95% (ύφασμα/OCT-MOF). Στις 5 ώρες τα ποσοστά απομάκρυνσης



Σχήμα 3.5.2.1 Ποσοστά απομάκρυνσης IMC σε σχέση με το χρόνο για το ύφασμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF. (Οι γραμμές χρησιμεύουν μόνο για την ευκρινή παρουσίαση των δεδομένων)

είναι τα ίδια με για το ύφασμα/MOR-1, το ύφασμα/NON-MOF και ύφασμα/OCT-MOF ενώ για το ύφασμα/PDA είναι 65%. Παρατηρούμε ότι η τροποποίηση του υφάσματος με MOFs εκτός του ότι κάνει ταχύτερη την κινητική ρόφησης του υλικού, αυξάνει και την ικανότητα ρόφησης τους κυρίως λόγω τους πορώδους που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά. Τα δεδομένα που πήραμε από τις μετρήσεις προσομοιώθηκαν με τα δύο κινητικά μοντέλα, την εξίσωση 1^{ης} τάξεως Lagergen και την εξίσωση ψευδο-2^{ης} τάξεως HoMckay και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.2.2 για κάθε υλικό. Παρατηρούμε ότι το μοντέλο HoMckay είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα και για τα 4 υφάσματα: το ύφασμα/PDA, το ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/NON-MOF και το ύφασμα/OCT-MOF όπως παρουσιάζονται και στον Πίνακα 3.5.2.

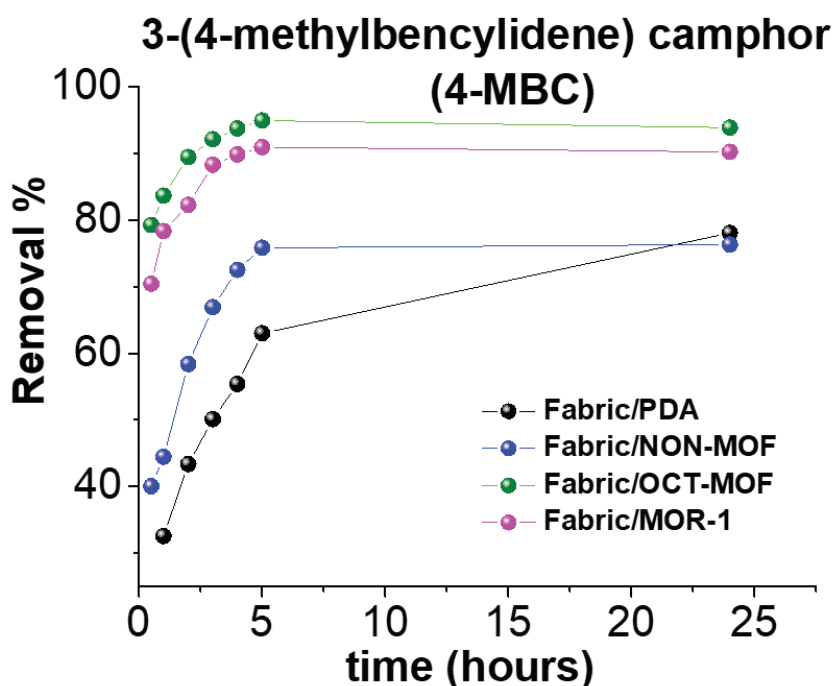


Σχήμα 3.5.2.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης 4-ισοαμυλ μεθοξυκινναμωμικού που λήφθηκαν για το κάθε ύφασμα με τις εξισώσεις 1^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό-2^{ης} τάξεως HoMckay.

Πίνακας 3.5.2 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergren και HoMckay ψευδό-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης 4-ισοαμυλ μεθοξυκινναμωμικού για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF.

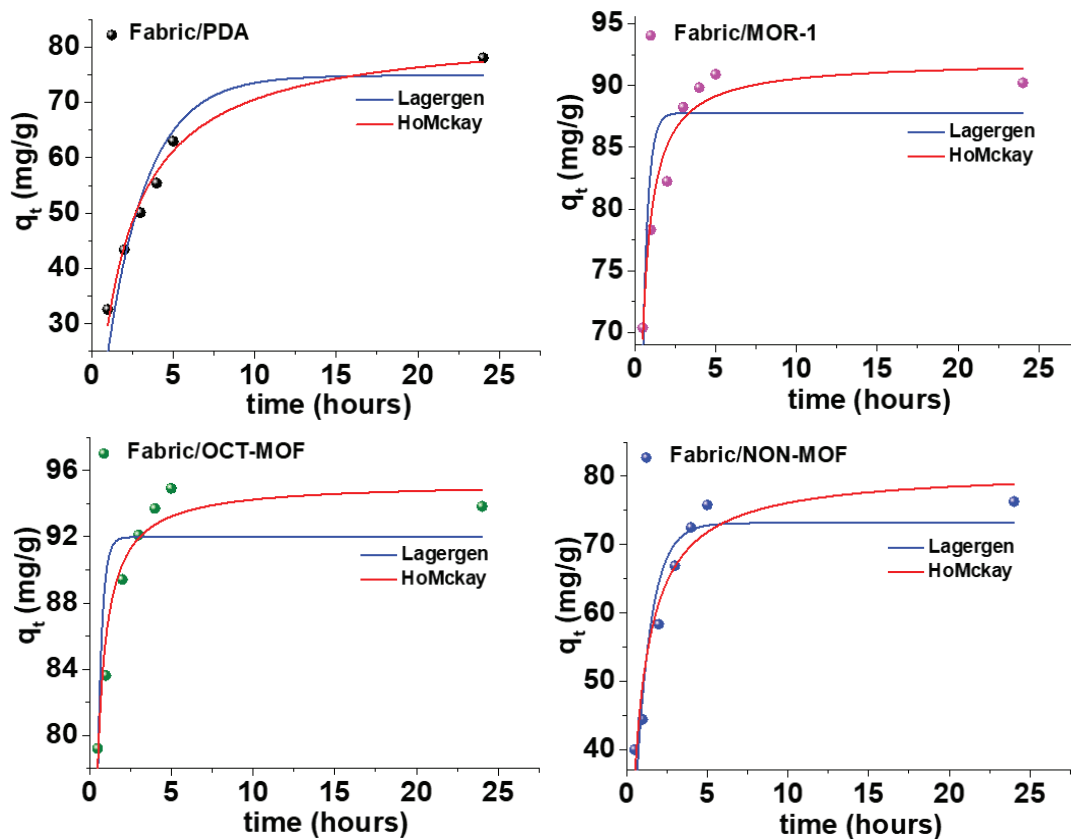
Kinetic Models Isoamyl 4- methoxycinnamate (IMC)	Lagergen (1 st Order)			HoMckay (2 nd Order)		
	q_t (mg/g)	K_L (min ⁻¹)	R^2	q_t (mg/g)	K_2 (g/mg · min)	R^2
Fabric/PDA	75.7 ± 5.0	0.45 ± 0.08	0.86	84.2 ± 2.5	0.0076 ± 0.001	0.98
Fabric/NON-MOF	76.0 ± 3.6	2.09 ± 0.6	0.60	82.9 ± 3.2	0.034 ± 0.01	0.85
Fabric/OCT-MOF	93.4 ± 1.3	4.06 ± 0.5	0.63	96.2 ± 0.74	0.11 ± 0.01	0.93
Fabric/MOR-1	94.6 ± 1.6	3.02 ± 0.35	0.80	98.9 ± 0.64	0.065 ± 0.005	0.98

3.5.3 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενο) Καμφοράς (4-MBC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα



Σχήμα 3.5.3.1 Ποσοστά απομάκρυνσης 4-MBC σε σχέση με το χρόνο για το ύφασμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF. (Οι γραμμές χρησιμεύουν μόνο για την ευκρινή παρουσίαση των δεδομένων)

Για την 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφορά παρατηρούμε ότι η ισορροπία ρόφησης επιτυγχάνεται στις 5 ώρες και για τρία τροποποιημένα υφάσματα ενώ για το ύφασμα/PDA μετά τις 5 ώρες. Τα ποσοστά απομάκρυνσης 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφοράς στις 5 ώρες είναι 62% (ύφασμα/PDA), 90% (ύφασμα/MOR-1), 75% (ύφασμα/NON-MOF) και 94 % (ύφασμα/OCT-MOF) όπως φαίνονται και στο Σχήμα 3.5.3.1. Τα δεδομένα προσομοιώθηκαν με τα δύο κινητικά μοντέλα την εξίσωση 1^{ης} τάξεως Lagergen και την εξίσωση ψευδό-2^{ης} τάξεως HoMckay και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.3.2 για κάθε υλικό. Παρατηρούμε ότι το μοντέλο HoMckay είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα και για τα 4 υφάσματα: το ύφασμα/PDA, το ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/NON-MOF και το ύφασμα/OCT-MOF όπως παρουσιάζονται και στον Πίνακα 3.5.3.

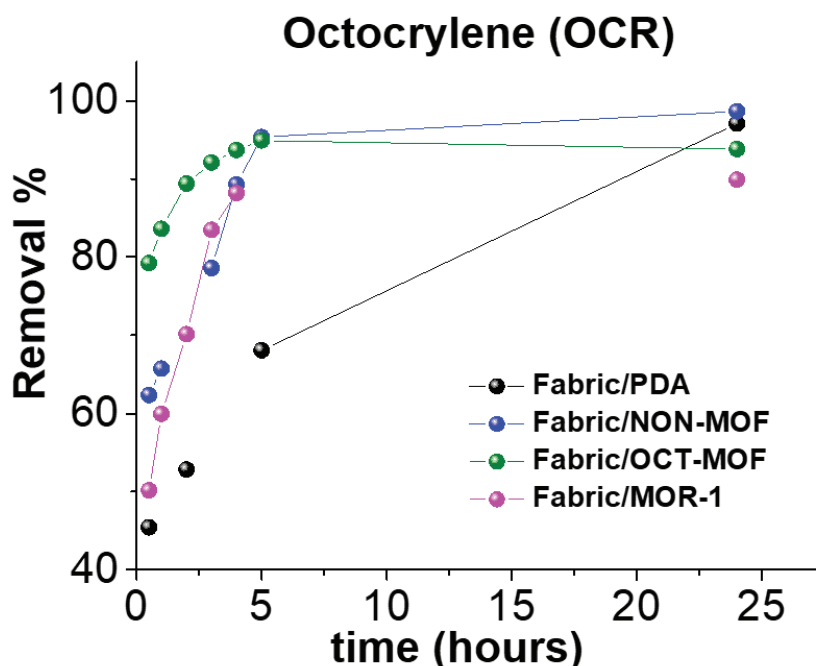


Σχήμα 3.5.3.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφοράς που λήφθηκαν για το κάθε ύφασμα με τις εξισώσεις 1^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό-2^{ης} τάξεως HoMckay.

Πίνακας 3.5.3 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergren και Ho-Mckay ψευδό-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφοράς για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF.

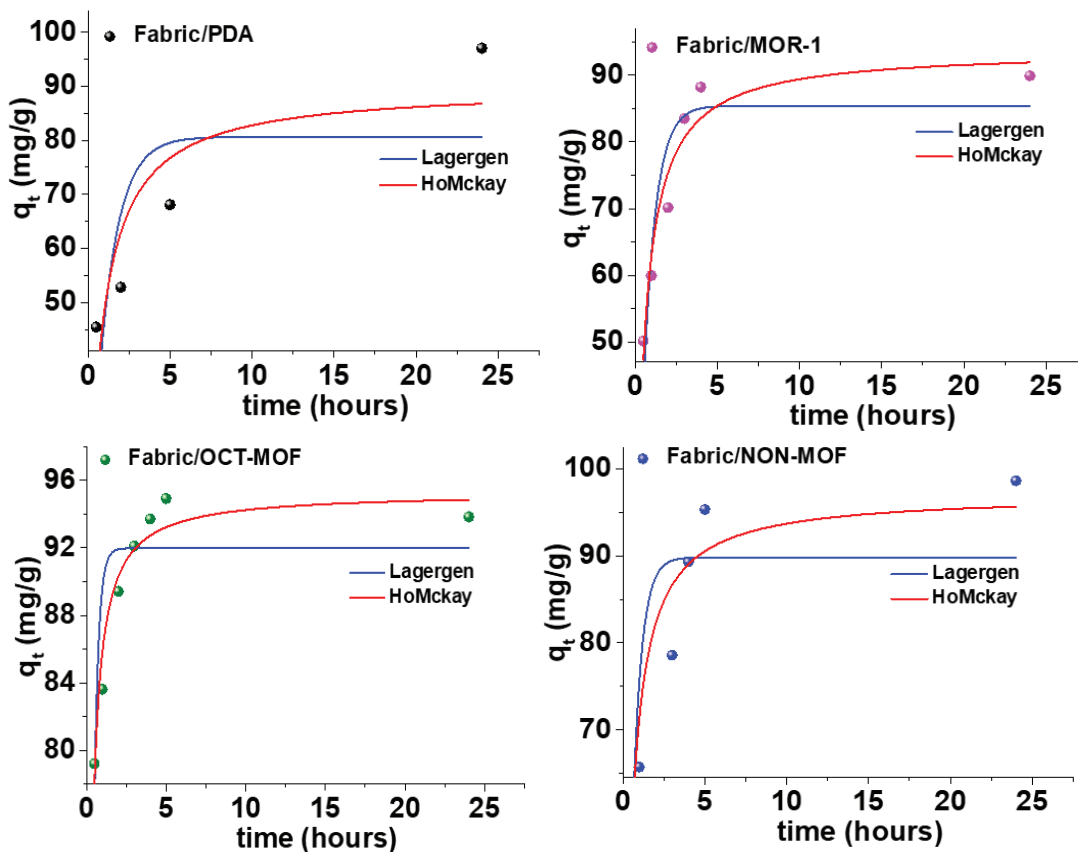
Kinetic Models 3-(4-methylbenzylidene) camphor (4-MBC)	Lagergen (1 st Order)			HoMckay (2 nd Order)		
	q_t (mg/g)	K_L (min ⁻¹)	R^2	q_t (mg/g)	K_2 (g/mg · min)	R^2
Fabric/PDA	74.8 ± 4.6	0.4 ± 0.06	0.90	83.1 ± 2.6	0.0067 ± 0.001	0.98
Fabric/NON-MOF	73.2 ± 3.3	1.06 ± 0.2	0.84	80.9 ± 3.2	0.019 ± 0.004	0.92
Fabric/OCT-MOF	91.9 ± 1.5	3.67 ± 0.5	0.66	95.3 ± 0.89	0.095 ± 0.01	0.93
Fabric/MOR-1	87.8 ± 1.7	2.97 ± 0.4	0.73	92.0 ± 1.1	0.067 ± 0.009	0.94

