



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

«Ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου για την απομόνωση MOFs, μαγνητικών σύνθετων MOFs και MOFs ακινητοποιημένων σε βαμβακερά υφάσματα με υπερυδρόφοβες ιδιότητες και ικανότητα ρόφησης λιπόφιλων ρυπαντών σε αέρια και υγρή φάση»

ΡΙΖΟΓΙΑΝΝΗ ΣΟΦΙΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

«Ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου για την απομόνωση MOFs, μαγνητικών σύνθετων MOFs και MOFs ακινητοποιημένων σε βαμβακερά υφάσματα με υπερυδρόφοβες ιδιότητες και ικανότητα ρόφησης λιπόφιλων ρυπαντών σε αέρια και υγρή φάση»

ΡΙΖΟΓΙΑΝΝΗ ΣΟΦΙΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024

Εισαγωγή στο Π.Μ.Σ. του τμήματος Χημείας: 10-3-2020

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ:

Καθηγητής Εμμανουήλ Μάνος

Θέμα: «Ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου για την απομόνωση MOFs, μαγνητικών σύνθετων MOFs και MOFs ακινητοποιημένων σε βαμβακερά υφάσματα με υπερυδρόφοβες ιδιότητες και ικανότητα ρόφησης λιπόφιλων ρυπαντών σε αέρια και υγρή φάση»

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Εμμανουήλ Μάνος, Καθηγητής
2. Ιωάννης Πλακατούρας, Καθηγητής
3. Δημοσθένης Γκιώκας, Καθηγητής

I. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.Εισαγωγή.....	2
1.1. Στόχοι της παρούσας διατριβής	2
1.2.Εισαγωγή στα Μεταλλοργανικά πλέγματα.....	3
1.3. Μέθοδοι Σύνθεσης MOFs.....	5
1.4. Δομικά Χαρακτηριστικά των MOFs.....	5
1.5. Ιδιότητες και Εφαρμογές των MOFs.....	6
1.5.1. MOFs για την αποθήκευση αερίων (H_2 , CO_2 , CH_4) και τον αποθήκευση και τον διαχωρισμό αερίων.....	6
1.5.2.MOFs ως καταλύτες.....	8
1.5.3.MOFs για απορρόφηση μορίων.....	10
1.5.4.Αισθητήρες.....	10
1.6. Μετασυνθετική Τροποποίηση των MOFs (Post Synthesis Modification, PSM).....	12
1.7. Υδρόφοβα μεταλλοργανικά πλέγματα.....	13
1.7.1.Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού υδροφοβικότητας.....	13
1.7.2.Γωνία Επαφής	15
1.8.Σύνθεση Υδρόφοβων Μεταλλοργανικών Πλεγμάτων	17
1.8.1.Γενικά στοιχεία.....	17
1.8.2. Υδρόφοβα Μέταλλο- οργανικά πολυμερή με βάση υδρόφοβους υποκαταστάτες.....	19
1.8.2.α. Καρβοξυλικά οξέα.	19
1.8.2.β. Αζόλες.....	25
1.8.2.γ. Δότες N και O.....	26
1.9.3. Μετασυνθετική τροποποίηση υδρόφιλων Μέταλλοργανικών Πλεγμάτων σε υδρόφοβα υλικά.....	26
1.10. .Πιθανές Εφαρμογές Υδρόφοβων Μέταλλο-Οργανικών Πολυμερών.....	26
1.10.α.Γενικά στοιχεία.....	26
1.10.β. Προσροφητικός Διαχωρισμός Ελαίων ή Αλκοολών από το νερό	32
1.10.γ.Διαχωρισμός και Αποθήκευση Αερίων	36
1.10.δ.Κατάλυση	39

1.10.ε. Αυτό-Καθαρισμός.....	42
1.10.στ. Υγρές Μπίλιες.....	43
2. Πειραματικό Μέρος.....	46
2.1. Αντιδραστήρια.....	46
2.2. Σύνθεση MOFs.....	46
2.3. Σύνθεση αλάτων Λιπαρών οξέων.....	47
2.4. Μετασυνθετική Τροποποίηση MOFs.....	48
2.5. Τροποποιημένα υφάσματα με μέταλλο οργανικά πολυμερή.....	51
2.5.1. Επικάλυψη υφασμάτων με πολυντοπαμίνη.....	51
2.5.2. Ακίνητοποίηση MOFs σε υφάσματα και υφάσματα PDA.....	51
2.5.3. Τροποποίηση των υφασμάτων με τα Ακίνητοποιημένα MOF.....	52
2.6. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού-Όργανο.....	52
2.7. Ρόφηση τολουλίου σε αέρια φάση.....	55
2.7.1. Προσδιορισμός καμπύλης αναφοράς για το τολουόλιο.....	55
2.7.2. Πειραματική πορεία ρόφησης.....	56
2.8. Ρόφηση αντηλιακών από το νερό.....	57
3. Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	59
3.1. Χαρακτηρισμός υλικών.....	59
3.1.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου UiO-66.....	59
3.1.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου ZIF-8.....	62
3.2. Περίθλαση Ακτίνων X σε σκόνη.....	64
3.2.1. Περίθλαση Ακτίνων X σε σκόνη στα Υδρόφοβα/Υπερ-Υδρόφοβα υλικά τύπου UiO-66.....	64
3.2.2. Περίθλαση Ακτίνων X σε σκόνη στα Υδρόφοβα/ Υπερ-Υδρόφοβα υλικά τύπου ZIF-8.....	68
3.3 Μετρήσεις Προσρόφησης αερίων.....	72

3.4. Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου στα υλικά UiO-66, UiO-66-OLEATE, ZIF-8, ZIF-8-OLEATE.....	73
3.4.1 Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου των υλικών UiO-66, UiO-66-OLEATE.....	73
3.4.2 Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου των υλικών ZIF-8, ZIF-8-OLEATE.....	73
3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων Χ.....	74
3.5.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων Χ των υλικών τύπου UiO-66.....	74
3.5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων Χ των υλικών τύπου ZIF-8.....	75
3.6. Μετρήσεις Διαβρεξιμότητας MOFs	76
3.6.1 Γωνίες επαφής των υδρόφοβων και υπέρ-υδρόφοβων υλικών τύπου UiO-66 και ZIF-8.....	76
3.6.2 Έλεγχος σταθερότητας του υδρόφοβου χαρακτήρα των υλικών UiO-66-OLEATE, UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ και UiO-66-OLEATE-COTTON.....	79
3.6.3 Έλεγχος σταθερότητας του υδρόφοβου χαρακτήρα των υλικών ZIF-8-OLEATE, ZIF-8-OLEATE-Fe ₃ O ₄ και ZIF-8-OLEATE-COTTON.....	84
3.7 Απομάκρυνση αντηλιακών ενώσεων με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	91
3.7.1 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης Βενζοφαινόνης-3 (BZ-3).....	91
3.7.1.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Βενζοφαινόνης-3 (BZ-3) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	91
3.7.1.2 Μελέτη Απομάκρυνσης Βενζοφαινόνης-3 (BZ-3) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ σε διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων	93
3.7.2 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης 4-Ισοαμυλ-Μεθοξυκιναμικού (IMC).....	94
3.7.2.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 4-Ισοαμυλ-Μεθοξυκιναμικού (IMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	94
3.7.2.2 Μελέτη Απομάκρυνσης 4-Ισοαμυλ-Μεθοξυκιναμικού (IMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	96
3.7.3 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης 3-(4-Μεθυλβενκυλιδανο) Καμφοράς (4-MBC).....	97
3.7.3.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 3-(4-Μεθυλβενκυλιδανο) Καμφοράς (4-MBC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα πολυμερή UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	97

3.7.3.2 Μελέτη Απομάκρυνσης 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενό) Καμφοράς (4- MBC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	100
3.7.4 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης Οκτοκρυλενίου (OCR)	101
3.7.4.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Οκτοκρυλενίου (OCR) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	101
3.7.4.2 Μελέτη Απομάκρυνσης Οκτοκρυλενίου (OCR) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	103
3.7.5 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκιναμωμικού (EMC)	104
3.7.5.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκιναμωμικού (EMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	104
3.7.5.2 Μελέτη Απομάκρυνσης 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκιναμωμικού (EMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	106
3.7.6 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP)	107
3.7.6.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	107
3.7.6.2 Μελέτη Απομάκρυνσης Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	108
3.8. Μετρήσεις Ρόφησης τολουλίου	110
3.8.1 Ρόφηση τολουλίου σε αέρια κατάσταση από τα υλικά UiO-66-OLEATE-COTTON και UiO-66- COTTON	110
3.8.2 Ρόφηση τολουλίου σε αέρια κατάσταση από τα υλικά ZIF-8-OLEATE-COTTON και ZIF-8-COTTON	112
4. Συμπεράσματα	116
5. Βιβλιογραφία	119

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

<i>Εικόνα 1:</i> Σύνθεση μεταλλοργανικών πολυμερών.....	4
<i>Εικόνα 2 :</i> a) Ασύμμετρη δομική μονάδα του MOF-1 παρουσιάζοντας το περιβάλλον ένταξης γύρω από το ιόν Co(II), b) Δομή του MOF-1.....	8
<i>Εικόνα 3:</i> Διαδικασία σύνθεσης του μέταλλο -οργανικού πολυμερούς ZIF-90-Gua.....	9
<i>Εικόνα 4:</i> Προτεινόμενος μηχανισμός για την ετερογενή αντίδραση κατάλυσης της μετεστεροποίησης	9
<i>Εικόνα 5 :</i> Φάσματα φωταύγειας του MOF Cu ₆ L ₆ .3(H ₂ O).(DMSO) (a-1), μετά από εμφύπτιση του σε διάλυμα τολουολίου για 6 ώρες (a-2)- και μετά την εμφύπτισή του σε υδατικό διάλυμα τολουολίου (0,5 % w/w) για 6 ώρες (a-3), και η σχετική ένταση φθορισμού των πορωδών υλικών που απορρόφησαν διάφορους οργανικούς διαλύτες d): MOF απαλλαγμένο από τους διαλύτες, t: τολουόλιο, n: νιτροβενζόλιο, a: ανιλίνη, o: ο-διμεθυλοβενζόλιο, p: p-διμεθυλοβενζόλιο και m: m-διμεθυλοβενζόλιο, αντίστοιχα) (b).....	11
<i>Εικόνα 6 :</i> Η ιστορία της ανάπτυξης της μετασυνθετικής τροποποίησης των MOFs τις τελευταίες δεκαετίες.....	12
<i>Εικόνα 7 :</i> Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων τύπων διαβρεξιμότητας όσον αφορά τις γωνίες επαφής με το νερό.....	16
<i>Εικόνα 8 :</i> Στρατηγικές σύνθεσης σύνθετων υδρόφοβων μέταλλο-οργανικών πολυμερών. a) Σύνθεση με χρήση κατάλληλου υποκαταστάτη, b) Μετασυνθετική τροποποίηση, c) Υδροφοβικότητα λόγω της εξωτερικής επιφάνειας των MOFs, d) Σύνθετα υδρόφοβα MOFs με την εισαγωγή πρόσθετων επικαλύψεων	17
<i>Εικόνα 9 :</i> Υποκαταστάτες με βάση καρβοξυλικά οξέα για την σύνθεση υδρόφοβων μέταλλο-οργανικών πολυμερών.....	20
<i>Εικόνα 10 :</i> Σύγκριση των XRPD των MOFs a) Banasorb-22 και (b) IRMOF-1) πριν (μαύρη καμπύλη) και μετά την έκθεση τους σε υδρατμούς (κόκκινη καμπύλη).....	21
<i>Εικόνα 11:</i> Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης νερού για τα MIL(Cr)-Zl και MIL(Cr)-101...22	22
<i>Εικόνα 12 :</i> Απεικόνιση των δύο προσεγγίσεων της δημιουργίας υδρόφοβων MOFs A) με τη διεύθυνση γραμμικών υποκαταστατών στο πλέγμα. B) Με την αντικατάσταση των γραμμικών υποκαταστατών από γωνιακούς υποκαταστάτες.....	22
<i>Εικόνα 13:</i> Σύνθεση και δομή του MOF BUT-66.....	23
<i>Εικόνα 14:</i> Πολυμερικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία poly-MOFs. Το 'x' αναπαριστά τον αριθμό των μέθυλο-ομάδων στο όνομα του πολυμερικού υποκαταστάτη.....	24
<i>Εικόνα 15 :</i> Γωνίες επαφής του νερού των υλικών CPM-300, CPM-301, RR-cam και MOF-5. Ενώ οι σταγόνες του νερού μπορούν να διατηρηθούν στην επιφάνεια των CPM-300 και CPM-301, τα σταγονίδια του νερού στο MOF-5 αμέσως μετά την επαφή το υλικό θα διαβραχεί σε λιγότερο από 10 δευτερόλεπτα. Ενώ για το RR-cam ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη διαβροχή του δείγματος είναι λιγότερο από 1 λεπτό.....	25
<i>Εικόνα 16 :</i> Υποκαταστάτες με βάση τις αζόλες που χρησιμοποιούνται για την απομόνωση υδρόφοβων MOFs.....	25