3.5.4 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Οκτοκρυλενίου (OCR) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα



Σχήμα 3.5.4.1 Ποσοστά απομάκρυνσης OCR σε σχέση με το χρόνο για το ύφασμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF. (Οι γραμμές χρησιμεύουν μόνο για την ευκρινή παρουσίαση των δεδομένων)

Για το οκτοκρυλένιο παρατηρούμε (Σχήμα 3.5.4.1) ότι η ισορροπία ρόφησης επιτυγχάνεται στις 5 ώρες για τα τροποποιημένα υφάσματα με μεταλλοργανικά πολυμερή υφάσματα ενώ για το ύφασμα/PDA επιτυγχάνεται μετά τις 5 ώρες. Τα ποσοστά απομάκρυνσης οκτοκρυλενίου είναι 97% (ύφασμα/PDA), 89% (ύφασμα/MOR-1), 98% (ύφασμα/NON-MOF) και 93% (ύφασμα/OCT-MOF). Ωστόσο, θα πρέπει να τονίσουμε ότι σε χρόνο 5 ωρών, όπου τα τροποποιημένα υφάσματα έχουν φθάσει σε ισορροπία με τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης με αυτά των 24 ωρών, το ύφασμα/PDA έχει απομακρύνει μόνο το 68% του οκτοκρυλενίου. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η τροποποίηση του υφάσματος με κάποιο μεταλλοργανικό πολυμερές κάνει το ύφασμα πολύ πιο αποδοτικό ως προς το ποσοστό ρόφησης αλλά και ως προς την κινητική ρόφησης.



Σχήμα 3.5.4.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης οκτοκρυλενίου που λήφθηκαν για το κάθε ύφασμα με τις εξισώσεις 1^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό-2^{ης} τάξεως HoMckay.

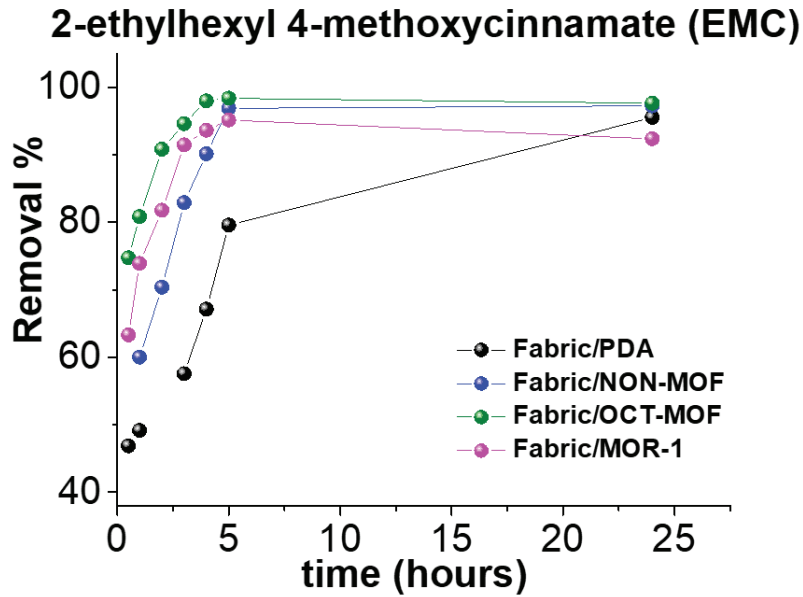
Τα δεδομένα προσομοιώθηκαν με τα δύο κινητικά μοντέλα την εξίσωση 1^{ης} τάξεως Lagergen και την εξίσωση ψευδό-2^{ης} τάξεως HoMckay και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.4.2 για κάθε υλικό. Παρατηρούμε ότι το μοντέλο HoMckay είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα και για τα 4 υφάσματα: το ύφασμα/PDA, το ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/NON-MOF και το ύφασμα/OCT-MOF όπως βλέπουμε και στον Πίνακα 3.5.4, παρακάτω.

Πίνακας 3.5.4 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergren και Ho-Mckay ψευδό-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης οκτοκρυλενίου για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF.

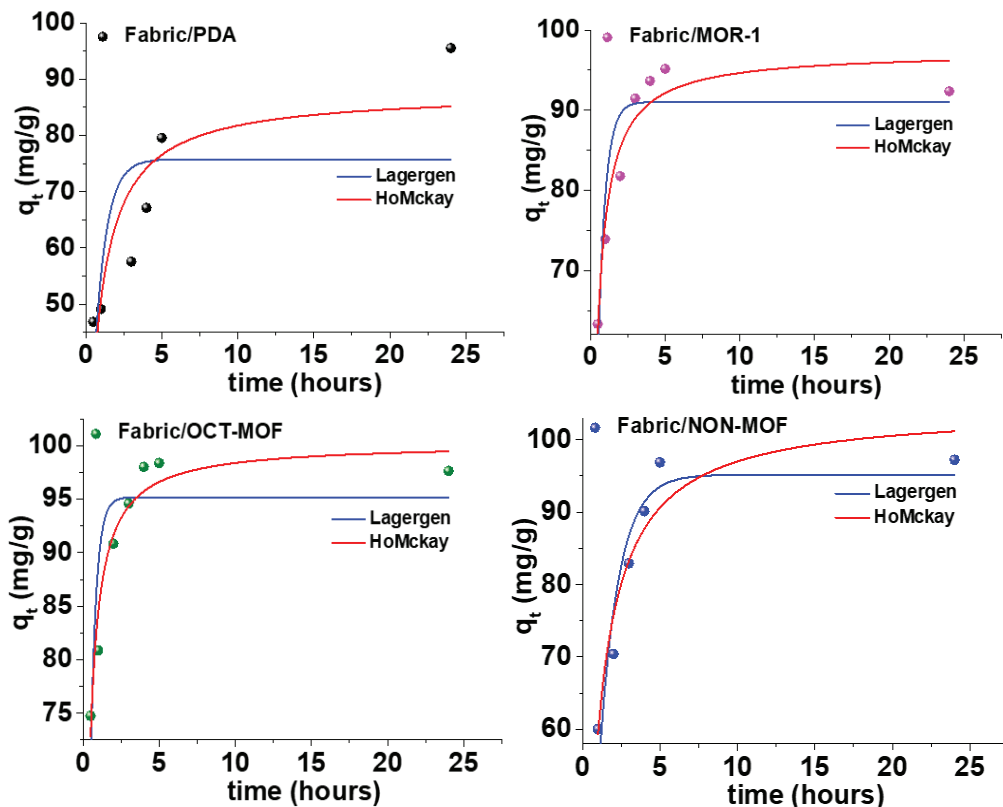
Kinetic Models Octocrylene (OCR)	Lagergren (1 st Order)			HoMckay (2 nd Order)		
	q _t (mg/g)	K _L (min ⁻¹)	R ²	q _t (mg/g)	K ₂ (g/mg · min)	R ²
Fabric/PDA	80.6 ± 15	0.86 ± 0.66	0.16	89.8 ± 14	0.013 ± 0.01	0.58
Fabric/NON-MOF	89.8 ± 4.9	1.83 ± 0.49	0.58	97.1 ± 4.4	0.028 ± 0.009	0.83
Fabric/OCT-MOF	91.9 ± 1.5	3.67 ± 0.5	0.66	95.3 ± 0.89	0.09 ± 0.012	0.93
Fabric/MOR-1	85.4 ± 4.1	1.35 ± 0.27	0.81	93.7 ± 3.6	0.022 ± 0.005	0.93

3.5.5 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκιναμωμικού (EMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα

Όσον αφορά το 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξυκιναμωμικό, από τις μελέτες που πραγματοποιήσαμε, τα τροποποιημένα υφάσματα έδειξαν και εδώ εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης σε αντίθεση με το ύφασμα/PDA. Οι χρόνοι ισορροπίας διαφέρουν αισθητά, για τα υφάσματα ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/NON-MOF και ύφασμα/OCT-MOF να είναι στις 5 ώρες ενώ για το ύφασμα/PDA η ισορροπία ρόφησης να επιτυγχάνεται στις 24 ώρες, κάτι που δεν είναι πρακτικό για μελλοντικές εφαρμογές. Για αυτόν τον λόγο θα συγκρίνουμε τα ποσοστά απομάκρυνσης στις πέντε ώρες. Τα ποσοστά για το 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξυκιναμωμικό είναι 79% (ύφασμα/PDA), 95% (ύφασμα/MOR-1), 96% (ύφασμα/NON-MOF) και 98% (ύφασμα/OCT-MOF).



Σχήμα 3.5.5.1 Ποσοστά απομάκρυνσης EMC σε σχέση με το χρόνο για το ύφασμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF. (Οι γραμμές χρησιμεύουν μόνο για την ευκρινή παρουσίαση των δεδομένων)



Σχήμα 3.5.5.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης 2-αιθυλhexυλ 4-μεθοξυκινναμωμικού που λήφθηκαν για το κάθε ύφασμα με τις εξισώσεις 1^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδο-2^{ης} τάξεως HoMckay.

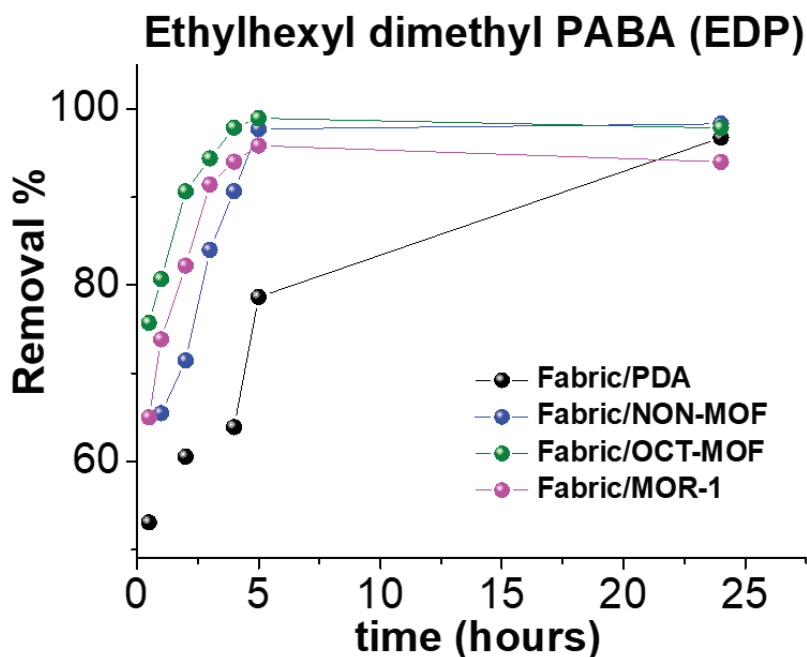
Τα δεδομένα προσομοιώθηκαν με τα δύο κινητικά μοντέλα την εξίσωση 1^{ης} τάξεως Lagergren και την εξίσωση ψευδό-2^{ης} τάξεως HoMckay και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.5.2 για κάθε υλικό. Παρατηρούμε ότι το μοντέλο HoMckay είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα και για τα 4 υφάσματα: το ύφασμα/PDA, το ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/NON-MOF και το ύφασμα/OCT-MOF όπως παρουσιάζονται και στον Πίνακα 3.5.5.

Πίνακας 3.5.5 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergren και Ho-Mckay ψευδό-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξικινναμωμικού για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF.

Kinetic Models 2-ethylhexyl 4- methoxycinnamate (EMC)	Lagergren (1 st Order)			HoMckay (2 nd Order)		
	q _t (mg/g)	K _L (min ⁻¹)	R ²	q _t (mg/g)	K ₂ (g/mg · min)	R ²
Fabric/PDA	75.7 ± 7.9	1.3 ± 0.6	0.37	87.7 ± 8.8	0.015 ± 0.008	0.67
Fabric/NON-MOF	95.2 ± 3.6	0.81 ± 0.1	0.87	104.3 ± 4.3	0.013 ± 0.003	0.90
Fabric/OCT-MOF	95.2 ± 2.2	2.7 ± 0.4	0.73	100.2 ± 1.4	0.05 ± 0.008	0.94
Fabric/MOR-1	91.0 ± 2.4	2.04 ± 0.3	0.81	97.3 ± 2.2	0.036 ± 0.006	0.92

3.5.6 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα υφάσματα

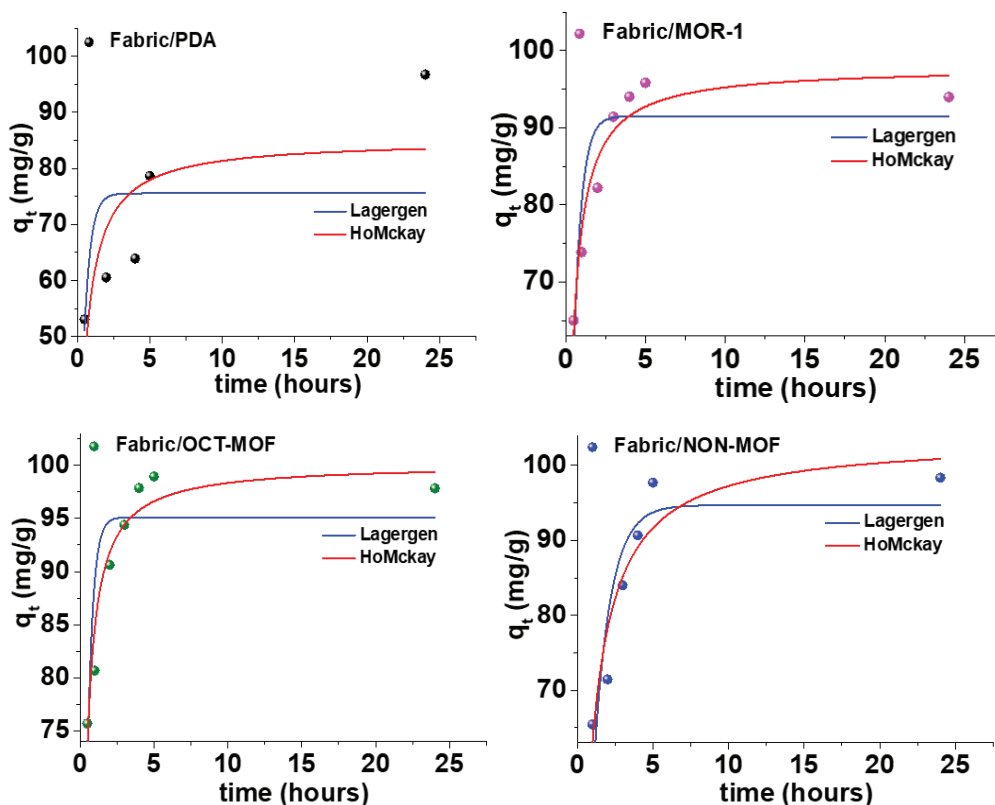
Οι μελέτες για το αιθυλεξυλ διμεθυλ ΡΑΒΑ έδειξαν ότι ο χρόνος που απαιτείται για την απομάκρυνση της με το ύφασμα/MOR-1, το ύφασμα/OCT-MOF και το ύφασμα/NON-MOF είναι 5 ώρες ενώ για το ύφασμα/PDA είναι 24 ώρες (Σχήμα 3.5.6). Τα ποσοστά απομάκρυνσης στις 5 ώρες είναι 78% (ύφασμα/PDA), 95% (ύφασμα/MOR-1), 97% (ύφασμα/OCT-MOF) και 98% (ύφασμα/NON-MOF). Μπορούμε να διακρίνουμε πως τα ποσοστά απομάκρυνσης των τροποποιημένων υφασμάτων έχουν διαφορά τουλάχιστον 20% από το ύφασμα/PDA. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως με την τροποποίηση των υφασμάτων με μεταλλοργανικά πολυμερή τα υφάσματα έγιναν πιο αποτελεσματικά για την απομάκρυνση της πιο λιπόφιλης ένωσης που μελετήσαμε.



Σχήμα 3.5.6.1 Ποσοστά απομάκρυνσης EDP σε σχέση με το χρόνο για το ύφασμα/PDA και για τα τροποποιημένα υφάσματα ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF.

(Οι γραμμές χρησιμεύουν μόνο για την ευκρινή παρουσίαση των δεδομένων)

Τα δεδομένα προσομοιώθηκαν με τα δύο κινητικά μοντέλα την εξίσωση 1^{ης} τάξεως Lagergen και την εξίσωση ψευδό-2^{ης} τάξεως HoMcKay και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.6.2 για κάθε υλικό. Παρατηρούμε ότι το μοντέλο HoMcKay είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα και για τα 4 υφάσματα: το ύφασμα/PDA, το ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/NON-MOF και το ύφασμα/OCT-MOF όπως παρουσιάζονται και στον Πίνακα 3.5.6.



Σχήμα 3.5.6.2 Προσομοιώσεις των κινητικών δεδομένων ρόφησης αιθυλεξυλ διμεθυλ PABA που λήφθηκαν για το κάθε ύφασμα με τις εξισώσεις 1^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδο-2^{ης} τάξεως HoMckay.

Πίνακας 3.5.6 Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergren και HoMckay ψευδο-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης αιθυλεξυλ διμεθυλ PABA για τα ύφασμα/PDA, ύφασμα/MOR-1, ύφασμα/OCT-MOF και ύφασμα/NON-MOF.

Kinetic Models Ethylhexyl dimethyl PABA (EDP)	Lagergen (1 st Order)			HoMckay (2 nd Order)		
	q_t (mg/g)	K_L (min ⁻¹)	R^2	q_t (mg/g)	K_2 (g/mg · min)	R^2
Fabric/PDA	75.5 ± 8.4	2.26 ± 1.4	0.11	85.1 ± 9.6	0.026 ± 0.02	0.47
Fabric/NON-MOF	94.7 ± 4.3	0.92 ± 0.18	0.74	103.6 ± 4.4	0.015 ± 0.004	0.87
Fabric/OCT-MOF	95.1 ± 2.3	2.76 ± 0.4	0.67	100.1 ± 1.6	0.055 ± 0.009	0.92
Fabric/MOR-1	91.5 ± 2.6	2.09 ± 0.3	0.77	97.9 ± 0.22	0.037 ± 0.006	0.93

4. Συμπεράσματα-Μελλοντική Έρευνα

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στην παρούσα διατριβή ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση, χαρακτηρισμό και μελέτη ιδιοτήτων ρόφησης ανόργανων και οργανικών ρύπων νέων μικροπορωδών μεταλλο-οργανικών πολυμερών Zr^{4+} με ανάλογα του τερεφθαλικού οξέος. Τα επιμέρους κύρια συμπεράσματα της διατριβής είναι τα παρακάτω:

A. Παρουσιάστηκε μία νέα γρήγορη, "πράσινη" και χαμηλού κόστους συνθετική μέθοδος για το (MOR-1) $[Zr_6O_4(OH)_4(NH_3^+-BDC)_6]Cl_6$. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει σύνθεση σε υδατικό διάλυμα κάτω από συνθήκες reflux που ολοκληρώνεται σε μικρό χρονικό διάστημα (≤ 1 h). Μία τέτοια προσέγγιση για την απομόνωση καθαρών μικροπορωδών υλικών τύπου UiO-66 με αμινο-λειτουργικές ομάδες, παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή. Η ταχεία σύνθεση υψηλής κρυσταλλικότητας τέτοιων υλικών μέσω της χαμηλού κόστους υδροθερμικής αντίδρασης είναι ιδιαίτερα σημαντική, δεδομένου ότι τέτοιου είδους υλικά παρουσιάζουν σημαντικές εφαρμογές, όπως ρόφηση $Cr(VI)$, προσρόφηση αερίων, φωτοκαταλυτικές ιδιότητες κ.α.

B. Στην παρούσα διατριβή παρουσιάσαμε επίσης τη συνθετική μέθοδο της ενθυλάκωσης των υλικών μας με το αλγινικό οξύ (HA) και την απομόνωση σύνθετων υλικών MOF-HA, όπως το MOR-1-HA. Οι λεπτομερείς μελέτες ρόφησης $Cr(VI)$ για το MOR-1-HA, έδειξαν εξαιρετική ικανότητα του υλικού για λύματα $Cr(VI)$ υπό διάφορες συνθήκες. Αυτό το ροφητικό υλικό είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για χρήση σε ιοντοανταλλακτικές στήλες εφόσον δεν σχηματίζει αιωρήματα στο νερό σε αντίθεση με το αρχικό. Η ιοντοανταλλαγή $Cr(VI)$ σε στήλη MOR-1-HA/άμμου έδειξε πολύ καλά αποτελέσματα ρόφησης, αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης, τα οποία είναι επαναλήψιμα. Πολύ σημαντική είναι και η αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου τύπου στήλης όχι μόνο σε παρασκευασμένα εργαστηριακά διαλύματα αλλά και σε πραγματικά βιομηχανικά δείγματα υγρών αποβλήτων. Συνολικά, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται εδώ δείχνουν ότι η στήλη ιοντοανταλλαγής MOR-1-HA/άμμου είναι μία φθηνή και επίσης πολλά υποσχόμενη λύση για το καθαρισμό των υδάτων από το $Cr(VI)$. Στη συγκεκριμένη διατριβή ουσιαστικά για πρώτη φορά δείχτηκε ότι τα MOFs θα μπορούσαν να έχουν πραγματικές εφαρμογές στην επεξεργασία αποβλήτων, οι οποίες αφορούν κατά βάση την επεξεργασία μέσω ιοντοανταλλακτικών στηλών. Το επόμενο βήμα αυτής της έρευνας θα μπορούσε να είναι η ανάπτυξη μεγαλύτερης κλίμακας ιοντοανταλλακτικών στηλών και η πρακτική εφαρμογή τους στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων.

Γ. Ένα νέο μεταλλοργανικό πολυμερές που συνθέσαμε στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διδακτορικής ήταν το $H_{16}[Zr_6O_{16}(H_2PATP)_4]Cl_{8 \times x}H_2O$ (MOR-2), ένα νέο μικροπορώδες MOF Zr^{4+} , το οποίο παρουσιάζει μία σειρά από ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Το MOR-2 παρουσιάζει μία 8-συνδεδεμένη δομή που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σε ένα MOF Zr^{4+} με τερεφθαλικό υποκαταστάτη. Από όσο γνωρίζουμε, το MOR-2 είναι επίσης ένα σπάνιο παράδειγμα Zr^{4+} MOF όπου μια ογκώδης λειτουργική ομάδα, δηλ. $-NH-CH_2-$ py, εισήχθη στο τερεφθαλικό υποκαταστάτη πριν από τη σύνθεση του MOF. Πιθανώς, η παρουσία του ογκώδους υποκαταστάτη οδήγησε στην απομόνωση του συγκεκριμένου υλικού με μικρότερο αριθμό σύνδεσης από τη συνηθισμένη (12-συνδεδεμένη) για τέτοιου τύπου MOFs, με τερεφθαλικούς υποκαταστάτες. Έτσι, μια άλλη ενδιαφέρουσα ανακάλυψη από τη παρούσα διατριβή είναι η νέα συνθετική στρατηγική (δηλ. η χρήση πολύ-καρβοξυλικών υποκαταστατών με ογκώδεις λειτουργικές ομάδες) για την εκούσια απομόνωση των MOFs Zr^{4+} με μικρότερο αριθμό σύνδεσης και τερματικούς υποκαταστάτες H_2O/OH^- που μπορούν εύκολα να υποκατασταθούν από διάφορα ανιονικά είδη. Αυτή η νέα στρατηγική σύνθεσης ερευνάται διεξοδικά.

Οι τερματικοί υποκαταστάτες της μεταλλικής πλειάδας Zr_6 στο MOR-2 παρέχουν εξαιρετικές θέσεις ρόφησης των ανιόντων $Cr(VI)$, όπως αποκαλύπτεται από τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών δομών του $MOR-2@Cr_2O_7^{2-}$ και του $MOR-2-@CrO_4^{2-}$. Έτσι, η ισχυρή σύνδεση του $Cr(VI)$ με το MOR-2, σε συνδυασμό με τη μικροπορώδη δομή του, τις πυριδυλο-μεθυλαμμώνιο λειτουργικές ομάδες και την παρουσία εύκολα ανταλλάξιμων ανιόντων Cl^- στους πόρους, οδηγούν στην εξαιρετική ρόφηση $Cr(VI)$ του υλικού αυτού. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι το MOR-2 παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα και τη γρηγορότερη κινητική ρόφησης $Cr(VI)$ μεταξύ όλων των γνωστών υλικών συμπεριλαμβανομένου και του MOR-1 (που αναφέρθηκε προηγουμένως). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, το MOR-2 μπορεί να ροφά εκλεκτικά $Cr(VI)$ όχι μόνο από εργαστηριακά παρασκευασμένα διαλύματα αλλά από βιομηχανικά απόβλητα και πόσιμο νερό.