Εικόνα 17 : Υποκαταστάτες με δότες N και O που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση υδρόφοβων MOFs.....	26
Εικόνα 18 : Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής του υδρόφοβου UiO-66-NH ₂ -shr και πιθανόν εφαρμογών τους.....	28
Εικόνα 19: Γωνία επαφής του υδρόφοβου UiO-66-NH ₂ -shr.....	28
Εικόνα 20 : a) Απεικόνιση της ανταγωνιστικής προσρόφησης CO ₂ έναντι H ₂ O στην επιφάνεια του πολυναφθαλενίου. b) Πολυμερισμός του 1,2-δισαιθυλοβενζόλιο (DEB) σε MOF.....	29
Εικόνα 21 : Σύγκριση των γωνιών επαφής του MOF-5 και του υδρόφοβου σύνθετου υλικού PN@MOF-5	29
Εικόνα 22 : Απεικόνιση της επικάλυψης πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) στην επιφάνεια του MOF και βελτίωση του υδρόφοβου χαρακτήρα του υλικού.....	36
Εικόνα 23: Φωτογραφίες των a) MOF-5, d) MOF-5 τροποποιημένο με πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS), b) HKUST-1, e) τροποποιημένο HKUST-1 με PDMS , c) ZnBT και f) ZnBT τροποποιημένο PDMS μετά την τοποθέτηση σταγόνας νερού στα δείγματα. Οι γωνίες των υλικών d, e και f είναι 128°, 130° και 130°, αντίστοιχα.....	31
Εικόνα 24a : a) Απόδοση της αντίδρασης διαχωρισμού διαφορετικών οργανικών διαλυτών από το σύνθετο υλικό S-MIL-101(Cr). b) Επαναληψιμότητα των αντιδράσεων διαχωρισμού οργανικών διαλυτών από το νερό από το S-MIL-101(Cr).....	33
Εικόνα 24b: Ποιοτικός διαχωρισμός οργανικού διαλύτη από υδατικό διάλυμα.....	33
Εικόνα 25: Απεικόνιση της απορρόφησης ποικίλων οργανικών διαλυτών από MOFs και S-MOFs.....	34
Εικόνα 26: Φωτογραφίες από A) σταγονιδίων νερού (βαμμένο με ροδαμίνη πάνω στο σφουγγάρι μελαμίνης πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την τροποποίηση του με το ZIF-8 και η αντίστοιχη γωνία επαφής τους, B) Σφουγγάρι μελαμίνης και τροποποιημένο σφουγγάρι με ZIF-8 μετά την τοποθέτησή τους σε νερό, C) διαδικασία καθαρισμού και ανάκτησης χλωροφορμίου με τη χρήση του τροποποιημένου σφουγγαριού με ZIF-8: i) χλωροφόρμιο (βαμμένο με το Κόκκινο του Νείλου) στον πυθμένα του νερού, ii) άμεση απορρόφηση του χλωροφορμίου μόλις έρθει σε επαφή με το τροποποιημένο σπόγγο, (iii) το καθαρισμένο νερό και το χλωροφόρμιο που περιέχει το τροποποιημένο σφουγγάρι με το MOF, (iv) το ανακτημένο χλωροφόρμιο, το νερό και το τροποποιημένο σφουγγάρι με το ZIF-8 μετά από απομάκρυνση του οργανικού διαλύτη v) το ανακυκλωμένο σφουγγάρι μελαμίνης με το ZIF-8 μετά από την έκπλυση του με μεθανόλη και ξήρανση σε φούρνο.....	35
Εικόνα 27: Απεικόνιση της απορρόφησης οργανικών διαλυτών από υδρόφοβα φθορίζοντα MOFs.....	37
Εικόνα 28: a) Δομή του MAF-6 και GC χρωματογραφήματα για τον διαχωρισμό b) γραμμικών αλκανίων, c) εξανίου και των διακλαδισμένων ισομερών του, d) ισομερή ξυλλόλιου, e) στυρένιο και αιθυλοβενζόλιο, f) βενζόλιο, κυκλοεξάνιο και κυκλοεξάνιο.....	38
Εικόνα 29: Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης CO ₂ για τα μέταλλο-οργανικά πολυμερή Ni-MOF-74 και Py-Ni-MOF-74.....	39

Εικόνα 30: Επί τις εκατό απόδοση των καταλυτικών αντιδράσεων των υδρόφοβων PCN-222(Fe)-F ₃ , PCN-222(Fe)-F ₅ , και PCN-222(Fe)-F ₇ και του υδρόφιλου PCN-222(Fe).....	40
Εικόνα 31: α) Οι λειτουργίες του MOF ZIF-8: δημιουργώντας γύρω από τον καταλύτη Pt ελλειμματική περιοχή ηλεκτρονίων μέσω i) επαγωγής και ii) αποδυνάμωσης των αλληλεπιδράσεων του μετάλλου και του H και επίσης διευκόλυνση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου και N ₂ β) την αντίστοιχη αποτελεσματική φαρανταϊκή απόδοση και τον ρυθμό σχηματισμού αμμωνίας για κάθε σύστημα γ) και δ) βολταμπερογραφήματα μεθανόλης(πράσινο), αιθανόλης (πράσινο), προπανόλης (μπλε), ίσο-προπανόλης (γαλάζιο), βουτανόλη (μωβ) για το ZIF-8.....	41
Εικόνα 32: α) Απεικόνιση των 2D-AFM των σωματιδίων του NMOF-1 ως επικάλυψη στην γυάλινη επιφάνεια, β) ανάλογη εικόνα 3D-AFM, γ)απεικόνιση 3D-AFM τριών μικροσφαιριδίων του NMOF-1 και δ) αντίστοιχη εικόνα μεγαλύτερης ανάλυσης, η οποία απεικονίζεται η τραχύτητα των σωματιδίων.....	43
Εικόνα 33: α) Σχηματισμός υγρής μπίλιας από την κύλιση σκόνης NH ₂ -UiO-66(Zr) σε νερό. β) Μαγνητικό υγρό μάρμαρο από διάλυμα Fe ₃ O ₄ και σκόνης NH ₂ -UiO-66(Zr). γ) Ανύψωση του σφαιριδίου του υλικού με λαβίδα. δ) Απεικόνιση του υλικού πάνω σε χαρτί . ε) Επίπλευση του υλικού στην επιφάνεια του νερού.....	44
Εικόνα 34: Εικόνες FE-SEM για τα MOFs UiO-66(αριστερά) και UiO-66-OLEATE(δεξιά).....	73
Εικόνα 35: Εικόνες FE-SEM για τα MOFs ZIF-8 (αριστερά) και ZIF-8OLEATE (δεξιά).....	73
Εικόνα 36 : Απεικόνιση των γωνιών επαφής των UiO-66-OLEATE-COTTON, UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ , UiO-66-OLEATE.....	78
Εικόνα 37: Απεικόνιση των γωνιών επαφής των UiO-66-LINOLEATE, UiO-66LINOLEATE-Fe ₃ O ₄ , UiO-66-LINOLEATE-COTTON.....	78
Εικόνα 38: Απεικόνιση των γωνιών επαφής των ZIF-8-OLEATE-COTTON, ZIF-8-OLEATE-Fe ₃ O ₄ , ZIF-8-OLEATE.....	78
Εικόνα 39: Απεικόνιση των γωνιών επαφής των ZIF-8-LINOLEATE, ZIF-8-LINOLEATE-Fe ₃ O ₄ , ZIF-8-LINOLEATE-COTTON.....	78
Εικόνα 40: Χημικές δομές των αντηλιακών που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα ρόφησης.....	90

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<i>Σχήμα 1:</i> Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων τολουολίου.....	55
<i>Σχήμα 2 :</i> Καμπύλη αναφοράς για το τολουόλιο σε μεθανολικά διαλύματα.....	56
<i>Σχήμα 3:</i> Φάσματα υπερύθρου για UiO-66, UiO-66-OLEATE, Sodium-Oleate.....	59
<i>Σχήμα 4:</i> Φάσματα υπερύθρου για UiO-66, UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ , Sodium-Oleate, και UiO-66-OLEATE-COTTON.....	60
<i>Σχήμα 5:</i> Φάσματα υπερύθρου για τα UiO-66, UiO-66-Linoleate-Fe ₃ O ₄ , Sodium-Linoleate, UiO-66-Linoleate.....	61
<i>Σχήμα 6:</i> Φάσματα υπερύθρου για UiO-66, Sodium-Linoleate, και UiO-66-Linoleate-COTTON.....	61
<i>Σχήμα 7:</i> Φάσματα υπερύθρου για ZIF-8, ZIF-8-OLEATE, ZIF-8-OLEATE-Fe ₃ O ₄ , Sodium-Oleate, και ZIF-8-OLEATE-COTTON.....	62
<i>Σχήμα 8:</i> Φάσματα υπερύθρου για ZIF-8, ZIF-8-Linoleate, ZIF-8- Linoleate -Fe ₃ O ₄ , Sodium-Linoleate, και ZIF-8- Linoleate -COTTON.....	63
<i>Σχήμα 9:</i> Διάγραμμα Le Bail του UiO-66. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....	64
<i>Σχήμα 10:</i> Διάγραμμα Le Bail του UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ . Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....	65
<i>Σχήμα 11:</i> Διάγραμμα Le Bail του UiO-66-OLEATE. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....	65
<i>Σχήμα 12:</i> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη των UiO-66-LINOLEATE UiO-66-LINOLEATE-Fe ₃ O ₄ και του αρχικού UiO-66.....	66
<i>Σχήμα 13:</i> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υλικών UiO-66-OLEATE-COTTON, UiO-66-LINOLEATE-COTTON και UiO-66.....	67
<i>Σχήμα 14:</i> Διάγραμμα Le Bail του ZIF-8. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.	68
<i>Σχήμα 15:</i> Διάγραμμα Le Bail του ZIF-8-OLEATE. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....	69
<i>Σχήμα 16:</i> Διάγραμμα Le Bail του ZIF-8-OLEATE-Fe ₃ O ₄ . Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....	69