Επίσης, συντέθηκε με επιτυχία το σύνθετο του MOR-2 με αλγινικό οξύ (MOR-2-HA) και έτσι διεξήχθησαν και για αυτό εκτεταμένες μελέτες ρόφησης $Cr(VI)$ με ιοντοανταλλακτικές στήλες. Μία τέτοια στήλη αποτελείται κυρίως από πυριτική άμμο και μια μόνο μικρή ποσότητα MOR-2-HA (1-2% κ.β.). Μία τόσο απλή και σχετικά φθηνή ιοντοανταλλακτική στήλη ικανή να καθαρίσει από μεγάλη ποικιλία λυμάτων $Cr(VI)$, συμπεριλαμβανομένων

των βιομηχανικών απορριμμάτων είτε σε υψηλή είτε σε αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα. Η στήλη μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί από την κατεργασία της με διάλυμα HCl και να επαναχρησιμοποιηθεί για αρκετούς κύκλους, μια σημαντική ιδιότητα για εφαρμογές στον καθαρισμό λυμάτων.

Εκτός από ένα εξαιρετικό υλικό ρόφησης, το MOR-2 είναι επίσης ένας εξαιρετικά αποτελεσματικός αισθητήρας για τα είδη Cr(VI), όπως φάνηκε από τα πειράματα τιτλοδότησης που έγιναν σε όξινα υδατικά διαλύματα. Οι τιμές LOD και LOQ βρέθηκαν 4 και 13 ppb αντίστοιχα, πολύ χαμηλότερα από τα επιτρεπόμενα όρια του Cr(VI) στο νερό. Το υλικό έδειξε την ίδια καλή ευαισθησία ακόμα και σε βιομηχανικά απόβλητα, οπότε υπήρχε παρουσία περίσσειας των ανταγωνιστικών θεικών ανιόντων. Επομένως, το MOR-2 είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό ως αισθητήρας για το Cr(VI) στο νερό. Στην πραγματικότητα, το MOR-2 είναι από τα σπάνια παραδείγματα υλικών που παρουσιάζει τόσο εξαιρετική ικανότητα ανίχνευσης όσο και εξαιρετική ικανότητα ρόφησης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα. Οι ερευνητικές προσπάθειες στα MORs ως προσροφητικά υλικά και αισθητήρες φωταύγειας για Cr(VI) και άλλα βαρέα μέταλλα συνεχίζονται.

Γ. Πέρα από τις μελέτες ρόφησης Cr(VI) για τα δύο MOFs Zr^{4+} , του MOR-1 και του MOR-2, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, πραγματοποιήσαμε και ακόμη μία λεπτομερή έρευνα των ιδιοτήτων ρόφησης ανιόντων ReO_4^-/TcO_4^- για αυτά τα υλικά. Παρά το γεγονός ότι το MOR-2 είναι αισθητά λιγότερο πορώδες σε σύγκριση με το MOR-1, παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων ReO_4^-/TcO_4^- . Συγκεκριμένα, το MOR-2 εμφανίζει τις υψηλότερες ικανότητες ρόφησης ανιόντων ReO_4^-/TcO_4^- που έχουν αναφερθεί για τα MOFs και το πιο σημαντικό είναι ότι παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης αυτών των ανιόντων υπό εξαιρετικά όξινες συνθήκες, παρόμοιες με αυτές που απαντώνται σε πυρηνικά απόβλητα. Αυτό είναι αποτέλεσμα των πολλαπλών και ισχυρών αλληλεπιδράσεων μέσω δεσμών υδρογόνου των ανιόντων ReO_4^-/TcO_4^- με τις λειτουργικές ομάδες του MOR-2 και την παρουσία τερματικών OH^-/H_2O στις πλειάδες Zr_6 που μπορούν να ανταλλαχθούν εύκολα με τα ανιόντα αυτά.

Εκτός από τις ιδιότητες ρόφησης, τα MOR-1 και MOR-2 εμφανίζουν απόσβεση του φθορισμού κατά την αλληλεπίδρασή τους με τα ανιόντα ReO_4^- , η οποία πιθανότατα οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του υποκαταστάτη και ReO_4^- . Τα πειράματα τιτλοδότησης φθορισμού έδειξαν ότι το MOR-2 παρουσιάζει τις πλέον ελπιδοφόρες ιδιότητες ως αισθητήρας φωταύγειας για τον Re(VII) και επιτυγχάνει όρια ανίχνευσης και

ποσοτικοποίησης των 0.20 και 0.65 ppm αντίστοιχα, παρουσία ανταγωνιστικών SO_4^{2-} ανιόντων. Στην πραγματικότητα, στο πλαίσιο αυτής της διατριβής αναφέραμε για πρώτη φορά MOFs ως αισθητήρες φωταύγειας για επιλεκτική ανίχνευση και προσδιορισμό ιχνών ReO_4^- σε πραγματικό χρόνο σε υδατικά διαλύματα. Συνολικά, τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης υποδεικνύουν ότι η ανάπτυξη MOFs με υψηλή ικανότητα ρόφησης $\text{ReO}_4^- / \text{TcO}_4^-$ ανιόντων και ικανότητα ανίχνευσης αυτών των ανιόντων μέσω φωταύγειας θα πρέπει να βασίζεται στις συνεργιστικές δράσεις των λειτουργικών ομάδων με υψηλή συγγένεια για τα στοχευόμενα ιόντα και στις πορώδεις δομές ώστε να επιτρέπεται η διάχυση των ιόντων. Οι προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων εκλεκτικών MOFs ροφητών-αισθητήρων για τοξικά ιόντα και ραδιονουκλίδια συνεχίζονται.

Δ. Άλλο ένα μεταλλοργανικό πολυμερές Zr^{4+} που συντέθηκε με επιτυχία, στο πλαίσιο αυτής της διατριβής, είναι το (MOR-3) $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4((\text{NH}_2)_2\text{BDC})_6]\text{Cl}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Πρόκειται για ένα νέο μεταλλοργανικό πολυμερές τύπου UiO-66 12-συνδεδεμένο, με υποκαταστάτη το 2,5-διάμινο-τερεφθαλικό οξύ. Η σύνθεση του συγκεκριμένου MOF πραγματοποιήθηκε για την μελέτη της συμπεριφοράς του στην ρόφηση Cr(VI) δεδομένου της ύπαρξης δύο λειτουργικών αμινομάδων στον υποκαταστάτη του. Στο συμπέρασμα που καταλήξαμε ήταν ότι το MOR-3 δεν παρουσιάζει υψηλότερη ικανότητα ρόφησης από τα προηγούμενα υλικά που αναφέραμε, αλλά αυτό που έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η ταχεία κινητική ρόφησης Cr(VI) και η εκλεκτικότητα του για τα ανιόντα Cr(VI) έναντι άλλων ανταγωνιστικών ανιόντων και ιδιαίτερα των SO_4^{2-} .

Ε. Στην παρούσα διατριβή, δείξαμε επιπλέον, ότι η χρήση τερεφθαλικών υποκαταστατών με ελαφρώς έως μέτρια επιμήκεις λειτουργικές ομάδες, όπως το RNH- (R = αιθυλ, προπυλ, ισοβουτυλ, n-βουτυλ), αποτελεί μια αποτελεσματική συνθετική στρατηγική για την απομόνωση MOFs Zr^{4+} με μικρότερη συνδεσιμότητα δομής (8-συνδεσιμότητας). Τα νέα MOFs με σχετικά μικρού μεγέθους λειτουργικές ομάδες παρουσίασαν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες (έως 832 m^2/g) από εκείνη του MOR-2 (354 m^2/g) (το μόνο άλλο παράδειγμα MOF Zr^{4+} με τερεφθαλικό υποκαταστάτη και δομή με 8-σύνδεση). Πιθανότατα, ενσωματώνοντας ακόμη και σχετικά μικρού μεγέθους λειτουργικές ομάδες όπως αιθυλ-, προπυλ-αμινο κ.λπ., οι στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών παραμένουν αρκετά μεγάλες, με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση των 8-συνδεδεμένων παρά των συνηθισμένων 12-συνδεδεμένων μεταλλοργανικών πολυμερών. Η στοχευμένη σύνθεση MOFs Zr^{4+} μικρότερης συνδεσιμότητας είναι ιδιαίτερα επιθυμητή, όχι μόνο ως μέθοδος για

την απομόνωση υλικών με ιδιαίτερα μεγάλο πορώδες αλλά και ως μία προσέγγιση για την δημιουργία θέσεων ρόφησης ανιόντων στην δομή του πολυμερούς (δηλαδή δημιουργία εύκολα ανταλλάξιμων τερματικών υποκαταστατών $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$).

Στην πραγματικότητα, οι ικανότητες ρόφησης των ET-MOF, PROP-MOF, SBUT-MOF και BUT-MOF για τα τοξικά ανιόντα του $\text{Se}(\text{IV}/\text{VI})$ ξεπερνούν κατά πολύ εκείνες των γνωστών MOFs αλλά και των άλλων υλικών, που έχουν αναφερθεί. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα μέγιστα ποσά ρόφησης $\text{Se}(\text{VI})$ των MOFs είναι υπερδιπλάσια σε σύγκριση με των άλλων ροφητών MOFs και η ρόφηση $\text{Se}(\text{IV})$ από τα συγκεκριμένα αλκυλάμινο-λειτουργικά MOFs είναι εξαιρετική (ικανότητα απομάκρυνσης $> 98\%$ σε ≤ 3 λεπτά) ακόμη και σε παρουσία τεράστιας περίσσειας (> 200 φορές) διαφόρων ανταγωνιστικών ανιόντων. Η εξαιρετικά αποτελεσματική ικανότητα δέσμευσης $\text{Se}(\text{IV})$ και $\text{Se}(\text{VI})$ από τα MOFs οφείλεται σε μια διαδικασία διπλής ρόφησης που περιλαμβάνει τόσο την επιφανειακή δέσμευση (μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου) όσο και την ρόφηση στο εσωτερικό του πολυμερούς μέσω αντικατάστασης των τερματικών υποκαταστατών $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ από τα ανιόντα Se .

Επιπλέον, τα νέα MOFs έδειξαν μια εξαιρετική ικανότητα να δεσμεύουν SeCN^- ανιόντα, μια ιδιαίτερα τοξική μορφή Se , ενώ θα πρέπει να τονίσουμε πως η ρόφηση SeCN^- ανιόντων παρουσιάζεται για πρώτη φορά για υλικά MOFs. Και σε αυτή την περίπτωση η ρόφηση SeCN^- πραγματοποιείται και επιφανειακά αλλά και εσωτερικά. Είναι σημαντικό επίσης, ότι οι ικανότητες ρόφησης SeCN^- των νέων MOFs, που παρουσιάσαμε είναι υψηλότερες ακόμα και από αυτές των άλλων ροφητικών που έχουν αναφερθεί έως τώρα. Επιπρόσθετα τοξικά ανιονικά είδη μπορούν να δεσμευθούν αποτελεσματικά από τα αλκυλάμινο-λειτουργικά MOFs και αυτού του είδους η έρευνα βρίσκεται σε εξέλιξη.

ΣΤ. Στη συνέχεια της έρευνας μας, προχωρήσαμε ένα βήμα παρακάτω στην σύνθεση νέων μεταλλοργανικών πολυμερών Zr^{4+} με πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες RNH-BDCH_2 με αλκυλάμινο ομάδες μακριάς αλυσίδας $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} (n \geq 5)$. Η δημιουργία μεταλλοργανικών πολυμερών με τους συγκεκριμένους πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες, με αλκυλάμινο ομάδες μακριάς αλυσίδας είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεταλλοργανικών πολυμερών με ισχυρά υδρόφοβο χαρακτήρα. Από τις μετρήσεις διαβρεξιμότητας επιφανειών που πραγματοποιήσαμε για τα συγκεκριμένα μεταλλοργανικά πολυμερή βρήκαμε γωνίες επαφής 63° για το PENT-MOF, 131° για το HEX-MOF, 133° για το HEPT-MOF, 153° για το OCT-MOF, 130° για το NON-MOF, 137° για το DEC-MOF,

170° για το UNDEC-MOF και 143° για το DODEC-MOF. Παρατηρήσαμε ότι η υδροφοβικότητα εμφανίζεται στα MOFs με οργανικούς υποκαταστάτες που φέρουν αλυσίδες $R = C_nH_{2n+1}$ με $n \geq 6$, με τα OCT-MOF και UNDEC-MOF να είναι υπερυδρόφοβα με γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 150°. Επιπρόσθετα, ύστερα από την επιτυχή σύνθεση υδρόφοβων μεταλλοργανικών πολυμερών, προχωρήσαμε ένα βήμα παρακάτω, με την ενσωμάτωση των συγκεκριμένων υδρόφοβων MOFs σε υφάσματα προσδίδοντας τους με αυτόν τον τρόπο μηχανική αντοχή, ώστε να είναι αποτελεσματικά σε πρακτικές εφαρμογές, αξιοποιώντας έτσι τις υδρόφοβες ιδιότητες τους. Αυτή η ενσωμάτωση έγινε δυνατή με την επικάλυψη του υφάσματος με πολυντοπαμίνη, το οποίο στη συνέχεια μεταφέρεται στο μίγμα της αντίδρασης. Τα τροποποιημένα με τα MOFs υφάσματα παρουσίασαν σημαντική υδροφοβικότητα με γωνίες επαφής 165° για το ύφασμα/HEX-MOF, 140° για το ύφασμα/HEPT-MOF, 128° για το ύφασμα/OCT-MOF, 152° για το ύφασμα/NON-MOF, 134° για το ύφασμα/DEC-MOF, 135° για το ύφασμα/UNDEC-MOF και 152° για το ύφασμα/DODEC-MOF. Δύο από τα υφάσματα αυτά, το ύφασμα/OCT-MOF και το ύφασμα/NON-MOF μελετήθηκαν για την ρόφηση 6 αντηλιακών ενώσεων από υδατικά διαλύματα: της βενζοφαινόνης-3 (BZ3), του 4-ισοαμυλ μεθοξυκινναμωμικού (IMC), της 3-(4-μεθυλβενκυλιδανο) καμφοράς (4-MBO), του οκτοκυρλενίου (OCR), του 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξυκινναμωμικού (EMC) και του αιθυλεξυλ διμεθυλ PABA (EDP). Τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά τόσο για την ταχύτητα της ρόφησης των οργανικών ενώσεων από το νερό όσο και για τα ποσοστά ρύπων που μπορούν να απομακρύνουν. Αυτή η μελέτη είναι υπό έρευνα τόσο για την εύρεση και τη δημιουργία νέων τροποποιημένων υφασμάτων με νέα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOFs όσο και για νέες πρακτικές εφαρμογές αυτού του είδους των υλικών.