Σχήμα 17 : Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη του ZIF-8-LINOLEATE, ZIF-8-LINOLEATE -Fe ₃ O ₄ και ZIF-8.....	70
Σχήμα 18: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στο υλικό ZIF-8-OLEATE-COTTON, ZIF-8-LINOLEATE-COTTON, ZIF-8.....	71
Σχήμα 19: Ισόθερμη προσρόφησης-εκ ρόφησης αζώτου στους 77 K για τα ZIF-8, ZIF-8-OLEATE-ZIF-8-OLEATE-Fe ₃ O ₄	72
Σχήμα 20: Ανάλυση δεδομένων EDS για τα υλικά UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	74
Σχήμα 21: Ανάλυση δεδομένων EDS για τα υλικά ZIF-8, ZIF-8-OLEATE και ZIF-8-OLEATE-Fe ₃ O ₄	75
Σχήμα 22: Γωνίες επαφής UiO-66-OLEATE με διαλύματα διαφορετικών τιμών pH.....	80
Σχήμα 23: Γωνίες επαφής UiO-OLEATE με διαφορετικά είδη νερού.....	81
Σχήμα 24 : Γωνίες επαφής UiO-66-OLEATE -Fe ₃ O ₄ με υδατικά διαλύματα διαφορετικών τιμών pH	82
Σχήμα 25: Γωνίες επαφής UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ με διαφορετικά είδη νερού.....	82
Σχήμα 26: Γωνίες επαφής UiO-66-OLEATE -COTTON με υδατικά διαλύματα διαφορετικών τιμών pH.....	83
Σχήμα 27: Γωνίες επαφής UiO-66-OLEATE-COTTON με διαφορετικά είδη νερού.....	84
Σχήμα 28: Γωνίες επαφής ZIF-8-OLEATE με υδατικά διαλύματα διαφορετικών τιμών pH.....	85
Σχήμα 29 : Γωνίες επαφής ZIF-8-OLEATE με διαφορετικά είδη νερού.....	85
Σχήμα 30: Γωνία επαφής ZIF-8-OLEATE-Fe ₃ O ₄ σε διαφορετικές τιμές pH.....	86
Σχήμα 31: Γωνία επαφής ZIF-8-OLEATE-Fe ₃ O ₄ με διαφορετικά είδη νερού.....	87
Σχήμα 32: Γωνία επαφής ZIF-8-OLEATE-COTTON σε διαφορετικές τιμές pH.....	88
Σχήμα 33 : Γωνία επαφής ZIF-8-OLEATE-COTTON με διαφορετικά είδη νερού.....	89
Σχήμα 34: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης Βενζοφαινόνης-3 που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ με την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης HoMckay.....	92
Σχήμα 35: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της Βενζοφαινόνης-3 που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	94
Σχήμα 36: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης της IMC που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ με την εξίσωση 1 ^{ης} τάξης.....	96
Σχήμα 37: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της IMC που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	97
Σχήμα 38: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενο) Καμφοράς (4- MBC) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ με την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης HoMckay.	99

Σχήμα 39: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της 4- MBC που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	100
Σχήμα 40: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης του οκτοκρυλενίου (OCR) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ με την εξίσωση ψευδόμενου δεύτερης τάξης HoMckay.....	102
Σχήμα 41: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης του Οκτοκρυλενίου (OCR) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	103
Σχήμα 42: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκιναμωμικού (EMC) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ με την εξίσωση πρώτης τάξεως Lagergen.....	105
Σχήμα 43: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκιναμωμικού (EMC) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	106
Σχήμα 44: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης της Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄ με την εξίσωση πρώτης τάξεως Lagergen.....	107
Σχήμα 45: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	109
Σχήμα 46 : Αποτελέσματα ρόφησης τολουολίου για τα UiO-66-OLEATE-COTTON και UiO-66-COTTON.....	110
Σχήμα 47 : mg toluol/ g MOF σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας για τα υλικά UiO-66-COTTON και UiO-66-OLEATE-COTTON.....	111
Σχήμα 48: Αριθμός επαναλήψεων χρήσης του υδρόφοβου UiO-66-OLEATE-COTTON.....	111
Σχήμα 49 : Ανταγωνιστική ρόφηση τολουολίου παρουσία νερού για τα UiO-66-OLEATE-COTTON και UiO-66-COTTON.....	112
Σχήμα 50 : Αποτελέσματα ρόφησης τολουολίου για τα ZIF-8-OLEATE-COTTON και ZIF-8-COTTON.....	113
Σχήμα 51 : mg toluol/ g MOF σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας για τα ZIF-8-OLEATE-COTTON και ZIF-8-COTTON.....	113
Σχήμα 52 : Ανταγωνιστική ρόφηση τολουολίου παρουσία νερού για τα ZIF-8-OLEATE-COTTON και ZIF-8-COTTON.....	114

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας 1: Δείκτες υδροφοβικότητας ορισμένων προσροφητικών ουσιών που λαμβάνονται από την ταυτόχρονη προσρόφηση νερού και τολουολίου.....</i>	<i>14</i>
<i>Πίνακας 2: Δεδομένα γωνιών επαφής τροποποιημένων MOFs.....</i>	<i>77</i>
<i>Πίνακας 3: Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (Ho- Mckay ψευδό-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης Βενζοφαινόνης-3 για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.....</i>	<i>91</i>
<i>Πίνακας 4: Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergen) των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 4-Ισοαμυλ-Μεθοξικινναμικού (IMC) για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.....</i>	<i>95</i>
<i>Πίνακας 5: Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (ψευδό-2ης τάξεως HoMckay) των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενο) Καμφοράς (4- MBC) για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.....</i>	<i>98</i>
<i>Πίνακας 6: Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergen) των κινητικών δεδομένων ρόφησης του Οκτοκρυλενίου (OCR) για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.....</i>	<i>101</i>
<i>Πίνακας 7 : Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergen) των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξικινναμικού (EMC) για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.....</i>	<i>104</i>
<i>Πίνακας 8 : Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergen) των κινητικών δεδομένων ρόφησης της Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.....</i>	<i>107</i>

II. Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή Εμμανουήλ Μάνο, για την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπο μου σχετικά με την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας, αλλά και για την πολύτιμη βοήθειά του στη επίβλεψη, την επιστημονική καθοδήγηση, το αμέριστο ενδιαφέρον του και πάνω από όλα την άριστη συνεργασία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τους Καθηγητές Δημοσθένη Γκίωκα και Ιωάννη Πλακατούρα, οι οποίοι δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην αξιολόγηση της εργασίας μου.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να απευθύνω στον Καθηγητή Γεράσιμο Αρματά και τον κ. Ευάγγελο Ανδρέου του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης για τις μετρήσεις πορωσιμετρίας, θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM-EDS), όπως και τον κύριο Γκίωκα καθώς και τα μέλη του εργαστηρίου του Δρ. Χαρίκλεια Τσάζιου και την υποψήφια διδάκτορα Βασιλική Γκούμα για τις μετρήσεις υγρής χρωματογραφίας για την ρόφηση των αντηλιακών ενώσεων.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο, Βασιλική Καραγιάννη, Ελένη Μακρή για την εξαιρετική συνεργασία και την καλή επικοινωνία. Θερμές ευχαριστίες ωστόσο, θα ήθελα να απευθύνω στη Δρ. Αναστασία Πουρνάρα και τον υποψήφια διδάκτορα Ευαγγέλου Δημήτρη, για την πολύτιμη βοήθεια τους και την καθοδήγηση.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου, στη στήριξη της οποίας οφείλω και τη διαδρομή των σπουδών μου μέχρι και σήμερα.

III. Περίληψη

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από την ανθρώπινη δραστηριότητα και την ανάπτυξη της βιομηχανίας, αποτελεί ένα μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα. Αυτό καθορίζει την ποιότητα ζωής και της υγείας ενός μεγάλου μέρους του παγκόσμιου πληθυσμού. Καθίσταται, λοιπόν ζήτημα ύψιστης σημασίας η επίλυση του συγκεκριμένου θέματος, ώστε να αποφευχθούν οι δυσμενείς συνέπειες που προβλέπονται από την επιστημονική κοινότητα για το μέλλον. Ανάμεσα στα προβλήματα ρύπανσης, σημαντικό ζήτημα αποτελεί η ρύπανση των υδάτων από οργανικές λιπόφιλες ενώσεις (όπως οι αντηλιακές ενώσεις), που καταλήγουν μέσω της ανθρώπινης δραστηριότητας στα υδάτινα οικοσυστήματα. Σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης αποτελεί η απελευθέρωση αέριων ρυπαντών όπως αρωματικές ενώσεις οι οποίες είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία. Για τον λόγο αυτό καθίσταται αναγκαία η αποτελεσματική απομάκρυνση τους, με τον βέλτιστο τρόπο. Μία εξελισσόμενη τάξη υβριδικών υλικών, τα μέταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs), αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αντιμετώπιση του διογκούμενου αυτού ζητήματος, συνδυάζοντας ιδιότητες ρόφησης και ανίχνευσης.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός υδρόφοβων μέταλλο οργανικών πολυμερών τύπου UiO-66 και ZIF-8. Τα αρχικά MOFs τροποποιήθηκαν μετασυνθετικά με οργανικούς αλειφατικούς υποκατάστατες Sodium Oleate και Sodium Linoleate, ώστε να αποκτήσουν υδρόφοβο χαρακτήρα. Ο υδρόφοβος χαρακτήρας των υλικών προσδιορίστηκε με την βοήθεια της γωνία επαφής των υλικών με το νερό, για τα υλικά που συντέθηκαν η γωνία επαφής προσδιορίστηκε άνω των 150° . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα υλικά που συντέθηκαν να χαρακτηριστούν ως υπέρ- υδρόφοβα, ενώ ταυτόχρονα διατηρούν και τις προηγούμενες ιδιότητες των αρχικών υλικών. Επιπρόσθετα έγινε εφικτή και η αύξηση της μηχανικής αντοχής των μέταλλο- οργανικών πολυμερών με την εναπόθεσή των αρχικών υλικών ZIF-8 και UiO-66 σε υφασμάτινα υποστρώματα τα οποία τροποποιήθηκαν μετασυνθετικά ώστε να αποκτήσουν υδρόφοβο χαρακτήρα.

Τα υδρόφοβα υλικά που συντέθηκαν ελέγχθηκαν ως προς την ικανότητα τους να διατηρούν τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους σε διαφορετικές συνθήκες pH και σε διαφορετικά υδάτινα περιβάλλοντα. Επιπλέον μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα τους να χρησιμοποιηθούν ως ροφητές λιπόφιλων ρύπων (αντηλιακές ενώσεις) από το νερό καθώς και ως ροφητές οργανικών ενώσεων (τολουόλιο) σε αέρια κατάσταση.

IV. Abstract

Environmental pollution from human activity and industrial development is a major environmental issue. It determines the quality of life and health of a large part of the world's population. It therefore becomes a matter of the utmost importance to resolve this issue in order to avoid the adverse consequences predicted by the scientific community for the future. Among the pollution problems, an important issue is the pollution of water by organic lipophilic compounds (such as sunscreen compounds), which end up in aquatic ecosystems through human activity. An important pollution problem is the release of gaseous pollutants such as aromatic compounds which are particularly harmful to human health. It is therefore necessary to remove them effectively and in an optimal way. An evolving class of hybrid materials, metal-organic lattices (MOFs), represent a promising approach to address this burgeoning issue by combining sorption and sensing properties.

In this master's thesis, the synthesis and characterization of hydrophobic metal organic polymers of UiO-66 and ZIF-8 type is described. The original MOFs were post-synthetically modified with organic aliphatic substituents Sodium Oleate and Sodium Linoleate to obtain hydrophobic character. The hydrophobic character of the materials was determined by means of the contact angle of the materials with water, for the synthesized materials the contact angle was determined to be above 150° . This results in the synthesized materials being classified as hyper-hydrophobic, while retaining the previous properties of the original materials. In addition, it was also possible to increase the mechanical strength of the metal-organic polymers by depositing the original materials ZIF-8 and UiO-66 on textile substrates which were post-synthetically modified to become hydrophobic.

The hydrophobic materials synthesized were evaluated for their ability to retain their hydrophobicity at different pH conditions and in different aquatic environments. In addition, they were studied for their ability to be used as sorbents of lipophilic pollutants (sunscreen compounds) from water and as sorbents of organic compounds (toluene) in the gaseous state.

1 . ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.Εισαγωγή

1.1. Στόχοι της παρούσας διατριβής

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από την ανθρώπινη δραστηριότητα και την ανάπτυξη της βιομηχανίας, αποτελεί ένα μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα. Αυτό καθορίζει την ποιότητα ζωής και της υγείας ενός μεγάλου μέρους του παγκόσμιου πληθυσμού. Καθίσταται, λοιπόν ζήτημα ύψιστης σημασίας η επίλυση του συγκεκριμένου θέματος, ώστε να αποφευχθούν οι δυσμενείς συνέπειες που προβλέπονται από την επιστημονική κοινότητα για το μέλλον. Ανάμεσα στα προβλήματα ρύπανσης, σημαντικό ζήτημα αποτελεί η ρύπανση των υδάτων από οργανικές λιπόφιλες ενώσεις, που καταλήγουν μέσω της ανθρώπινης δραστηριότητας στα υδάτινα οικοσυστήματα. Επιπρόσθετα σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης αποτελεί η απελευθέρωση αέριων ρυπαντών όπως αρωματικές ενώσεις οι οποίες είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία. Για τον λόγο αυτό καθίσταται αναγκαία η αποτελεσματική απομάκρυνση τους, με τον βέλτιστο τρόπο.

Μία πληθώρα ροφητικών υλικών με κατάλληλες ιδιότητες έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια για τους παραπάνω λόγους. Μεταλλοργανικά πλέγματα (Metal Organic Frameworks, MOFs) με υδρόφοβες ιδιότητες, έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, με τα υλικά αυτά να διαθέτουν χαρακτηριστικά που τα καθιστούν ικανούς ροφητές για οργανικές ενώσεις. Οι ιδιότητες των υλικών αυτών μπορούν να ενισχυθούν ώστε να αξιοποιηθούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές με δύο τρόπους : α) της στοχευμένης σύνθεσης πλεγμάτων με καθορισμένες ιδιότητες και β) της μετασυνθετικής τροποποίησης των υλικών, ώστε να ενσωματωθούν σε αυτά λειτουργικές ομάδες που θα προσδώσουν νέες ιδιότητες. Τα MOFs διαθέτουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως οι αποδοτικές και φιλικές προς το περιβάλλον συνθετικές πορείες, καθώς και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης τους.

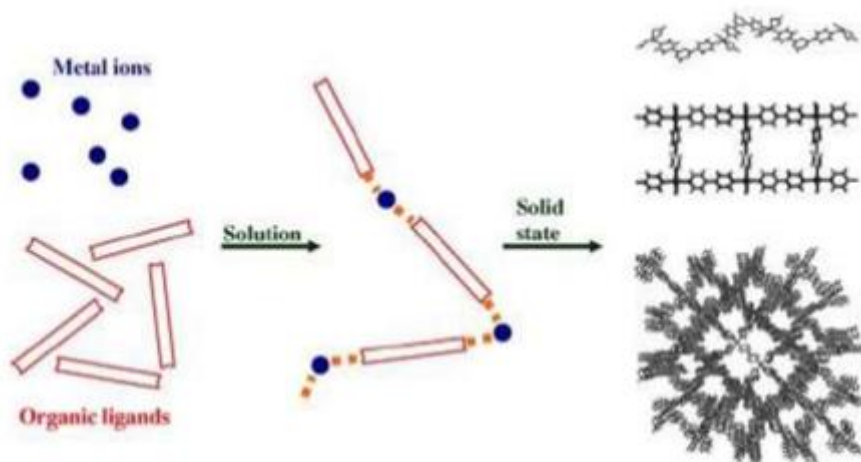
Αν και έχει αναφερθεί σημαντικός αριθμός υδρόφοβων MOFs στην βιβλιογραφία, οι μέθοδοι σύνθεσης τους συνήθως περιλαμβάνουν χρήση τοξικών ή και υψηλού κόστους αντιδραστηρίων, οργανικών διαλυτών, ειδικών συνθηκών κλπ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι ελκυστική η σύνθεση τους και κατά συνέπεια η χρήση τους σε πραγματικές εφαρμογές. Επιπλέον πολύ περιορισμένες είναι οι μελέτες των γνωστών υδρόφοβων υλικών για απομάκρυνση υδρόφοβων οργανικών μορίων διαλυμένων στο νερό (οι μελέτες για υδρόφοβα υλικά αφορούν κυρίως μελέτες απομάκρυνσης επιφανειακού πετρελαίου), καθώς και οι μελέτες απομάκρυνσης υδρόφοβων ενώσεων στην αέρια φάση. Επίσης λιγοστές είναι οι μελέτες ακινητοποίησης των υλικών αυτών σε σταθερά υποστρώματα.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έλαβε χώρα η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός τροποποιημένων υπερυδρόφοβων αναλόγων των MOFs UiO-66 ($Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$, BDC=τερεφθαλικό ανιόν) και ZIF-8 ($Zn(2-mIm)_2$, 2-mIm=2-μεθυλ-ιμιδαζόλιο). Η τροποποίηση των υλικών πραγματοποιήθηκε σε ένα στάδιο με την χρήση υδατικών διαλυμάτων των ευρέως διαθέσιμων και μη τοξικών αλάτων λινολεϊκού και ολεϊκού νατρίου, με την διαδικασία τροποποίησης να διαρκεί < 2 h. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε ακινητοποίηση των υλικών σε ύφασμα με σκοπό την πιο εύκολη εφαρμογή τους σε διαδικασίες περιβαλλοντικής αποκατάστασης, ενώ απομονωθήκαν και μαγνητικά σύνθετα των υπερυδρόφοβων υλικών που εύκολα ανακτώνται με τη χρήση εξωτερικού μαγνήτη. Τέλος πραγματοποιήθηκαν μελέτες απομάκρυνσης οργανικών αντηλιακών ενώσεων από υδατικά διαλύματα, καθώς και τολουολίου σε αέρια φάση.

Με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των επιμέρους στόχων της συγκεκριμένης διατριβής, στην εισαγωγή που ακολουθεί, θα γίνει καταρχήν αναφορά στις ιδιότητες και τα δομικά χαρακτηριστικά των MOFs. Ακόλουθα θα γίνει συζήτηση για τις ιδιότητες των υδρόφοβων υλικών, τις πιθανές εφαρμογές τους αλλά και αναφορά στους τρόπους με τους οποίους μπορεί να προσδιοριστεί η υδροφοβικότητα των υλικών. Τέλος γίνεται αναφορά στις μεθόδους με τις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί η υδρόφοβη τροποποίηση των MOFs.

1.2. Εισαγωγή στα Μεταλλοργανικά πλέγματα

Τα πολυμερή ένταξης (coordination polymers, CP) αποτελούν ανόργανα-οργανικά υβριδικά υλικά τα οποία βασίζονται σε μεταλλοϊόντα ή πολυμεταλλικές πλειάδες και πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες που ενώνονται στον χώρο και σχηματίζουν μονο-, δις- και τρισδιάστατες δομές (1D, 2D, 3D αντίστοιχα) μέσω ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη και υπερμοριακών συνδέσεων(π.χ δεσμοί υδρογόνου),¹ Εικόνα 1. Μία ειδική κατηγορία των πολυμερών ένταξης αποτελούν τα μεταλλοργανικά πλέγματα MOFs (Metal Organic Frameworks), τα οποία περιλαμβάνουν δισδιάστατα και τρισδιάστατα πολυμερή και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση την δομή, την τοπολογία, την σύσταση και τις ιδιότητες τους. Ένα στερεό για να θεωρηθεί ότι ανήκει στην κατηγορία των MOFs είναι αναγκαίο να ικανοποιεί ορισμένες προϋποθέσεις: συμπαγή δομή, συνδετικές μονάδες που μπορούν να τροποποιηθούν με οργανική σύνθεση και καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή^{2,3}.



Εικόνα 1: *Σύνθεση μεταλλοργανικών πολυμερών.*

Τα MOFs περιλαμβάνουν ενώσεις με διαφορετικές δομικές τοπολογίες, κάτι που επηρεάζει το μέγεθος των πόρων και το σχήμα του υλικού, διαφορετικοί υποκαταστάτες (πολυκαρβοξυλικοί, πολύιμιδαζολικοί κλπ.) και διαφορετικά μεταλλικά ιόντα μπορούν να προσδώσουν στα υλικά διαφορετικές ιδιότητες όπως μαγνητικές, οπτικές, ικανότητα προσρόφησης αερίων κλπ. Στα MOFs ο διαλύτης πλέγματος εμφανίζει ασθενείς αλληλεπιδράσεις με τον σκελετό, οπότε μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να διατηρούνται οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων και καθίσταται εφικτή η δημιουργία προσβάσιμων πόρων. Επιπλέον η ύπαρξη τόσο οργανικών όσο και ανόργανων θέσεων στις δομές των ενώσεων δίνει την δυνατότητα για περαιτέρω τροποποίηση των υλικών που μπορούν να συντεθούν ώστε να ληφθούν υλικά με ιδιαίτερες ιδιότητες που θα μπορούν να αξιοποιηθούν σε ποικίλο εύρος εφαρμογών. Ακόμη η παρουσία οργανικού και ανόργανου μέρους στην δομή των υλικών αφήνει υδρόφιλα και υδρόφοβα μέρη τα οποία συνυπάρχουν μέσα στον πόρο και επηρεάζουν τις ιδιότητες του εκάστοτε υλικού. Όπως γίνεται η αντιληπτό η πληθώρα των δυνατοτήτων που υπάρχουν όσον αναφορά την βελτίωση των ιδιοτήτων των MOFs έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη υλικών με ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

Το 1995 η ομάδα του καθηγητή Yaghi, ο οποίος θεωρείται πρωτοπόρος στον τομέα των MOFs, μελέτησε ένα μικροπορώδες MOF κοβαλτίου με υποκαταστάτη 1,3,5-βενζολο-καρβοξυλικό άλας (BTC). Το 1999 η ίδια ομάδα πρότεινε την σύνθεση του MOF-5⁴, ένα MOF Zn με υποκαταστάτη το 1,4-βενζοκαρβοξυλικό οξύ (BDC). Παρουσίασε εξαιρετικά υψηλή επιφάνεια Langmuir 2900 m²g⁻¹. Τα τελευταία χρόνια, λόγω των εξαιρετικά υψηλών ειδικών επιφανειών και του όγκου των πόρων, των μεγάλου μεγέθους πόρων και της εύκολης χημικής σύνθεσης, τα MOF έχουν μελετηθεί για

διάφορες εφαρμογές, όπως, για παράδειγμα, αποθήκευση και διαχωρισμός αερίου, χημικό διαχωρισμό, κατάλυση, ανίχνευση κλπ.

1.3. Μέθοδοι Σύνθεσης MOFs

Η απομόνωση των MOFs επιτυγχάνεται είτε με αντιδράσεις σε θερμοκρασία δωματίου είτε με διαλυτοθερμικές αντιδράσεις (σύνθεση σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση). Ωστόσο στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και άλλες συνθετικές μέθοδοι, όπως η μέθοδος διάχυσης, η υποβοηθούμενη από μικροκύματα και η ηλεκτροχημική όπου κύριος στόχος αυτών των εναλλακτικών μεθόδων είναι η μείωση του χρόνου που απαιτείται για την απομόνωση των MOFs συγκριτικά με τη διαλυτοθερμική μέθοδο. Συγκεκριμένα η σύνθεση των MOFs πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων αλάτων μεταλλοϊόντων ή προσχηματισμένων μεταλλικών πλειάδων παρουσία διάφορων πολυτοπικών υποκαταστατών. Στο αντιδρών μίγμα μπορεί επίσης, να περιέχει μία βάση για τη διευκόλυνση της αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη, ένας δεύτερος υποκαταστάτης (π.χ. καρβοξυλικό) και επίσης, διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα (ανιόντα ή κατιόντα). Οι διαλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι νερό, αλκοόλες, διακυκλο-φορμαμίδια, κλπ. 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^{5,6,7}.

1.4. Δομικά Χαρακτηριστικά των MOFs

Τα MOFs αποτελούνται είτε από μεταλλοϊόντα είτε από δευτεροταγής δομικές μονάδες (secondary building units - SBUs), οι οποίες ενώνονται μέσω πολυτοπικών υποκαταστατών, σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο τις πρωτοταγείς δομικές μονάδες (primary building units), οι οποίες μπορούν να συνδεθούν στο χώρο με τους οργανικούς υποκαταστάτες μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Με αυτόν τον τρόπο είναι εφικτή η δημιουργία δισ- και τρισδιάστατων μέταλλο οργανικών πλεγμάτων. Είναι εφικτό να συντεθούν MOFs με καθορισμένες διαστάσεις και μέγεθος πόρου, με την κατάλληλη επιλογή μεταλλικού ιόντος και οργανικού υποκαταστάτη. Η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού ιόντος καθορίζει τον αριθμό των υποκαταστατών που μπορούν να ενταχθούν στο μεταλλοϊόν. Χαρακτηριστικά των MOFs όπως είναι το μέγεθος των πόρων καθορίζονται από τους οργανικούς υποκαταστάτες που επιλέγονται. Τα MOFs υπάγονται στην κατηγορία των πορώδων υλικών. Τα πορώδη υλικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: Τα μικροπορώδη υλικά με διάμετρο πόρων μικρότερο των 2 nm,

τα μεσοπορώδη υλικά με διάμετρο πόρων μεταξύ 2 και 50 nm και τα μακροπορώδη υλικά με διάμετρο πόρων μεγαλύτερο των 50 nm.