Ένα γενικό συμπέρασμα της παρούσας διατριβής είναι ότι MOFs Zr^{4+} με υποκαταστάτες ανάλογα του τερεφθαλικού οξέος αποτελούν εξαιρετικά ροφητικά υλικά για τοξικά ιόντα, δεδομένου ότι συνδυάζουν ικανοποιητικό πορώδες, ποικιλία λειτουργικών ομάδων και εξαιρετική σταθερότητα σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες. Ιδιαίτερα τα αντίστοιχα MOFs με δομές 8-συνδέσεων είναι πολύ υποσχόμενα ως ροφητές και αισθητήρες φωτοφωταύγειας για τοξικά ανιόντα, δεδομένου του ενισχυμένου πορώδους τους και της ύπαρξης τερματικών-εύκολα ανταλλάξιμων υποκαταστατών H_2O/OH^- τα οποία αποτελούν θέσεις πρόσδεσης για τα ανιόντα. Κατά συνέπεια, η περαιτέρω ανάπτυξη τέτοιων υλικών θα είναι σημαντική για πραγματικές εφαρμογές τόσο στην επεξεργασία υδατικών αποβλήτων όσο και στην εκλεκτική ανίχνευση και προσδιορισμό τοξικών ανιοντικών ρύπων.

5. Βιβλιογραφία

5. Βιβλιογραφία

- 1 C. Janiak, Dalton Trans., **2003**, 2781-2804.
- 2 S. R. Batten, N. R. Champness, X. Chen, J. G. Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O’Keeffe, M. P. Suhh and J. Reedijk., Cryst. Eng. Comm., **2012**, 14, 3001-3004.
- 3 G. Férey, Chem. Soc. Rev., **2008**, 37, 191–214.
- 4 J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, Microp. Mesop. Mat., **2004**, 73, 3-14.
- 5 Y. R. Lee, J. Kim and W. S. Ahn, Korean J. Chem. Eng., **2013**, 30, 1667–1680.
- 6 C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick and R. Banerjee, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater., **2014**, 70, 3–10.
- 7 J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Brase, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Mullen, I. B. Magdau, T. Heine and C. Woll, Sci. Rep., **2012**, 2, 1-5.
- 8 R. S.Kumar and S. Sankararaman, Mol. Mater Res., **2007**, 12, 77-86.
- 9 M. Eddaoudi, D. B. Moller, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, Acc. Chem. Res., **2001**, 34, 319-330.
- 10 H. L. Jiang and Q. Xu, Cryst. Eng. Comm., **2010**, 12, 3815-3819.
- 11 D. Britt, D. Tranchemontagne and O. M. Yaghi, PNAS, **2008**, 105, 11623– 11627.
- 12 (a) J. R. Li, R. J. Kuppler and H. C. Zhou, Chem. Soc. Rev., **2009**, 38,1477- 1504. (b) S. Horike, D. Tanaka, K. Nakagawa, S. Kitagawa, Chem. Commun., **2007**, 3395-3397. (c) G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P. L. Llewellyn, G. D. Weireld, A. Vimont, M. Daturi and J. S. Chang, Chem. Soc. Rev., **2011**, 40, 550-562.
- 13 F. Napoli, Y. Noel, C. Roettia and R. Dovesi, Cryst. Eng. Comm., **2006**, 8, 364– 371.
- 14 H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, Nature, **1999**, 402, 276– 279.
- 15 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130, 13850–13851.
- 16 S. Jakobsen, D. Gianolio, D. S. Wragg, M. H. Nilsen, H. Emerich, S. Bordiga, C. Lamberti, U. Olsbye, M. Tilset and K. P. Lillerud, Phys. Rev. B: Condens. Matter, **2012**, 86, 125429.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 17 C. Orellana-Tavra, E. F. Baxter, T. Tian, T. D. Bennett, N. K. H. Slater, A. K. Cheetham and D. Fairen-Jimenez, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13878–13881.
- 18 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 42, 13850–13851.
- 19 J. Aguilera-Sigalat, A. Fox-Charles and D. Bradshaw, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 15453–15456.
- 20 B. Liu, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10094-10101.
- 21 M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez and G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10857–10859.
- 22 Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu and Z. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 3364–3367.
- 23 S. Jakobsen, D. Gianolio, D. S. Wragg, M. H. Nilsen, H. Emerich, S. Bordiga, C. Lamberti, U. Olsbye, M. Tilset and K. P. Lillerud, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2012**, 86, 125429.
- 24 M. Lammert, M. T. Wharmby, S. Smolders, B. Bueken, A. Lieb, K. A. Lomachenko, D. D. Vos and N. Stock, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 12578–12581.
- 25 C. Falaise, C. Volkringer, J.-F. Vigier, N. Henry, A. Beaurain and T. Loiseau, *Chem. – Eur. J.*, **2013**, 19, 5324–5331.
- 26 C. Falaise, A. Assen, I. Mihalcea, C. Volkringer, A. Mesbah, N. Dacheux and T. Loiseau, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 2639–2649.
- 27 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 933–969.
- 28 Z. Fang, B. Bueken, D. E. De Vos and R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 7234–7254.
- 29 A. K. Cheetham, T. D. Bennett, F. X. Coudert and A. L. Goodwin, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 4113–4126.
- 30 A. B. Cairns and A. L. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 4881–4893.
- 31 T. D. Bennett, A. K. Cheetham, A. H. Fuchs and F. X. Coudert, *Nat. Chem.*, **2017**, 9, 11–16.

- 32 L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud and C. Lamberti, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1700–1718.
- 33 H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim and W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10525–10532.
- 34 M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F. X. Coudert and A. L. Goodwin, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4176.
- 35 G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 3749–3761.
- 36 C. A. Trickett, K. J. Gagnon, S. Lee, F. Gandara, H. B. Burgi and O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 11162–11167.
- 37 M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colon, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9449–9451.
- 38 G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 4068–4071.
- 39 Y. Han, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, Y. Wei, S. Xu, G. Zhang, C. Song, Z. Zhang and X. Guo, *Cryst. Eng. Comm.*, **2015**, 17, 6434–6440.
- 40 S. Dissegna, K. Epp, W. R. Heinz, G. Kieslich and R. A. Fischer, *Adv. Mater.*, **2018**, 30, 1704501.
- 41 S. Y. Kim, A. R. Kim, J. W. Yoon, H. J. Kim and Y. S. Bae, *Chem. Eng. J.*, **2018**, 335, 94–100.
- 42 W. Xiang, J. Ren, S. Chen, C. Shen, Y. Chen, M. Zhang and C. J. Liu, *Appl. Energy*, **2020**, 277, 115560.
- 43 T. He, Y. Z. Zhang, X. J. Kong, J. Yu, X. L. Lv, Y. Wu, Z. J. Guo and J. R. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 16650.
- 44 H. Furukawa, F. Gándara, Y. B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11, 4369–4381
- 45 Y. Zhao, S. Qi, Z. Niu, Y. Peng, C. Shan, G. Verma, L. Wojtas, Z. Zhang, B. Zhang, Y. Feng, Y. S. Chen and S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 14443.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 46 W. Morris, B. Volosskiy, S. Demir, F. Gandara, P. L. Mc Grier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 6443.
- 47 D. Feng, H. L. Jiang, Y. P. Chen, Z. Y. Gu, Z. Wei and H. C. Zhou, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 12661.
- 48 D. Feng, Z. Y. Gu, J. R. Li, H. L. Jiang, Z. Wei and H. C. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 10307.
- 49 C. W. Kung, T. C. Wang, J. E. Mondloch, D. Fairen-Jimenez, D. M. Gardner, W. Bury, J. M. Klingsporn, J. C. Barnes, R. Van Duyne, J. F. Stoddart, M. R. Wasielewski, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 5012.
- 50 P. Deria, D. A. Gomez-Gualdrón, I. Hod, R. Q. Snurr, J. T. Hupp and O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 14449.
- 51 D. Feng, Z. Y. Gu, Y. P. Chen, J. Park, Z. Wei, Y. Sun, M. Bosch, S. Yuan and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 17714.
- 52 D. Feng, W. C. Chung, Z. Wei, Z. Y. Gu, H. L. Jiang, Y. P. Chen, D. J. Darensbourg and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17105.
- 53 H. L. Jiang, D. Feng, K. Wang, Z. Y. Gu, Z. Wei, Y. P. Chen and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13934.
- 54 P. Deria, J. E. Mondloch, E. Tylianakis, P. Ghosh, W. Bury, R. Q. Snurr, J. T. Hupp and O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 16801.
- 55 A. Cadiou, L. S. Xie, N. Kolobov, A. Shkurenko, M. Qureshi, M. R. Tchalala, S. S. Park, A. Bavykina, M. Eddaoudi, M. Dincă, C. H. Hendon and J. Gascon, *Chem. Mater.*, **2020**, 32, 97.
- 56 S. Jia, X. Xiao, Q. Li, Y. Li, Z. Duan, Y. Li, X. Li, Z. Lin, Y. Zhao and W. Huang, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 12748.
- 57 H. Furukawa, F. Gandara, Y. B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 4369.
- 58 H. Wang, X. Dong, J. Lin, S. J. Teat, S. Jensen, J. Cure, E. V. Alexandrov, Q. Xia, K. Tan, Q. Wang, D. H. Olson, D. M. Proserpio, Y. J. Chabal, T. Thonhauser, J. Sun, Y. Han and J. Li, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 1745.

- 59 Y. Zhang, X. Zhang, J. Lyu, K. I. Otake, X. Wang, L. R. Redfern, C. D. Malliakas, Z. Li, T. Islamoglu, B. Wang and O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 11179.
- 60 Y. Zhang, X. Zhang, Z. Chen, K. I. Otake, G. W. Peterson, Y. Chen, X. Wang, L. R. Redfern, S. Goswami, P. Li, T. Islamoglu, B. Wang and O. K. Farha, *Chem. Sus. Chem.*, **2020**, 13, 1710.
- 61 Y. Wang, L. Feng, K. Zhang, K. Y. Wang, W. Fan, X. Wang, B. Guo, F. Dai, L. Zhang, D. Sun and H. C. Zhou, *Adv. Sci.*, **2019**, 6, 1901855.
- 62 W. Gong, X. Chen, H. Jiang, D. Chu, Y. Cui and Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 7498.
- 63 D. Alezi, I. Spanopoulos, C. Tsangarakis, A. Shkurenko, K. Adil, Y. Belmabkhout, M. Eddaoudi, P. N. Trikalitis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 12767.
- 64 P. T. K. Nguyen, H. T. D. Nguyen, H. N. Nguyen, C. A. Trickett, Q. T. Ton, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, K. E. Cordova and F. Gandara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 733.
- 65 J. S. Qin, S. Yuan, L. Zhang, B. Li, D. Y. Du, N. Huang, W. Guan, H. F. Drake, J. Pang, Y. Q. Lan, A. Alsalme and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 2054.
- 66 Y. Z. Zhang, T. He, X. J. Kong, X. L. Lv, X. Q. Wu and J. R. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 27868.
- 67 Z. Chen, P. Li, X. Wang, K. I. Otake, X. Zhang, L. Robison, A. Atilgan, T. Islamoglu, M. G. Hall, G. W. Peterson, J. F. Stoddart and O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 12229.
- 68 B. Gui, Y. Meng, Y. Xie, J. Tian, G. Yu, W. Zeng, G. Zhang, S. Gong, C. Yang, D. Zhang and C. Wang, *Adv. Mater.*, **2018**, 30, 1802329.
- 69 S. Yuan, J. S. Qin, L. Zou, Y. P. Chen, X. Wang, Q. Zhang and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 6636.
- 70 L. Zhang, S. Yuan, W. Fan, J. Pang, F. Li, B. Guo, P. Zhang, D. Sun and H. C. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, 22390.
- 71 Y. C. Qiu, S. Yuan, X. X. Li, D. Y. Du, C. Wang, J. S. Qin, H. F. Drake, Y. Q. Lan, L. Jiang and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 13841.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 72 C. T. Lollar, J. Pang, J. S. Qin, S. Yuan, J. A. Powell and H. C. Zhou, *Cryst. Growth Des.*, **2019**, 19, 2069.
- 73 X. Zhang, B. L. Frey, Y. S. Chen and J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 7710.
- 74 H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8571-8572.
- 75 H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2186-2187.
- 76 M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brow, D. A. Neumann and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16876-16883.
- 77 H. Wu, W., Zhou and T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4995-5000.
- 78 T. Ladrak, S. Smulders, O. Roubeau, S. J. Teat, P. Gamez and J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3804-3812.
- 79 B. Liu, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10094-10101.
- 80 M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brow, D. A. Neumann, and J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16876.
- 81 H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2186.
- 82 S. Ma, Daofeng Sun, J. M. Simmons and C.D. Collier, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1012-1016.
- 83 B. L. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras and O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 4745. (b) X. Lin, J. H. Jia, X. B. Zhao, K. M. Thomas, A.J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schroder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 7358.
- 84 A. Oliveira, G. F. Lima and H. A. Abreu, *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 691, 238- 290.
- 85 S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2607-2614.
- 86 G. Ferey, *Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191.