Υποκαταστάτες, όπως τα καρβοξυλικά οξέα επιτρέπουν τον σχηματισμό συμπαγών δομών λόγω της ικανότητας τους να γεφυρώνουν τα μεταλλικά ιόντα είτε να δρουν ως χηλικοί υποκαταστάτες οδηγώντας σε πολυμεταλλικές πλειάδες. Οι πλειάδες αυτές ονομάζονται δευτεροταγείς δομικές μονάδες (SBUs) και συνδέονται μέσω των πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών και σχηματίζουν εκτεταμένα πορώδη δίκτυα. Τα SBUs είναι αρκετά συμπαγή καθώς τα μεταλλικά ιόντα είναι ακινητοποιημένα στις θέσεις τους από τους υποκαταστάτες. Τα πλεονεκτήματα των MOFs που βασίζονται σε πολυμεταλλικές πλειάδες είναι η υψηλή δομική σταθερότητα που επιτρέπει την σχετικά εύκολη απελευθέρωση των πόρων αυτών των ενώσεων χωρίς να καταστρέφεται η δομή τους⁴.

1.5. Ιδιότητες και Εφαρμογές των MOFs

Τα MOFs λόγω των δομικών χαρακτηριστικών τους καθώς και των ιδιαίτερων φυσικών ιδιοτήτων τους μπορούν να έχουν ενδιαφέρον για πλήθος εφαρμογών. Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, αποθήκευση αερίων, κατάλυση, σαν χημικοί αισθητήρες, ενώ συχνά παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες. Τα MOFs, ως πορώδη υλικά, χρησιμοποιούνται και σε κλασσικές εφαρμογές όπως είναι η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων και υδρογονανθράκων. Οι ιδιότητες τους, δηλαδή η μεγάλη επιφάνεια και η χαμηλή πυκνότητα κάνει τα υλικά αυτά να ξεχωρίζουν από άλλα πορώδη υλικά⁸.

1.5.1. MOFs για την αποθήκευση αερίων (H_2 , CO_2 , CH_4) και τον αποθήκευση και τον διαχωρισμό αερίων.

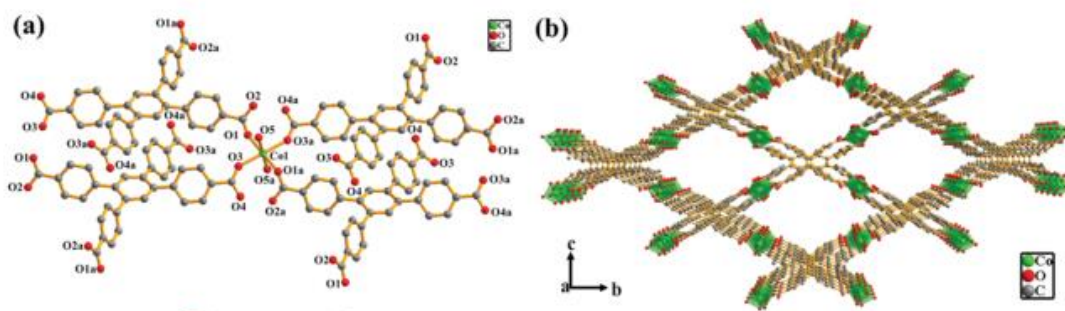
Η εξάντληση των αποθεμάτων των υγρών καυσίμων καθώς και η ρύπανση του περιβάλλοντος από τις καύσεις τους έχει δημιουργήσει την ανάγκη εξεύρεσης περισσότερο φιλικών προς το περιβάλλον πηγών ενέργειας. Ένα από τα πιο σημαντικά ζητήματα που έχει να αντιμετωπίσει η επιστημονική κοινότητα, είναι η ασφαλή αποθήκευση υδρογόνου με σκοπό την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών δεδομένου ότι θεωρείτε το καύσιμο του μέλλοντος. Το υδρογόνο ως καύσιμο παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς μπορεί να παρασκευαστεί εύκολα και η καύση του είναι περισσότερη φιλική προς το περιβάλλον καθώς το προϊόν καύσης του είναι το νερό. Οι συμβατικές μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου έως σήμερα όπως η συμπίεση και η κρυογονική αποθήκευση δεν μπορούν να ανταποκριθούν τόσο στις τρέχουσες όσο και στις μελλοντικές ανάγκες. Η ανάπτυξη νέων προηγμένων

υλικών αποτελεί το κλειδί για την ανάπτυξη κυψελίδων καύσιμου υδρογόνου. Για την αποθήκευση υδρογόνου έχουν γίνει προσπάθειες σε διάφορα υλικά στα οποία η αποθήκευση γίνεται μέσω χημικών δεσμών όπως στα μεταλλικά υδρίδια (πχ LaNi_5H_6 , AlH_4 , Li_2NH), σε ενώσεις οι οποίες περιέχουν υδρογόνο(πχ. NaBH_4 , υδρογονάνθρακες), καθώς και με πορώδη υλικά στα οποία η αποθήκευση γίνεται με φυσικό τρόπο μέσω προσρόφησης. Ο περιορισμός σε αυτές τις μεθόδους αποθήκευσης είναι ότι η υψηλή πυκνότητα, η οποία οδηγεί σε χαμηλή κατά βάρος αποθήκευση υδρογόνου, δεν τα καθιστά ελκυστικά για βιομηχανική χρήση. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζουν τα MOFs συγκριτικά με τον παραπάνω περιορισμό είναι ότι έχουν χαμηλή πυκνότητα, μικρότερη από 1g/cm^3 , και πραγματοποιείται φυσική προσρόφηση και κατ' επέκτασιν μπορεί να γίνει και εύκολα η απελευθέρωση του. Βασικές ιδιότητες των MOFs που είναι το πορώδες και η υψηλή ειδική επιφάνεια καθιστούν τα υλικά αυτά καλές επιλογές για την αποθήκευση H_2 . Η αλληλεπίδραση μεταξύ των MOFs και των μορίων του υδρογόνου οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, σε χαμηλές πιέσεις το H_2 επιδρά με τα μεταλλοϊόντα, ενώ με αύξηση της πίεσης το H_2 προσροφάται στους αρωματικούς δακτυλίους των οργανικών υποκαταστατών. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα MOF για την αποθήκευση υδρογόνου είναι το NU-100, $([\text{Cu}_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ όπου $\text{L}=1,3,5\text{-tris}[(1,3\text{-carboxylic acid-5-(4-(ethynyl)phenyl))butadiynyl] \text{-benzene}$). Η συγκεκριμένη ένωση στους 77 K και πίεση 70 bar έδειξε ικανότητα πρόσληψης H_2 164 mg/g, τιμή η οποία αποτελεί την υψηλότερη που καταγράφηκε ποτέ σε MOF.

Ένα εναλλακτικό καύσιμο είναι το μεθάνιο το οποίο είναι φθινό και η καύση του φιλική προς το περιβάλλον. Υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση H_2 είναι οι ζεόλιθοι, όπου έχουν μετρηθεί προσροφήσεις που ανέρχονται στα 100 mg/g στους 298 K και πίεση 35 bar. Αντίστοιχα ένα παράδειγμα MOF που έχει μελετηθεί για την προσρόφηση αερίου CH_4 είναι το MOF-210, $[(\text{Zn}_4\text{O})_3(\text{BTE})_4(\text{BPDC})_3]$ (BTE=4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)]tribenzoate, BPDC=διφαινυλο4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ) όπου οι μετρήσεις προσρόφησης ανέρχονται στα 476 mg/g.

Το CO_2 αποτελεί ένα από τα βασικότερα ανθρωπογενή αέρια του θερμοκηπίου με ιδιαίτερη συμβολή στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Από την άλλη πλευρά, ο ενεργειακός τομέας και συγκεκριμένα, ο τομέας ηλεκτροπαραγωγής είναι η κύρια πηγή εκπομπών CO_2 . Υπολογίζεται ότι το 25-30% των συνολικών εκπομπών CO_2 οφείλεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, ο ενεργειακός τομέας εξακολουθεί να είναι ισχυρά εξαρτώμενος από τα ορυκτά καύσιμα (άνθρακας, φυσικό αέριο) παρά τις προσπάθειες που καταβάλλονται για την υποκατάστασή τους από άλλες εναλλακτικές πηγές ενέργειας με μηδενικές εκπομπές CO_2 π.χ. από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί αρκετά MOFs τα οποία παρουσιάζουν σημαντική ικανότητα αποθήκευσης CO_2 αλλά και παρουσιάζουν επιπλέον και

την ικανότητα εκλεκτικότητας σε σχέση με άλλα αέρια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το ένα MOF Co(II) το MOF-1 $[\{Co(TCPB)_{0.5}(H_2O)\}.DMF]_n$, όπου $H_4TCPB = 1,2,4,5$ -τετρα-4-καρβοξυλοφαινυλοβενζόλιο (Εικόνα 2). Σύμφωνα με πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στους 298K η ικανότητα προσρόφησης CO_2 ανήλθε στα 35,4Kj/mol και παρουσίασε βέλτιστη ικανότητα προσρόφησης σε σχέση με άλλα αέρια(N_2, H_2, Ar)⁹.



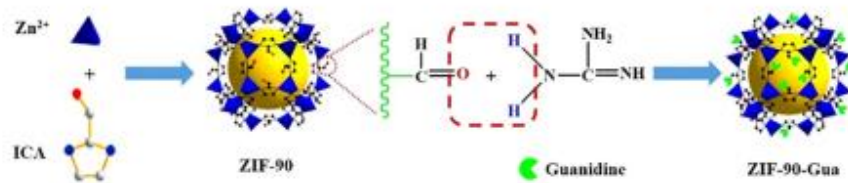
Εικόνα 2 : a) Ασύμμετρη δομική μονάδα του MOF-1 παρουσιάζοντας το περιβάλλον ένταξης γύρω από το ιόν Co(II), b) Δομή του MOF-1

Ένα ακόμη πεδίο που τα MOFs βρίσκουν εφαρμογή είναι στον διαχωρισμό κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων. Ένα παράδειγμα MOF αυτής της κατηγορίας είναι το MIL-100(Fe)¹⁰ ($Fe_3(BTC)_2$ $BTC^{3-} =$ βένζο-1,3,5-τρικαρβοξυλικό οξύ)το οποίο τροποποιήθηκε με ιόντα Cu(I) και χρησιμοποιήθηκε για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό μειγμάτων C_3H_6/C_3H_8 . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό διαχωρισμού παρουσίαζε αύξηση 4.2 φορές σε σχέση με το αρχικό υλικό. Επιπλέον το τροποποιημένο MOF παρουσίασε εκλεκτικότητα ως προς το C_3H_6 (1.3mmol/gr) σε μεγάλο εύρος συνθηκών πίεσης(10-100kPa)¹¹. Η εκλεκτικότητα που εμφάνισε το υλικό ως προς το C_3H_6 οφείλεται τόσο στο μέγεθος των πόρων του υλικού όσο και στις π-π αλληλεπιδράσεις που αναπτύχθηκαν μεταξύ των αέριων υδρογονανθράκων και των π τροχιακών των ιόντων Cu. Για ανάλογες εφαρμογές έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα ανόργανα υλικά όπως οι ζεόλιθοι, οπού παρουσίασαν κατώτερα αποτελέσματα τόσο στο κομμάτι του διαχωρισμού όσο και στα επίπεδα συγκέντρωσης αερίου που μπορούσαν να προσροφήσουν.

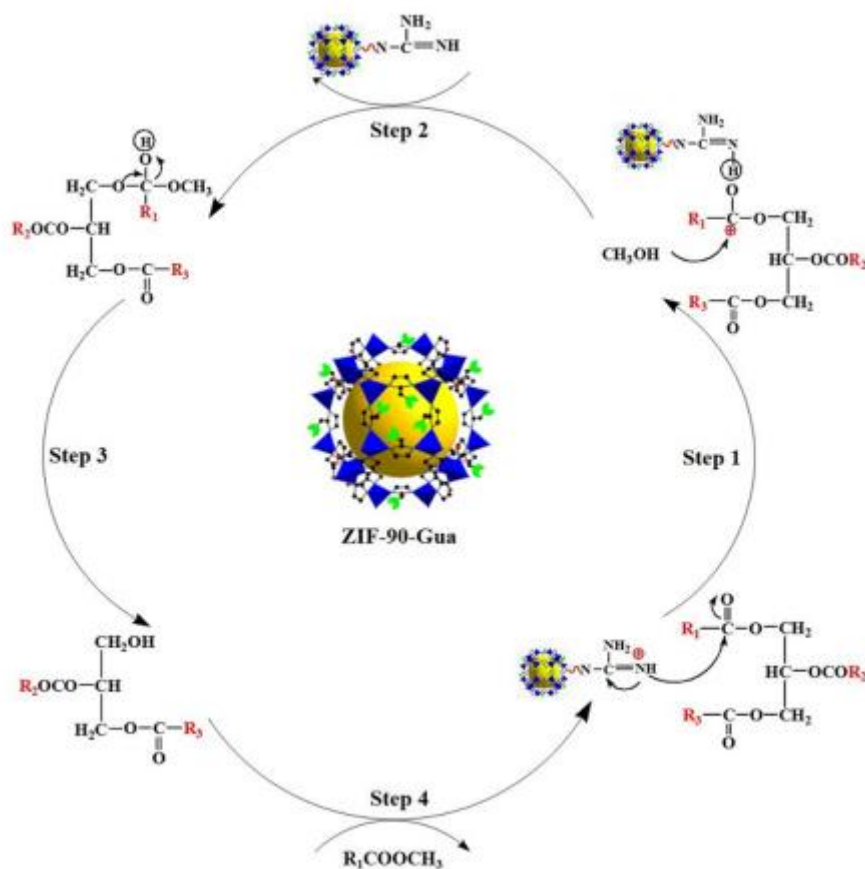
1.5.2. MOFs ως καταλύτες

Τα MOFs μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγάλη επιτυχία σε εφαρμογές όπως είναι η κατάλυση. Αυτό οφείλεται τόσο σε ιδιότητες τους, όπως είναι το μεγάλο πορώδες επιφάνειας που διαθέτουν αλλά και στην παρουσία μεταλλοϊόντων μετάπτωσης, τα οποία μπορούν να αναχθούν ή να οξειδωθούν.

Ένα πρόσφατο παράδειγμα είναι η χρήση του MOF ZIF-90-Gua (Εικόνα 3)¹² για την αντίδραση ετερογενούς κατάλυσης σογιέλαιου σε προϊόντα βιοντίζελ. Η αντίδραση είχε υψηλή απόδοση της τάξεως του 95.4% και ο συγκεκριμένος καταλύτης είχε την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης έως πέντε φορές, χωρίς να καταστρέφεται η δομή του MOF. Ο μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται η καταλυτική αντίδραση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Συνεπώς τα MOF αποτελούν μία κατηγορία υλικών τα οποία μπορούν επιτυχώς να χρησιμοποιηθούν στην ετερογενή κατάλυση και μάλιστα σε εμπορικές εφαρμογές όπως η παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων (εικόνα 4).



Εικόνα 3 : Διαδικασία σύνθεσης του μέταλλο -οργανικού πολυμερούς ZIF-90-Gua



Εικόνα 4 : Προτεινόμενος μηχανισμός για την ετερογενή αντίδραση κατάλυσης της μετεστεροποίησης

1.5.3. MOFs για απορρόφηση μορίων

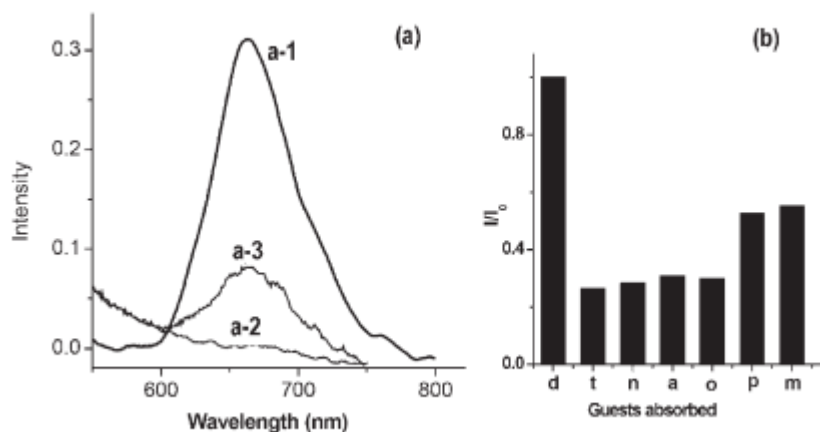
Η απομόνωση MOFs με διάφορα μεγέθη πόρων δίνει την δυνατότητα απορρόφησης πολύ μικρών έως μεγαλύτερων μορίων. Έχουν ανακαλυφθεί μεσοπορώδη MOFs που επιτρέπουν την εισαγωγή μορίων με μεγάλα μοριακά βάρη. Μία ενδιαφέρουσα εφαρμογή σε αυτή την κατηγορία είναι η αποθήκευση και η μεταφορά φαρμάκων. Τα MOFs επιτρέπουν τόσο την εισαγωγή, όσο και την αποδέσμευση συγκεκριμένων μορίων με ελεγχόμενο τρόπο. Ένα παράδειγμα τέτοιου υλικού είναι το MOF-177 ($Zn_4O(1,3,5\text{-benzenetribenzoate})_2$)¹³ με μέγεθος πόρων 11Å. Συγκεκριμένα μελετήθηκε για την ικανότητα αποθήκευσης στους πόρους του οργανικών διαλυτών (βρωμοβενζόλιο, 1-βρωμοναφθαλένιο, 2-βρωμοναφθαλένιο) καθώς και χρωστικών. Η ικανότητα προσρόφησης και αποθήκευσης των παραπάνω ενώσεων οφείλεται στις π-π αλληλοεπιδράσεις μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη και των προσροφούμενων ενώσεων. Αυτό που παρατηρήθηκε από αυτά τα πειράματα είναι η ιδιότητα που έχουν τα MOFs ως προσροφητικά υλικά, συγκριτικά με τα κλασικά πορώδη υλικά, είναι η εκλεκτικότητα που παρουσιάζουν στο μέγεθος της προσροφημένης ένωσης. Επίσης η ιδιότητα αυτή των MOFs τα καθιστά μία πολύ καλή επιλογή για την αποθήκευση και μεταφορά φαρμάκων.

1.5.4. Αισθητήρες

Αποτελεί μείζον θέμα τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη προηγμένων υλικών ως ηλεκτροχημικοί αισθητήρες και ανιχνευτές, οι οποίοι θα αποκρίνονται γρήγορα, θα παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία και θα είναι οικονομικοί. Τα MOFs, όπως και τα πορώδη υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή ευαισθησία σε μικρές αλλαγές στο περιβάλλον (θερμοκρασία, ατμόσφαιρα, υγρασία, φως) έχουν χρησιμοποιηθεί σε συσκευές ανίχνευσης π.χ για εύφλεκτα αέρια, υδρογονάνθρακες αλλά και ως βιοαισθητήρες. Η ανίχνευση επιτυγχάνεται λόγω της μεταβολής κάποιας ιδιότητας του MOF εξαιτίας της παρουσίας κάποιας εξωτερικής επίδρασης (π.χ ενός οργανικού μορίου, ενός μεταλλοϊόντος, κ.ά). Ιδιαίτερα ενδιαφέροντες αισθητήρες αποτελούν MOFs που παρουσιάζουν μεταβολές στην φωτοφωταύγεια (Luminescent MOFs – LMOFs) τους παρουσία διαφορετικών αναλυτών. Η φωταύγεια των LMOFs¹⁴ προκύπτει από τα δομικά συστατικά τους δηλαδή συζευγμένους οργανικούς υποκαταστάτες ή στα μεταλλικά ιόντα που περιέχουν. Οργανικοί υποκαταστάτες που περιέχουν αρωματικές χαρακτηριστικές ομάδες ή π συστήματα χρησιμοποιούνται για την δημιουργία πορώδων LMOFs λόγω της άκαμπτης δομής τους. Η δέσμευση των φιλοξενούμενων μορίων στους πόρους τους επιτρέπει να είναι σε στενή γειτνίαση με οργανικούς υποκαταστάτες ή τα μεταλλικά κέντρα της δομής

υποδοχής και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αλληλοεπιδρούν με το LMOF. Η διαταραχή που δημιουργείται από τα φιλοξενούμενα μόρια μπορεί να αλλάξει πολλαπλές φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης, συμπεριλαμβανομένου της απορρόφησης φωτός και του προφίλ των εκπομπών. Η αλλαγή του χρώματος η οποία είναι ορατή και ακόμη με γυμνό μάτι αποτελεί αδιαμφισβήτητα το πιο επιθυμητό σήμα για την ανίχνευση επειδή δεν είναι αναγκαία η συμβολή κάποιου οργάνου μέτρησης. Σε μερικές περιπτώσεις, με την πραγματοποίηση μίας ανταλλαγής φιλοξενούμενων μορίων διαλύτη θα προκαλέσει μετατόπιση στο φάσμα εκπομπής και θα αλλάξει το χρώμα της ένωσης. Το μέγεθος του πόρου και το σχήμα τους, η χημική σύνθεση, και οι λειτουργικές ομάδες των LMOFs μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα, και ενδεχομένως να διευκολύνουν την επιλεκτική πρόσληψη ορισμένων φιλοξενούμενων μορίων, καθιστώντας τα υλικά αυτά εξαιρετικούς υποψηφίους για χημική ανίχνευση.

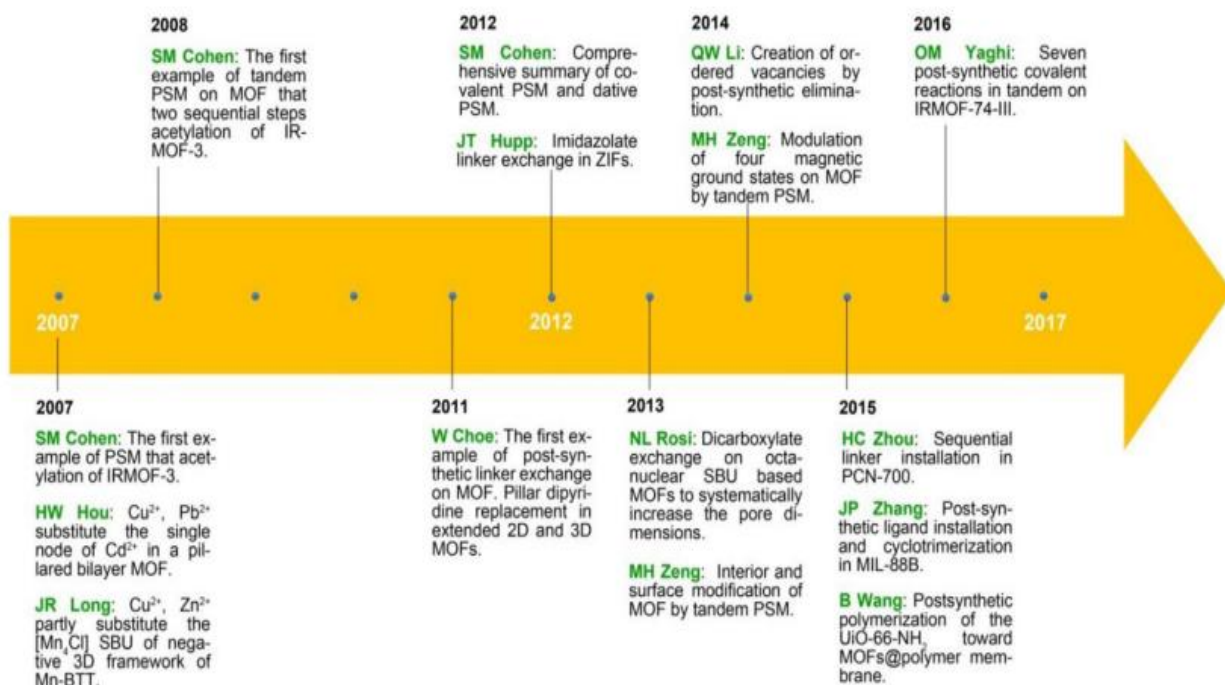
Ένα σημαντικό πεδίο εφαρμογής των MOFs ως αισθητήρων είναι για την ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων και μικρών μορίων. Ένα παράδειγμα τέτοιου MOF αποτελεί το $\text{Cu}_6\text{L}_6.3(\text{H}_2\text{O}).(\text{DMSO})$ (HL = 5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-3-thiol), που έχει την δυνατότητα για την ανίχνευση αρωματικών ενώσεων όπως τολουόλιο, νιτροβενζόλιο, ανιλίνη, ο-, p-, m-διμεθυλοβενζόλιο από υδατικά μέσα σε θερμοκρασία δωματίου, μέσω απόσβεσης της φωταύγειας του (Εικόνα 5).