- 87 S. A. Diamantis, A. Margariti, A. Pournara, G. S. Papaefstathiou, M. J. Manos and T. Lazarides, In. Chem. Front., **2018**, 7, 1493-1511
- 88 Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection, Chem. Soc. Rev., **2014**, 43, 5815- 5840
- 89 N. B. Shustova, A. F. Cozzolino, S. Reineke, M. Baldo and M. Dinca, J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135, 13326–13329.
- 90 Y. Li, S. Zhang and D. Song, Angew. Chem., Int. Ed., **2013**, 52, 710– 713.
- 91 J. He, M. Zha, J. Cui, M. Zeller, A. D. Hunter, S. M. Yiu, S. T. Lee and Z. Xu, J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135, 7807–7810.
- 92 Y. Yu, Y. Wang, H. Xu, J. Lu, H. Wang, D. Li, J. Dou, Y. Li and S. Wang, Cryst. Eng. Comm., **2020**, 22, 3759- 3767.
- 93 A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong and J. Li, Angew. Chem., Int. Ed., **2009**, 48, 2334–2338.
- 94 A. J. Howarth, Y. Y. Liu, J. T. Hupp and O. K. Farha, Cryst. Eng. Comm., **2015**, 17, 7245.
- 95 P. F. Shi, B. Zhao, G. Xiong, Y. L. Hou and P. Cheng, Chem. Commun., **2012**, 48, 8231.
- 96 X. X. Li, H. Y. Xu, F. Z. Kong and R. H. Wang, Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, 52, 3769.
- 97 M. Lammert, M. T. Wharmby, S. Smolders, B. Bueken, A. Lieb, K. A. Lomachenko, D. D. Vos and N. Stock, Chem. Commun., **2015**, 51, 12578– 12581.
- 98 R. Fu, Z. X. Xu and J. Zhang, Chem. Mater., **2015**, 27, 205.
- 99 K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y. B. Zhang, J. K. Kang and O. M. Yaghi, ACS Nano, **2014**, 8, 7451.
- 100 A. V. Desai, B. Manna, A. Karmakar, A. Sahu, S. K. and Ghosh, Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, 55, 7811–7815.
- 101 B. Ding, J. Z. Huo, Y. Y. Liu, X. G. Wang, X. M. Su, X. X. Wu, Z. Z. Zhu and J. Xia, RSC Adv., **2015**, 5, 83415.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 102 H. H. Fei, M. R. Bresler and S. R. J. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11110.
- 103 H. H. Fei, C. S. Han, J. C. Robins, and S. R. J. Oliver, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 647.
- 104 J. H. Lehr, M. Hyman, T. E. Gass and W. J. Seevers, *Handbook of complex environmental remediation problems*, McGraw-Hill New York, **2002**.
- 105 D. Banerjee, D. Kim, M. J. Schweiger, A. A. Kruger and P. K. Thallapally, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 2724.
- 106 B. J. Riley, J. Chun, W. Um, W. C. Lepry, J. Matyas, M. J. Olszta, X. Li, K. Polychronopoulou and M. G. Kanatzidis, *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47, 7540.
- 107 D. Banerjee, S. K. Elsaidi, B. Aguila, B. Li, D. Kim, M. J. Schweiger, A. A. Kruger, C. J. Doonan, S. Ma and P. K. Thallapally, *Chem.–Eur. J.*, **2016**, 22, 17581.
- 108 J. J. Neeway, R. M. Asmussen, A. R. Lawter, M. E. Bowden, W. W. Lukens, D. Sarma, B. J. Riley, M. G. Kanatzidis and N. P. Qafoku, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 3976.
- 109 (a) P. Kumar, A. Pournara, K. H. Kim, V. Bansal, S. Rapti and M. J. Manos, *Prog. Mater. Sci.*, **2017**, 86, 25; (b) M. Mon, R. Bruno, J. Ferrando-Soria, D. Armentano and E. Pardo, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 4912; (c) A. V. Desai, B. Manna, A. Karmakar, A. Sahu and S. K. Ghosh, *Angew. Chem.*, **2016**, 128, 7942; (d) Q. Gao, J. Xu and X.-H. Bu, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, DOI: 10.1016/j.ccr.2018.03.015.
- 110 (a) S. Sarri, P. Misaelides, D. Zamboulis, X. Gaona, M. Altmaier and H. Geckeis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2016**, 307, 681; (b) J. Li, X. Dai, L. Zhu, C. Xu, D. Zhang, M. A. Silver, P. Li, L. Chen, Y. Li, D. Zuo, H. Zhang, C. Xiao, J. Chen, J. Diwu, O. K. Farha, T. E. Albrecht-Schmitt, Z. Chai and S. Wang, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 3007; (c) P. Samanta, P. Chandra, S. Dutta, A. V. Desai and S. K. Ghosh, *Chem. Sci.*, **2018**, DOI: 10.1039/c8sc02456a.
- 111 J. Li, X. Wang, G. Zhao, C. Chen, Z. Chai, A. Alsaedi, T. Hayat and X. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 2322.
- 112 L. Zhu, C. Xiao, X. Dai, J. Li, D. Gui, D. Sheng, L. Chen, R. Zhou, Z. Chai, T. E. Albrecht-Schmitt and S. Wang, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2017**, 4, 316–322.
- 113 D. Sheng, L. Zhu, C. Xu, C. Xiao, Y. Wang, Y. Wang, L. Chen, J. Diwu, J. Chen, Z. Chai and S. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51, 3471–3479.

- 114 H. Fei, D. L. Rogow and S. R. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7202–7209.
- 115 Trace elements in human nutrition and health. Geneva: World Health Organization, **1996**.
- 116 P. M. Chapman, Selenium a potential time bomb or just another contaminant, *Hum. Ecol. Risk Assess.*, **1999**, 5, 1123–38.
- 117 N. Bleiman and Y. G. Mishael, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 183, 590–595.
- 118 A. W. Lounsbury, J. S. Yamani, C. P. Johnston, P. Larese-Casanova and J. B. Zimmerman, *J. Hazard. Mater.*, **2016**, 310, 117–124.
- 119 W. Cui, P. Li, Z. Wang, S. Zheng and Y. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, **2018**, 341, 268–276.
- 120 Y. T. Chan, W. H. Kuan, T. Y. Chen and M. K. Wang, *Water Res.*, **2009**, 43, 4412–4420.
- 121 J. S. Yamani, A. W. Lounsbury and J. B. Zimmerman, *Water Res.*, **2014**, 50, 373–381.
- 122 H. Asiabi, Y. Yamini and M. Shamsayei, *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 339, 239–247.
- 123 T. Nishimura, H. Hashimoto and M. Nakayama, *Sep. Sci. Technol.*, **2007**, 42, 3155–3167.
- 124 T. M. Suzuki, D. A. Pacheco Tanaka, M. A. Llosa Tanco, M. Kanosato and T. Yokoyama, *J. Environ. Monit.*, **2000**, 2, 550–555.
- 125 T. Yokoi, T. Tatsumi and H. Yoshitake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 2225–2232.
- 126 W. Xiao, B. Yan, H. Zeng and Q. Liu, *Carbon*, **2016**, 105, 655–664.
- 127 A. J. Howarth, M. J. Katz, T. C. Wang, A. E. Platero-Prats, K. W. Chapman, J. T. Hupp and O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7488–7494.
- 128 R. J. Drout, A. J. Howarth, K. I. Otake, T. Islamoglu and O. K. Farha, *Cryst. Eng. Comm.*, **2018**, 20, 6140–6145.
- 129 H. Ouyang, N. Chen, G. Chang, X. Zhao, Y. Sun, S. Chen, H. Zhang and D. Yang, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2018**, 57, 13197–13201, *Angew. Chem.*, **2018**, 130, 13381–13385.
- 130 S. Horike, S. Shimomura and S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 695.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 131 S. Dissegna, K. Epp, W. R. Heinz, G. Kieslich and R. A. Fischer, *Adv. Mater.* **2018**, 30, e1704501.
- 132 Y. H. Hu and L. Zhang, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, E117.
- 133 L. Jiao, Y. Wang, H. L. Jiang and Q. Xu, *Adv. Mater.*, **2018**, 30, e1703663.
- 134 B. Li, H. M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian and B. Chen, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 8819.
- 135 S. T. Meek, J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 249.
- 136 X. Zhao, Y. Wang, D. S. Li, X. Bu and P. Feng, *Adv. Mater.*, **2018**, 30, e1705189.
- 137 Z. Song, N. Cheng, A. Lushington and X. Sun, *Catalysts*, **2016**, 6, 116.
- 138 S. Sundriyal, H. Kaur, S. K. Bhardwaj, S. Mishra, K. H. Kim and A. Deep, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 369, 15.
- 139 H. Vardhan, M. Yusubov and F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306, 171.
- 140 K. Meyer, M. Ranocchiari and J. A. Van Bokhoven, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 1923.
- 141 Z. Lei, C. Gao, L. Chen, Y. He, W. Ma and Z. Lin, *J. Mater. Chem. B*, **2018**, 6, 1581.
- 142 T. D. Bennett, A. K. Cheetham, A. H. Fuchs and F. X. Coudert, *Nat. Chem.*, **2016**, 9, 11.
- 143 M. Eddaoudi, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 718.
- 144 T. Hasell and A. I. Cooper, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1, 16053.
- 145 S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li and H. C. Zhou, *Adv. Mater.*, **2018**, 30, e1704303.
- 146 C. Wang, X. Liu, N. Keser Demir, J. P. Chen and K. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 5107.
- 147 N. Zhao, P. Li, X. Mu, C. Liu, F. Sun and G. Zhu, *Faraday Discuss.*, **2017**, 201, 63.
- 148 Y. J. Lee, Y. J. Chang, D. J. Lee and J. P. Hsu, *J. Taiwan Inst. Chem., Eng.* **2018**, 93, 176.
- 149 Z. Zhang and X. Y. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 7116.

- 150 D. Ahmad, I. van den Boogaert, J. Miller, R. Presswell and H. Jouhara, *Energy Sources, Part A* **2018**, 40, 2686.
- 151 A. G. Papathanasiou, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 36, 70.
- 152 Y. Lin, H. Chen, G. Wang and A. Liu, *Coatings*, **2018**, 8, 208.
- 153 S. K. Sethi and G. Manik, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2018**, 57, 1932.
- 154 X. Jing and Z. Guo, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 16731.
- 155 K. Ellinas, A. Tserepi and E. Gogolides, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 250, 132.
- 156 C. Zhou and Z. Xin, *Prog. Chem.*, **2018**, 30, 112.
- 157 W. Li, J. Yong, Q. Yang, F. Chen, Y. Fang, X. Hou and W. H. Xuebao **2018**, 34, 456.
- 158 Z. Qian, Z. Wu, S. Wang, H. Zhang, H. Liu, X. Ye and Q. Li, *Cailiao Daobao*, **2018**, 32, 102.
- 159 A. M. Cheplakova, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, V. A. Lazarenko, V. N. Khrustalev, A. S. Vinogradov, V. M. Karpov, V. E. Platonov and V. P. Fedin, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 3283.
- 160 C. A. Fernandez, S. K. Nune, H. V. Annapureddy, L. X. Dang, B. P. McGrail, F. Zheng, E. Polikarpov, D. L. King, C. Freeman, and K. P. Brooks, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 13490.
- 161 H. Jasuja and K. S. Walton, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 15421.
- 162 F. Drache, V. Bon, I. Senkovska, C. Marschelke, A. Synytska and S. Kaskel, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 7206.
- 163 H. Li, W. Shi, K. Zhao, H. Li, Y. Bing and P. Cheng, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 9200.
- 164 K. P. Rao, Y. K. Devi, J. Suryachandram, R. P. Rao and J. N. Behera, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 11184.
- 165 J. Ying, A. Herbst, Y. X. Xiao, H. Wei, G. Tian, Z. Li, X. Y. Yang, B. L. Su and C. Janiak, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 899.
- 166 Y. B. Huang, M. Shen, X. Wang, P. Huang, R. Chen, Z. J. Lin and R. Cao, *J. Catal.*, **2016**, 333, 1.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 167 R. Navarro Amador, L. Cirre, M. Carboni and D. Meyer, *J. Environ. Manage.*, **2018**, 214, 17.
- 168 J. R. Karra, H. Jasuja, Y. G. Huang and K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 1624.
- 169 M. Mazaj, T. Čendak, G. Buscarino, M. Todaro and N. Zabukovec Logar, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 22305.
- 170 J. Chun, S. Kang, N. Park, E. J. Park, X. Jin, K. D. Kim, H. O. Seo, S. M. Lee, H. J. Kim, W. H. Kwon, Y. K. Park, J. M. Kim, Y. D. Kim and S. U. Son, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6786.
- 171 P. Deria, J. E. Mondloch, E. Tylianakis, P. Ghosh, W. Bury, R. Q. Snurr, J. T. Hupp and O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 16801.
- 172 C. T. He, L. Jiang, Z. M. Ye, R. Krishna, Z. S. Zhong, P. Q. Liao, J. Xu, G. Ouyang, J. P. Zhang and X. M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7217.
- 173 C. Montoro, F. Linares, E. Quartapelle Procopio, I. Senkowska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea and J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11888.
- 174 J. G. Nguyen and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 4560.
- 175 C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather, X. Wang, V. Nesterov, A. F. Venero and M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 18094.
- 176 W. Zhang, Y. Hu, J. Ge, H. L. Jiang and S. H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 16978.
- 177 H. Jasuja, N. C. Burtch, Y. G. Huang, Y. Cai and K. S. Walton, *Langmuir*, **2013**, 29, 633.
- 178 N. Qadir, S. A. M. Said and H. M. Bahaidarah, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, 201, 61.
- 179 T. H. Chen, I. Popov, W. Kaveevivitchai, Y. C. Chuang, Y. S. Chen, O. Daugulis, A. J. Jacobson and O. Š. Miljanić, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 5131.
- 180 C. Stastny, B. Dolfus, C. T. Brombach, D. Dresen, S. Disch, R. Glaum and U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, 644,