Εικόνα 5 : Φάσματα φωταύγειας του MOF $\text{Cu}_6\text{L}_6.3(\text{H}_2\text{O}).(\text{DMSO})$ (a-1), μετά από εμβάπτισή του σε διάλυμα τολουολίου για 6 ώρες (a-2)- και μετά την εμβάπτισή του σε υδατικό διάλυμα τολουολίου (0,5 % w/w) για 6 ώρες (a-3), και η σχετική ένταση φθορισμού των πορωδών υλικών που απορρόφησαν διάφορους οργανικούς διαλύτες d): MOF απαλλαγμένο από τους διαλύτες, t: τολουόλιο, n: νιτροβενζόλιο, a: ανιλίνη, o: ο-διμεθυλοβενζόλιο, p: p-διμεθυλοβενζόλιο και m: m-διμεθυλοβενζόλιο, αντίστοιχα) (b).

1.6. Μετασυνθετική Τροποποίηση των MOFs (Post Synthesis Modification, PSM)

Παρόλο που έχει επιτευχθεί με ιδιαίτερη επιτυχία η σύνθεση διάφορων MOFs, μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, το πεδίο της έρευνας πάνω στην εισαγωγή λειτουργικών ομάδων πάνω στα MOFs δεν έχει αναπτυχθεί ακόμη ευρέως. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι δεν είναι όλες οι λειτουργικές ομάδες είτε συμβατές είτε σταθερές στις συνθήκες όπου συντίθενται τα περισσότερα MOFs και κατά συνέπεια είναι δύσκολο να συντεθούν με απευθείας σε ένα στάδιο υλικά με ελεύθερες λειτουργικές ομάδες.



Εικόνα 6 : Η ιστορία της ανάπτυξης της μετασυνθετικής τροποποίησης των MOFs τις τελευταίες δεκαετίες.

Μία από τις σημαντικότερες μεθόδους τροποποίησης της δομής των MOFs είναι η μετασυνθετική τροποποίηση τους (Post Synthesis Modification) PSM. Η PSM ορίζεται ως η χημική τροποποίηση ενός πλέγματος κατόπιν της σύνθεσης του (εικόνα 6). Έτσι αντί να συντεθεί ένα MOF με μια λειτουργική ομάδα απευθείας από ένα υποκαταστάτη με ελεύθερες λειτουργικές ομάδες, αυτό μπορεί να συντεθεί και να τροποποιηθεί με έναν ετερογενή τρόπο μετά τον σχηματισμό στερεού πλέγματος. Η μέθοδος αυτή έχει αποδειχθεί μία επιτυχημένη προσέγγιση για την απομόνωση υλικών με ελεύθερες λειτουργικές ομάδες. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ο καλύτερος έλεγχος του τύπου και του

αριθμού των λειτουργικών ομάδων, που μπορούν να ενσωματωθούν στο πλέγμα. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να δημιουργηθούν υλικά τα οποία πέραν από τις στοχευμένες ιδιότητες που θα διατηρούν και τις ιδιότητες του αρχικού υλικού από το οποίο συντέθηκαν (πορώδες, κρυσταλλικότητα). Η τεχνική της PSM, η οποία αξιοποιήθηκε και στην παρούσα διατριβή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την τροποποίηση υδρόφιλων MOFs με ενδιαφέρουσες ιδιότητες (πορώδες, ειδική επιφάνεια) προσδίδοντας στα συγκεκριμένα υλικά και υδρόφοβο χαρακτήρα επεκτείνοντας με αυτό τον τρόπο το εύρος των εφαρμογών που μπορούν να αξιοποιηθούν. Οι κύριες στρατηγικές της PSM για τα MOFs με λειτουργικές ομάδες συμπεριλαμβάνουν τις τροποποιήσεις σε οργανικές ομάδες των υποκαταστατών (covalent modification) και τις τροποποιήσεις στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου (coordinate covalent modification)^{15,16}.

1.7. Υδρόφοβα μεταλλοργανικά πλεγμάτα

1.7.1. Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού υδροφοβικότητας

Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί περί τα 20.000 μεταλλοργανικά πλεγμάτα (MOFs) και από αυτά περίπου τα 100 έχουν χαρακτηριστεί ως υδρόφοβα. Πέρα από την κρυσταλλική δομή που αποτελεί την πρώτη παράμετρο που εξετάζεται για κάθε υλικό που ανήκει στη κατηγορία των MOFs, υπάρχουν και άλλες πειραματικές μέθοδοι που εξετάζονται. Ορισμένοι μέθοδοι πειραματικής ανάλυσης που εξετάζονται για την αξιολόγηση της υδροφοβικότητας των MOF ποιοτικά και ποσοτικά είναι: οι ισόθερμες προσρόφησης νερού, η ανταγωνιστική προσρόφηση μείγματος ατμών νερού και κάποιου υδρογονάνθρακα (συνηθέστερα τολουολίου), η γωνία διεπαφής του υλικού με το νερό. Περιστασιακά χρησιμοποιούνται γι' αυτό τον σκοπό και οι μέθοδοι της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR) και της θερμοστατικής ανάλυσης TGA.

Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας IR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των υδρόφοβων πόρων των υλικών σε νερό με την εμφάνιση κορυφών σε συγκεκριμένους κυματάριθμους, πιο συγκεκριμένα στα 3681 cm^{-1} που υποδηλώνει την δόνηση του δεσμού O-H στο νερό και στα 1621 cm^{-1} για την δόνηση του δεσμού H-O-H.

Τα διαγράμματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA)) δεν δίνουν μόνο πληροφορίες σχετικά με την ποσότητα νερού που απορροφάται από τους πόρους του εκάστοτε υλικού, αλλά και ενδείξεις σχετικά με την ισχύ των αλληλεπιδράσεων νερού – προσροφητή. Οι τελευταίες υποδεικνύονται από το εύρος θερμοκρασιών της απώλειας βάρους για τα προσροφημένα μόρια νερού.

Παρόλο που οι καμπύλες προσρόφησης νερού δίνουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την υδροφοβικότητα των εσωτερικών επιφανειών των υλικών, αυτές αποτελούν ποιοτικές πληροφορίες, καθώς μπορούν να είναι παραπλανητικές εξαιτίας του μεγέθους, του σχήματος και του όγκου των πόρων των υλικών, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν τις καμπύλες προσρόφησης νερού. Αντιθέτως ένας πολλά υποσχόμενος δείκτης για την ποσοτική αξιολόγηση της υδροφοβικότητας των MOF ορίζεται από την αναλογία προσρόφησης τολουολίου προς νερό και τα αποτελέσματα αυτά προκύπτουν από ανταγωνιστικά πειράματα προσρόφησης μειγμάτων νερού- τολουολίου. Δύο MOF έχουν χαρακτηριστεί με αυτό τον δείκτη υδροφοβικότητας (HI) , συγκεκριμένα τα: MIL-100(Fe) $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(\text{btc})_2]$ (MIL-100(Fe)] με δείκτη υδροφοβικότητας HI=2.8 και το MIL-101(Cr) $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(1,4\text{-bdc})_3]$ με δείκτη υδροφοβικότητας HI=11.0. Τα υλικά αυτά έχουν συγκριθεί ως προς τον δείκτη υδροφοβικότητας με ζεόλιθους και υλικά με βάση τον ενεργό άνθρακα (Πίνακας 1)¹⁷.

Πίνακας 2: Δείκτες υδροφοβικότητας ορισμένων προσροφητικών ουσιών που λαμβάνονται από την ταυτόχρονη προσρόφηση νερού και τολουολίου.

Adsorbent	Hydrophobicity index (HI)
MIL-100(Fe)	2.8
MIL-101(Cr)	11.0
Zeolites beta	1.4
Zeolites beta, all-silica	66
Zeolites Y	0
ZSM-5	8
Silicalite-1	15.2
MCM-41	9
Activated carbon (Darco-KBB)	26.3
Activated carbon (SX1G)	26.2
Activated carbon (F300)	160
Activated carbon (Duksan)	296

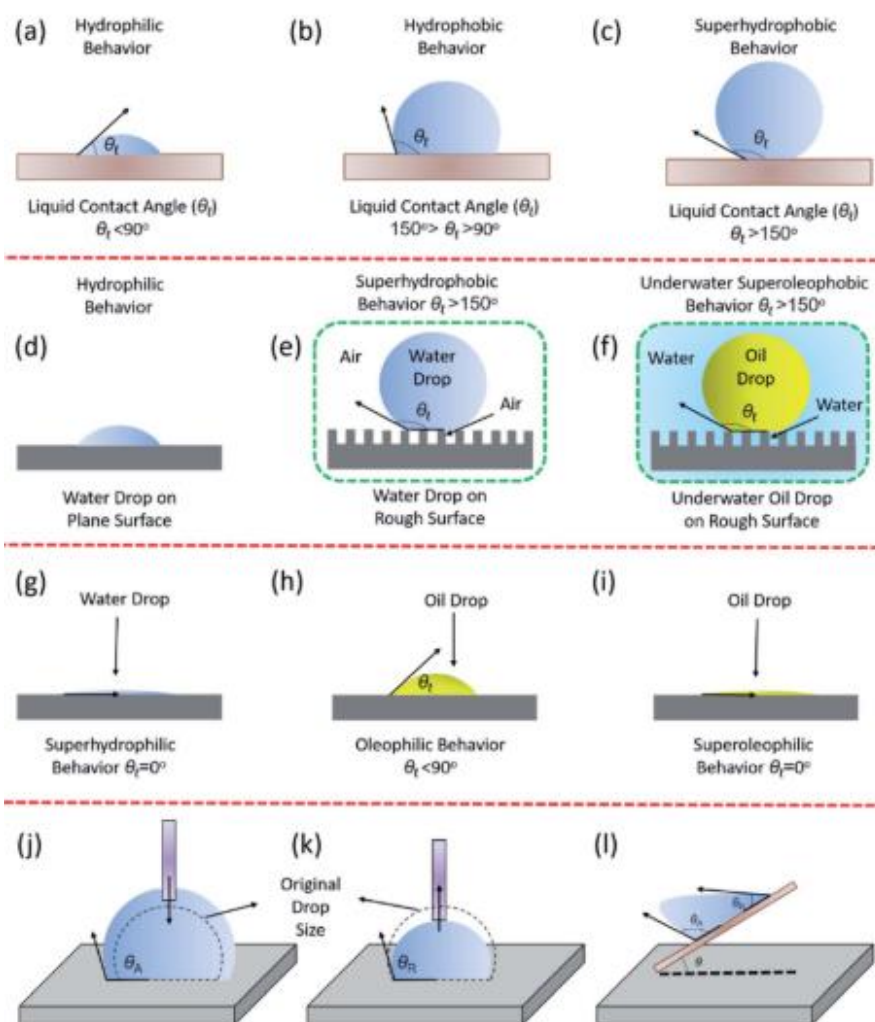
Αξίζει να σημειωθεί ότι πέρα από την παραπάνω μέθοδο υπάρχουν και άλλοι ανάλογοι τρόποι προσδιορισμού του δείκτη υδροφοβικότητας των πόρων των προσροφητικών υλικών. Έτσι ο δείκτης

υδροφοβικότητας μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά με την χρήση μειγμάτων νερού και άλλων υδρογονανθράκων πέραν του τολουολίου, όπως είναι για παράδειγμα το μέθυλο-κυκλοεξάνιο. Όσον αναφορά τον προσδιορισμό του δείκτη υδροφοβικότητας άλλων υλικών όπως είναι οι ζεόλιθοι έχει χρησιμοποιηθεί η τεχνική TGA που βασίζεται στην αναλογία απώλειας μορίων νερού στους 150°C και στους 400°C. Βέβαια για να είναι ασφαλή και συγκρίσιμα τα αποτελέσματα για δύο ή περισσότερα υλικά ο προσδιορισμός του δείκτη υδροφοβικότητας των πόρων των υλικών είναι αναγκαίο να γίνεται με την ίδια μεθοδολογία.