- 181 T. H. Chen, I. Popov, O. Zenasni, O. Daugulis and O. Š. Miljanic', *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 6846.
- 182 S. Roy, V. M. Suresh and T. K. Maji, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 2251.
- 183 R. Antwi-Baah and H. Liu, *Materials*, **2018**, 11, 2250.
- 184 K. P. Rao, M. Higuchi, K. Sumida, S. Furukawa, J. Duan and S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 8225.
- 185 J. Kou and L. B. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 12051.
- 186 D. Kim, D. W. Kim, O. Buyukcakir, M. K. Kim, K. Polychronopoulou and A. Coskun, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27, 1700706.
- 187 J. B. DeCoste, J. M. S. Denny, G. W. Peterson, J. J. Mahle and S. M. Cohen, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 2711.
- 188 S. Mukherjee, A. M. Kansara, D. Saha, R. Gonnade, D. Mullangi, B. Manna, A. V. Desai, S. H. Thorat, P. S. Singh, A. Mukherjee and S. K. Ghosh, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 10937.
- 189 X. Zhang, Y. Zhao, S. Mu, C. Jiang, M. Song, Q. Fang, M. Xue, S. Qiu and B. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 17301.
- 190 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. Keefte and O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469.
- 191 A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel and R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 6062.
- 192 Z. Wang and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1315.
- 193 C. Yang, X. Wang and M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15454.
- 194 D. Ma, Y. Li and Z. Li, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 7377.
- 195 H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11650.
- 196 M. Zhang, X. Xin, Z. Xiao, R. Wang, L. Zhang and D. Sun, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 1168.
- 197 S. M. Cohen, *Chem. Sci.*, **2010**, 1, 32.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 198 T. Islamoglu, S. Goswami, Z. Li, A. J. Howarth, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50, 805.
- 199 N. Ding, H. Li, X. Feng, Q. Wang, S. Wang, L. Ma, J. Zhou and B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10100.
- 200 S. Wang, Z. Kang, B. Xu, L. Fan, G. Li, L. Wen, X. Xin, Z. Xiao, J. Pang, X. Du and D. Sun, *Inorg. Chem. Commun.*, **2017**, 82,64.
- 201 G. Huang, Q. Yang, Q. Xu, S. H. Yu and H. L. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55, 7379.
- 202 K. P. Rao, M. Higuchi, J. Suryachandram and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 13786.
- 203 V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril and K. S. Kim, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 6156.
- 204 A. Bakandritsos, M. Pykal, P. Błoński, P. Jakubec, D. D. Chronopoulos, K. Polakova, V. Georgakilas, K. Čepel, O. Tomanec, V. Ranc, A. B. Bourlinos, R. Zboril and M. Otyepka, *ACS Nano*, **2017**, 11, 2982.
- 205 K. Jayaramulu, K. K. R. Datta, C. Rosler, M. Petr, M. Otyepka, R. Zboril and R. A. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55, 1178.
- 206 K. Jayaramulu, F. Geyer, M. Petr, R. Zboril, D. Vollmer and R. A. Fischer, *Adv. Mater.*, **2017**, 29, 1605307.
- 207 J. A. Turner, *Science*, **1999**, 285, 687–689.
- 208 A. Li, H. X. Sun, D. Z. Tan, W. J. Fan, S. H. Wen, X. J. Qing, G. X. Li, S. Y. Li and W. Q. Deng, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 2062–2065.
- 209 S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, C. J. Sollars and R. Perry, **1992**, 116, 31-52.
- 210 T. Ono, T. Sugimoto, S. Shinkai and K. Sada, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 429.
- 211 K. Zhang, R. P. Lively, J. D. Noel, M. E. Dose, B. A. McCool, R. R. Chance and W. J. Koros, *Langmuir*, **2012**, 28, 8664–8673.
- 212 K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, L. Li, W. J. Koros, D. M. Ruthven, B. A. McCool and R. R. Chance, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, 170, 259–265.

- 213 K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A.J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros and R. R. Chance, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3245–3247.
- 214 K. Zhang, K. M. Gupta, Y. Chen and J. Jiang, *AIChE J.*, **2015**, 61, 2763–2775.
- 215 X. Yao, Y. Song and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 719–734.
- 216 B. Wang, W. Liang, Z. Guo, W. Liu and *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 336–361.
- 217 T. Jiang, Z. Guo and W. Liu, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 1811–1827.
- 218 M. O. Adebajo, R.L. Frost, J. T. Klopogge, O. Carmody and S. Kokot, *J. Porous Mater.*, **2003**, 10, 159–170.
- 219 G. Hayase, K. Kanamori, G. Hasegawa, A. Maeno, H. Kaji and K. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 10788–10791.
- 220 J. Zhang and S. Seeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 4699–4704.
- 221 X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu and D. Wu, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 617–621.
- 222 K. Sohn, Y. J. Na, H. Chang, K. M. Roh, H. D. Jang and J. Huang, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5968–5970.
- 223 L. Feng, Z. Zhang, Z. Mai, Y. Ma, B. Liu, L. Jiang and D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2012–2014.
- 224 Y. Sun, Q. Sun, H. Huang, B. Aguila, Z. Niu, J. A. Perman and S. Ma, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 18770–18776.
- 225 C. Liu, Q. Liu, A. Huang, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 3400–3402.
- 226 M. Zhang, X. Xin, Z. Xiao, R. Wang, L. Zhang and D. Sun, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 1168–1175.
- 227 X. Qian, B. Yadian, R. Wu, Y. Long, K. Zhou, B. Zhu and Y. Huang, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38, 16710–16715.
- 228 X. Qian, Z. Zhong, B. Yadian, J. Wu, K. Zhou, J. S. Teo, L. Chen, Y. Long and Y. Huang, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2014**, 39, 14496–14502.
- 229 C. Cui, Y. Liu, H. Xu, S. Li, W. Zhang, P. Cui and F. Huo, *Small*, **2014**, 10, 3672–3676.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 230 R. Wu, X. Qian, A. W. Law and K. Zhou, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 50846–50850.
- 231 G. Lu, C. Cui, W. Zhang, Y. Liu and F. Huo, *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 69–72.
- 232 A. Cadiou, K. Adil, P. Bhatt, Y. Belmabkhout and M. Eddaoudi, *Science*, **2016**, 353, 137–140.
- 233 C. Zhang, Y. Zhao, Y. Li, X. Zhang, L. Chi and G. Lu, *Chem. Asian J.*, **2016**, 11, 207–210.
- 234 B. Zhang, J. Zhang and B. Han, *Chem. Asian J.*, **2016**, 11, 2610–2619.
- 235 Z. Chen, K. Adil, L. J. Weselinski, Y. Belmabkhout and M. Eddaoudi, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 6276–6281.
- 236 D. X. Xue, Y. Belmabkhout, O. Shekhah, H. Jiang, K. Adil, A. J. Cairns and M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 5034–5040.
- 237 H. Xu, Y. He, Z. Zhang, S. Xiang, J. Cai, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian and B. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 77–81.
- 238 S. Yang, A. J. Ramirez-Cuesta, R. Newby, V. Garcia-Sakai, P. Manuel, S. K. Callear, S. I. Campbell, C.C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, **2014**, 7, 121.
- 239 J. Duan, W. Jin and S. Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 332, 48–74.
- 240 R. Luebke, Y. Belmabkhout, L. J. Weselinski, A. J. Cairns, M. Alkordi, G. Norton, L. Wojtas, K. Adil and M. Eddaoudi, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 4095–4102.
- 241 A. H. Assen, Y. Belmabkhout, K. Adil, P. M. Bhatt, D. X. Xue, H. Jiang and M. Eddaoudi, *Angew. Chem. Int., Ed.* **2015**, 54, 14353–14358.
- 242 J. Cai, J. Yu, H. Wang, X. Duan, Q. Zhang, C. Wu, Y. Cui, Y. Yu, Z. Wang and B. Chen, *Cryst. Growth Des.*, **2015**, 15, 4071–4074.
- 243 H. M. Wen, B. Li, H. Wang, C. Wu, K. Alfooty, R. Krishna and B. Chen, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 5610–5613.
- 244 Z. Zhang, S. Xiang, X. Rao, Q. Zheng, F. R. Fronczek, G. Qian and B. Chen, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7205–7207.
- 245 A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17998–17999.

- 246 H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe and J. Kim, *Science*, **2010**, 329, 424–428.
- 247 Y. Hu, S. Xiang, W. Zhang, Z. Zhang, L. Wang, J. Bai and B. Chen, *Chem. Commun.*, **2009**, 48, 7551–7553.
- 248 H. M. Wen, B. Li, H. Wang, R. Krishna and B. Chen, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 1166–1169.
- 249 J. P. Zhang and X. M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 5516–5521.
- 250 K. M. Wisdom, J. A. Watson, X. Qu, F. Liu, G. S. Watson and C. H. Chen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2013**, 201210770.
- 251 R. Blossey, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 301.
- 252 J. Zhang, A. Wang and S. Seeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 1074–1080.
- 253 X. M. Li, D. Reinhoudt and M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1350–1368.
- 254 K. Liu, X. Yao and L. Jiang, *Chem. Soc., Rev.* **2010**, 39, 3240–3255.
- 255 P. Roach, N. J. Shirtcliffe and M. I. Newton, *Soft Matter*, **2008**, 4, 224–240.
- 256 T. Sun, L. Feng, X. Gao and L. Jiang, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 644–652.
- 257 B. Xin and J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 769–782.
- 258 A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley and R. E. Cohen, *Science*, **2007**, 318, 1618–1622.
- 259 B. P. Dyett, A. H. Wu and R. N. Lamb, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 18380–18394.
- 260 T. Liu and C. J. Kim, *Science*, **2014**, 346, 1096–1100.
- 261 T. Verho, C. Bower, P. Andrew, S. Franssila, O. Ikkala and R. H. Ras, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 673–678.
- 262 N. R. Chiou, C. Lu, J. Guan, L. J. Lee and A. J. Epstein, *Nat. Nanotechnol.*, **2007**, 2, 354.
- 263 L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang and D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1221–1223.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 264 D. Zahner, J. Abagat, F. Svec, J. M. Fréchet and P. A. Levkin, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 3030–3034.
- 265 N. Belman, K. Jin, Y. Golan, J. N. Israelachvili and N. S. Pesika, *Langmuir*, **2012**, 28, 14609–14617.
- 266 J. Genzer and K. Efimenko, *Science*, **2000**, 290, 2130–2133.
- 267 Y. C. Jung and B. Bhushan, *ACS Nano*, **2009**, 3, 4155–4163.
- 268 X. Dong, J. Chen, Y. Ma, J. Wang, M. B. Chan-Park, X. Liu, L. Wang, W. Huang and P. Chen, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 10660–10662.
- 269 S. P. Kobaku, A. K. Kota, D. H. Lee, J. M. Mabry and A. Tuteja, *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 10256–10260.
- 270 F. L. Geyer, E. Ueda, U. Liebel, N. Grau, P. A. Levkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 8424–8427.
- 271 Y. Lai, C. Lin, H. Wang, J. Huang, H. Zhuang and L. Sun, *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10, 387–391.
- 272 J. Feng, M. T. Tuominen and J. P. Rothstein, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 3715–3722.
- 273 K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 498–519.
- 274 T. K. Maji, R. Matsuda and S. Kitagawa, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 142.
- 275 H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, 402, 276.
- 276 S. Kitagawa, R. Kitaura and S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334–2375.
- 277 Z. R. Herm, B. M. Wiers, J. A. Mason, J. M. van Baten, M. R. Hudson, P. Zajdel, C. M. Brown, N. Masciocchi, R. Krishna and J. R. Long, *Science*, **2013**, 340, 960–964.
- 278 S. Roy, A. Chakraborty and T. K. Maji, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 273, 139–164.
- 279 R. Haldar, R. Matsuda, S. Kitagawa, S. J. George and T. K. Maji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 11772–11777.
- 280 Z. Zhang, H. T. Nguyen, S. A. Miller and S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 6152–6157.
- 281 R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 5716–5717.

- 282 J. Heine and K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 9232–9242.
- 283 Y. K. Seo, J. W. Yoon, J. S. Lee, Y. K. Hwang, C. H. Jun, J. S. Chang, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont and M. Daturi, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 710.
- 284 Y. He, B. Li, M. O’Keeffe and B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5618– 5656.
- 285 S. Roy, V. M. Suresh and T. K. Maji, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 2251–2256.
- 286 P. Aussillous and D. Quéré, *Nature*, **2001**, 411, 924.
- 287 Y. Xue, H. Wang, Y. Zhao, L. Dai, L. Feng, X. Wang and T. Lin, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4814–4818.
- 288 E. Bormashenko, R. Balter and D. Aurbach, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 97, 91908.
- 289 S. Fujii, S. Kameyama, S. P. Armes, D. Dupin, M. Suzuki and Y. Nakamura, *Soft Matter*, **2010**, 6, 635–640.
- 290 J. Tian, T. Arbatan, X. Li and W. Shen, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4734–4736.
- 291 E. Bormashenko and A. Musin, *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, 255, 6429–6431.
- 292 J. M. Chin, M. R. Reithofer, T. T. Tan, A. G. Menon, E. Y. Chen, C. A. Chow, A. T. Hor and J. Xu, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 493–495.
- 293 H. C. Yang, R. Z. Waldman, Z. W. Chen and S. B. Darling, *Nanoscale*, **2018**, 10, 20505–20513.
- 294 H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller and P. B. Messersmith, *Science*, **2007**, 318, 426–430.
- 295 Q. Ye, F. Zhou and W. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4244–4258.
- 296 Y. Liu, K. Ai and L. Lu, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 5057–5115.
- 297 G. P. Maier, M. V. Rapp, J. H. Waite, J. N. Israelachvili and A. Butler, *Science*, **2015**, 349, 628–632.
- 298 H. W. Kim, B. D. McCloskey, T. H. Choi, C. Lee, M. J. Kim and B. D. Freeman, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2013**, 5, 233–238.
- 299 H. C. Yang, Q. Y. Wu, L. S. Wan and Z. K. Xu, *Chem. Commun.*, 2013 49, 10522–10524.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 300 V. Ball, D. Del Frari, V. Toniazzo, and D. Ruch, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 386, 366–372.
- 301 Q. Wei, F. L. Zhang, J. Li, B. J. Li and C. S. Zhao, *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 1430–1433.
- 302 F. Bernsmann, V. Ball, F. Addiego, A. Ponche, M. Michel and J. J. Gracio, *Langmuir*, **2011**, 27, 2819–2825.
- 303 F. Ponzio, J. Barthes, J. Bour, M. Michel, P. Bertani and J. Hemmerle, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 4697–4705.
- 304 Y. Tan, W. Deng, Y. Li, Z. Huang, Y. Meng and Q. Xie, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 5016–5024.
- 305 C. Zhang, Y. Ou, W. X. Lei, L. S. Wan, J. Ji, and Z. K. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 3054–3057.
- 306 W. Zheng, H. Fan, L. Wang and Z. Jin, *Langmuir*, **2015**, 31, 11671– 11677.
- 307 W. Sheng, B. Li, X. Wang, B. Dai, B. Yu, and X. Jia, *Chem. Sci.*, **2015** 6, 2068– 2073.
- 308 X. Du, L. Li, J. Li, C. Yang, N. Frenkel and A. Welle, *Adv. Mater.*, **2014** 26, 8029–8033.
- 309 M. Lee, S. H. Lee, I. K. Oh and H. Lee, *Small*, **2017**, 13, 1600443.
- 310 R. Z. Ouyang, H. P. Lei, H. X. Ju, and Y. D. Xue, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 3223–3230.
- 311 S. H. Hong, S. Hong, M. H. Ryou, J. W. Choi, S. M. Kang and H. Lee, *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, 3, 1500857.
- 312 M. Costa and C. B. Klein, *Crit. Rev. Toxicol.*, **2006**, 36, 155.
- 313 F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernandez, L. Araujo, P. Gili, P. Martin Zarza, S. Dominguez and A. Mederos, *Polyhedron*, **1997**, 16, 3846.
- 314 A. A. Zagorodni, *Ion Exchange Materials, Properties and Applications*, Elsevier, **2007**.
- 315 M. J. McGuire, N. Blute, G. Qin, P. Kavounas, D. Froelich, and F. Leighton, *AWWA Research Foundation*, **2007**.
- 316 S. Kaneko and M. Ogawa, *Appl. Clay Sci.*, **2013**, 75-76, 109.

- 317 J. H. Lehr, M. Hyman, T. E. Gass and W. J. SeEVERS, Handbook of complex environmental remediation problems, McGraw-Hill New York, **2002**.
- 318 D. Banerjee, D. Kim, M. J. Schweiger, A. A. Kruger and P. K. Thallapally, Chem. Soc. Rev., **2016**, 45, 2724.
- 319 B. J. Riley, J. Chun, W. Um, W. C. Lepry, J. Matyas, M. J. Olszta, X. Li, K. Polychronopoulou and M. G. Kanatzidis, Environ. Sci. Technol., **2013**, 47, 7540.
- 320 D. Banerjee, S. K. Elsaidi, B. Aguila, B. Li, D. Kim, M. J. Schweiger, A. A. Kruger, C. J. Doonan, S. Ma and P. K. Thallapally, Chem.–Eur. J., **2016**, 22, 17581.
- 321 J. J. Neeway, R. M. Asmussen, A. R. Lawter, M. E. Bowden, W. W. Lukens, D. Sarma, B. J. Riley, M. G. Kanatzidis and N. P. Qafoku, Chem. Mater., **2016**, 28, 3976.
- 322 P. Kumar, A. Pournara, K.-H. Kim, V. Bansal, S. Rapti and M. J. Manos, Prog. Mater. Sci., **2017**, 86, 25.
- 323 M. Mon, R. Bruno, J. Ferrando-Soria, D. Armentano and E. Pardo, J. Mater. Chem. A, **2018**, 6, 4912.
- 324 A. V. Desai, B. Manna, A. Karmakar, A. Sahu and S. K. Ghosh, Angew. Chem., **2016**, 128, 7942.
- 325 Q. Gao, J. Xu and X. H. Bu, Coord. Chem. Rev., **2018**, DOI: 10.1016/j.ccr.2018.03.015.
- 326 L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne and J. T. Hupp, Chem. Rev., **2011**, 112, 1105.
- 327 Y. Takashima, V. M. Mart´inez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto and S. Kitagawa, Nat. Commun., **2011**, 2, 168.
- 327 D. Liu, K. Lu, C. Poon and W. Lin, Inorg. Chem., **2014**, 53, 1916.
- 328 B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui and G. Qian, Angew. Chem., Int. Ed., **2009**, 121, 508.
- 329 B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jord´a, H. Garc´ia, D. Ananias, L. D. Carlos and J. Rocha, Angew. Chem., Int. Ed., **2008**, 47, 1080.
- 330 S. V. Eliseeva and J. C. G. B¨unzli, Chem. Soc. Rev., **2010**, 39, 189.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 331 T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley and O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1651.
- 332 R. O. Rigler and T. M. Basch' e, *Single Molecule Spectroscopy*, Springer, Berlin, **2001**.
- 333 A. N. Fitch, The High-Resolution Powder Diffraction Beam Line at ESRF, *J. Res. Natl. Int. Stand. Tecnol.*, **2005**, pp. 133-142.
- 334 C. Dejoie, M. Coduri, S. Petitedemange, C. Giacobbe, E. Covacci, O. Grimaldi, P. O. Autran, M. W. Mogodi, D. Š. Jung and A. N. Fitch, *J. Appl. Crystallogr.*, **2018**, 51, 1721-1733.
- 335 Z. Marczenko and M. Balcerzak, *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*, 1st Edition, Elsevier, **2000**, pg. 159.
- 336 A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg and M. A. H. Franson, *American Public Health Association.*, 20th edition, Washington DC, **1998**.
- 337 L.V. Borisova, A. N. Ermakov and A. B. Ismagulova, *Analyst.*, **1982**, 107, 495- 499.
- 338 J. Q. Li, L. Le Gong, X. F. Feng, L. Zhang, H. Q. Wu, C. S. Yan, Y. Y. Xiong, H. Y. Gao and F. Luo, *Chem. Eng. J.*, **2017**, 316, 154–159.
- 339 Q. Zhang, J. Yu, J. Cai, L. Zhang, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen and G. Qian, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 14732–14734.
- 340 B. Ding, C. Guo, S. X. Liu, Y. Cheng, X. X. Wu, X. M. Su, Y. Y. Liu and Y. Li, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 33888–33900.
- 341 A. Maleki, B. Hayati, M. Naghizadeh and S. W. Joo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, 28, 211–216.
- 342 Y. Xiong, F. Ye, C. Zhang, S. Shen, L. Su and S. Zhao, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 5164–5172.
- 343 K. Zhu, C. Chen, H. Xu, Y. Gao, X. Tan, A. Alsaedi and T. Hayat, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 6795–6802.
- 344 A. Nasrollahpour and S. Moradi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**, 243, 47–55.
- 345 C. Li, H. Zhou, S. Wang, J. Chen, Z. Wang and M. Du, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 9206–9209.

- 346 H. Niu, Y. Zheng, S. Wang, S. He and Y. Cai, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 16600–16604.
- 347 M. Guo, H. Guo, S. Liu, Y. Sun and X. Guo, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 51021–51026.
- 348 L. Li, X. Feng, R. Han, S. Zang and G. Yang, *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 321, 622–628.
- 349 X. Li, X. Gao, L. Ai and J. Jiang, *Chem. Eng. J.*, **2015**, 274, 238–246.
- 350 J. Wei, W. Zhang, W. Pan, C. Li and W. Sun, *Science: Nano*, **2018**, 5, 1441- 1453.
- 351 J. Li, Y. Liu, X. Wang, G. Zhao, Y. Ai, B. Han, T. Wen, T. Hayat, A. Alsaedi and X. Wang, *Chem. Eng. J.*, **2017**, 330, 1012-1021.
- 352 S. Sharma, A. V. Desai, B. Joarder and S. K. Ghosh, *Angew. Chem.*, **2020**, 132, 1–6.
- 353 L. Ma, S. M. Islam, C. Xiao, J. Zhao, H. Liu, M. Yuan, G. Sun, H. Li, S. Ma, and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 12745–12757.
- 354 N. Gezer, M. Gülfen and A. O. Aydın, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 122, 1134– 1141.
- 355 M. R. Awual, M. M. Hasan and M. A. Khaleque, *B Chem.*, **2015**, 209, 194–202.
- 356 N. Chubar, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 15995–16007.
- 357 C. Mac Namara, J. Torroba, A. Deacon and J. Matthey *Technol. Rev.*, **2015**, 59, 334–352.

6. Παράρτημα

Δημοσιεύσεις σε Επιστημονικά Περιοδικά στα πλαίσια της διατριβής

1. Alkylamino-terephthalate ligands stabilize 8-connected Zr^{4+} MOFs with highly efficient sorption for toxic Se species. Anastasia Pournara, Sofia Rapti, Alexandros Valmas, Irene Margiolaki, Evangelos Andreou, Gerasimos Armatas, Athanasios Tsipis, John Plakatouras, Dimosthenis Giokas, Manolis Manos. **J. Mater. Chem. A**, 2021, DOI: 10.1039/D0TA11653J (HOT PAPER).
2. Exceptional TcO_4^- sorption capacity and highly efficient ReO_4^- luminescence sensing by Zr^{4+} MOFs. Sofia Rapti, Stavros A. Diamantis, Argyro Dafnomili, Anastasia Pournara, Euaggelia Skliri, Gerasimos S. Armatas, Athanassios C. Tsipis, Ioannis Spanopoulos, Christos D. Malliakas, Mercuri G. Kanatzidis, John C. Plakatouras, Fotini Noli, Theodore Lazarides and Manolis J. Manos. **J. Mater. Chem. A**, 2018, 6, 20813-20821.
3. All in one porous material: Exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by a Zr^{4+} MOF. Sofia Rapti, Debajit Sarma, Stavros A. Diamantis, Euaggelia Skliri, Gerasimos S. Armatas, Athanassios C. Tsipis, Youssef S. Hassan, Mohamed Alkordi, Christos D. Malliakas, Mercuri G. Kanatzidis, Theodore Lazarides, John C. Plakatouras and Manolis J. Manos. **J. Mater. Chem. A**, 2017, 5, 14707-14719.
4. Rapid, green and inexpensive synthesis of high quality UiO-66 amino-functionalized materials with exceptional capability for removal of hexavalent chromium from industrial waste. Sofia Rapti, Anastasia Pournara, Debajit Sarma, Ioannis T. Papadas, Gerasimos S. Armatas, Youssef S. Hassan, Mohamed H. Alkordi, Mercuri G. Kanatzidis and Manolis J. Manos (Themed Collection: Emerging Investigators-Hot article) **Inorg. Chem. Front.**, 2016, 3, 635-644.