1.7.2. Γωνία Επαφής

Η ικανότητα διαβροχής μίας επιφάνειας αξιολογείται από την εκτίμηση της γωνίας επαφής της επιφάνειας με το νερό. Η γωνία επαφής θ , που περιγράφεται ως η γωνία στην διεπιφάνεια στερεού και υγρού όπου συναντώνται το στερεό, το υγρό και ο αέρας, αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για τον ποσοτικό προσδιορισμό της διαβρεξιμότητας των στερεών επιφανειών. Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό της γωνία επαφής πραγματοποιούνται με την χρήση ενός γωνιόμετρου. Μια σταγόνα υγρού εναποτίθεται σε ομογενή, λεία και οριζόντια επιφάνεια και παρατηρείται η συμπεριφορά της χρησιμοποιώντας μια κάμερα. Ανάλογα με την έκταση της εξάπλωσης της σταγόνας, η γωνία επαφής θα ποικίλλει. Όσο μικρότερη είναι η γωνία επαφής τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενέργεια, συνεπώς και η διαβροχή της επιφάνειας. Για την ορθή εκτίμηση της γωνίας επαφής είναι αναγκαίο η σταγόνα να αξιολογηθεί με την κατάλληλη μέθοδο προσαρμογής, καθώς επηρεάζει την τιμή της γωνίας. Παραδείγματα μεθόδων προσαρμογής²¹ αποτελούν τα εξής: η Young–Laplace, η κυκλική, ελλειπτική καθώς και με την χρήση της εφαπτόμενης. Με την μέθοδο της εφαπτόμενης και της έλλειψης η γωνία επαφής είναι διαφορετική στις δύο πλευρές της σταγόνας. Αντιθέτως στις άλλες δύο μεθόδους οι γωνίες είναι ίδιες στις δύο πλευρές, αλλά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τραχιές επιφάνειες καθώς οι προεξοχές δεν επιτρέπουν τον ακριβή προσδιορισμό στερεής, υγρής και αέριας φάσης. Ο ακριβής όρος για τον προσδιορισμό της γωνίας επαφής που έχει γίνει έως τώρα αναφορά είναι η στατική γωνία επαφής και κατά πολλούς δεν αποτελεί ασφαλή χαρακτηρισμό, αφού σε αρκετές περιπτώσεις δεν είναι επαναλήψιμος. Αντίθετα, μπορούν να προσδιοριστούν δύο γωνίες επαφής, γνωστές ως γωνίες προώθησης και υποχώρησης, οι οποίες είναι επαναλήψιμες. Η γωνία προώθησης (θ_A) προσδιορίζεται με την σταδιακή αύξηση του όγκου της σταγόνας μέχρι έναν μέγιστο όγκο στην επιφάνεια του δείγματος. Αντίθετα, για μετρήσεις της γωνίας υποχώρησης (θ_R), ο όγκος της σταγόνας μειώνεται σταδιακά μέχρι να επιτευχθεί μια ελάχιστη γωνία επαφής. Ένας εναλλακτικός τρόπος προσδιορισμός των δύο αυτών γωνιών είναι με την μέθοδο roll-off κατά την οποία η σταγόνα τοποθετείται σε επιφάνεια στην οποία εφαρμόζεται σταδιακά κλίση έως ότου αυτή κυλίσει προς τα κάτω, λίγο πριν η

σταγόνα αρχίσει να κυλάει, η μεγαλύτερη και η χαμηλότερη γωνία επαφής στο κάτω και πάνω άκρο της αντιστοιχούν στις θ_A και θ_R , αντίστοιχα¹⁸. Μία άλλη σημαντική παράμετρος στον προσδιορισμό της διαβροχής μίας επιφάνειας είναι η γωνία υστέρησης που προκύπτει από την αφαίρεση της θ_R από την θ_A ¹⁹. Αν η τέλεια διαβροχή υφίσταται σε αυτή την περίπτωση η γωνία επαφής πλησιάζει το μηδέν, αντιθέτως η γωνία επαφής μίας σφαιρικής σταγόνας θα πλησιάζει έως και τις 180° σε μία επιφάνεια η οποία δεν έχει ικανότητα διαβροχής²⁰. Οι γωνίες επαφής μικρότερες από 90° υποδηλώνουν ευνοϊκή διαβροχή των εξωτερικών επιφανειών των MOFs από νερό, και χαρακτηρίζονται ως υδρόφιλες. Οι γωνίες επαφής μεγαλύτερες από 90° υποδηλώνουν δυσμενή διαβροχή και υδρόφοβη εξωτερική επιφάνεια των MOFs. Η εξωτερική επιφάνεια των MOFs συνήθως περιγράφεται ως υπερυδρόφοβη όταν εμφανίζει γωνίες επαφής με το νερό μεγαλύτερες από 150° (Εικόνα 7).

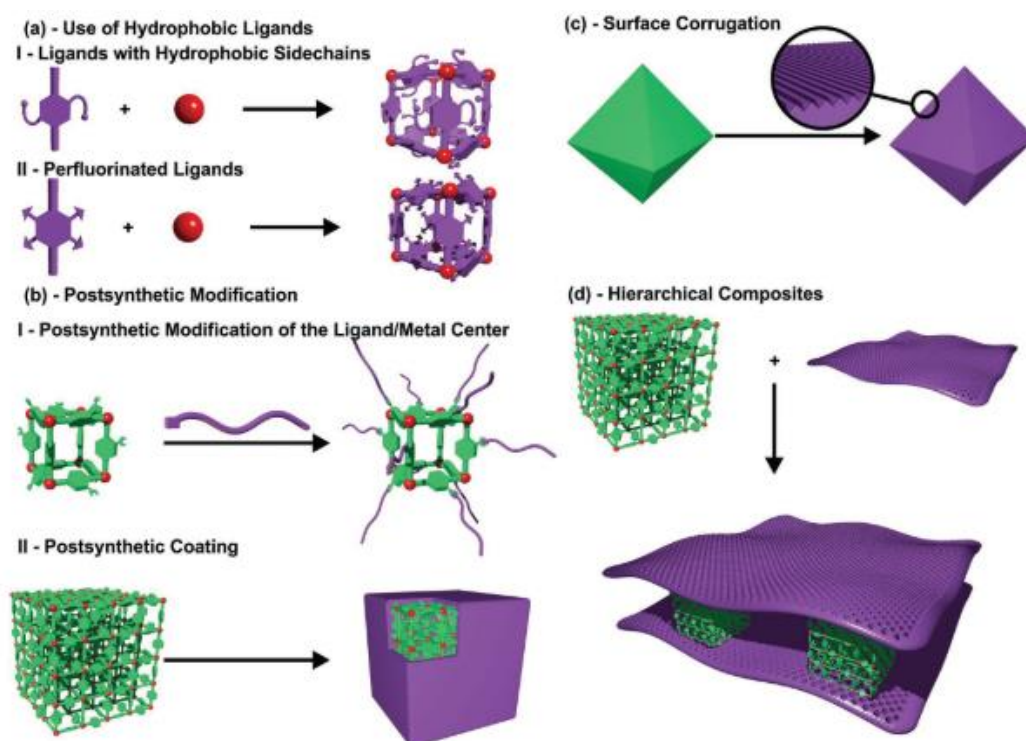


Εικόνα 7 : Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων τύπων διαβρεξιμότητας όσον αφορά τις γωνίες επαφής με το νερό

1.8. Σύνθεση Υδρόφοβων Μεταλλοργανικών Πλεγμάτων

1.8.1. Γενικά στοιχεία.

Τα MOF αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικά υλικά που λόγω των ιδιοτήτων τους καθίστανται εξαιρετικά για ένα ιδιαίτερα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως είναι η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων, η ανίχνευση και ρόφηση μορίων ή ιόντων κ.α.. Οι ιδιότητες τους καθώς και η αποτελεσματικότητά τους, όμως μπορούν να υποβαθμιστούν λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζει μια μεγάλη πλειοψηφία από αυτά στην υγρασία²².



Εικόνα 8 : Στρατηγικές σύνθεσης σύνθετων υδρόφοβων μέταλλο-οργανικών πολυμερών. α) Σύνθεση με χρήση κατάλληλου υποκαταστάτη, β) Μετασυνθετική τροποποίηση, γ) Υδροφοβικότητα λόγω της εξωτερικής επιφάνειας των MOFs, δ) Σύνθετα υδρόφοβα MOFs με την εισαγωγή πρόσθετων επικαλύψεων²³.

Εκτεταμένη είναι η έρευνα για την δημιουργία υδρόφοβων πορωδών και προσροφητικών υλικών με σκοπό την αξιοποίησή τους στην βιομηχανία, όπως είναι η αποθήκευση και ο διαχωρισμός υδρογονανθράκων ή ακόμα και ο καθαρισμός του νερού από αυτά, καθώς και στον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων. Όπως γίνεται αντιληπτό η ανάπτυξη αυτών των υλικών έχει και περιβαλλοντικές

προεκτάσεις πέρα από την αξιοποίηση τους στην βιομηχανία (Εικόνα 7). Οι ερευνητικές προσπάθειες στρέφονται προς την δημιουργία υπερυδρόφοβων επιφανειών, μέσω της τροποποίησης τους και την δημιουργία τραχύτητας σε κλίματα νανόμετρων και μικρόμετρων. Ως υδρόφοβο μπορεί να οριστεί ένα υλικόν ή μία επιφάνεια όταν έχει γωνία επαφής με το νερό μεγαλύτερη από 90° , ενώ ως υπερυδρόφοβα χαρακτηρίζονται τα υλικά με γωνία επαφής με το νερό μεγαλύτερη από 150° και αυτά παρουσιάζουν και χαμηλή προσκόλληση καθώς οι σταγόνες κάθονται σε ένα στρώμα αέρα²³.

Σημαντικό ερευνητικό έργο έχει πραγματοποιηθεί με σκοπό την σύνθεση πολυάριθμων υδρόφοβων μεταλλικών-οργανικών πολυμερών και σύνθετων τους. Η πρώτη πρακτική περιλαμβάνει την σύνθεση των υδρόφοβων MOFs με την χρήση υποκαταστατών με υδρόφοβες φθοριούχες ομάδες ή ομάδες με μακριά αλυσίδα αλκυλίων οι οποίοι μεταβάλλουν τις επιφανειακές ιδιότητες του MOF και επιτρέπουν τη δημιουργία επιφανειών με γωνίες διαβρεξιμότητας πάνω από 90° , λόγω των πολύ χαμηλών επιφανειακών ενεργειών που παρουσιάζουν ($10-20 \text{ mN m}^{-1}$). Η στρατηγική αυτή έχει πλέον ως αποτέλεσμα την σταθερότητα του υλικού στο νερό, αφού με αυτό τον τρόπο δημιουργείτε μια εξωτερική υδρόφοβη επιφάνεια η οποία αναστέλλει την διάχυση των μορίων του νερού στους πόρους του MOF. Η δεύτερη πρακτική σχετίζεται με μετασυνθετικές στρατηγικές, στις οποίες υδρόφοβες ομάδες ενσωματώνονται στα ήδη προσχηματισμένα MOFs. Και οι δύο αυτές πρακτικές έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία υδρόφοβων υλικών, όμως έχουν και ένα κοινό σημαντικό μειονέκτημα το οποίο σχετίζεται με το γεγονός ότι φράζουν οι πόροι από το νερό και καθιστούν με αυτό τον τρόπο τους πόρους του MOF απρόσιτους σε μεγάλο βαθμό. Αυτό είναι αποτέλεσμα του μεγάλου όγκου των ομάδων που χρησιμοποιούνται και που συνδέονται με τον υποκαταστάτη ή την εξωτερική επιφάνεια. Ένας εναλλακτικός τρόπος για την δημιουργία υλικών με εξαιρετικά υδρόφοβες εξωτερικές επιφάνειες αλλά και ταυτόχρονη διατήρηση του εσωτερικού πορώδους είναι η δημιουργία υψηλής τραχύτητας επιφανειών σε κλίματα νάνο και μικρο. Η προσέγγιση αυτή αποδείχθηκε περισσότερο αποτελεσματική σε μικροπορώδη υλικά παρά σε μεσοπορώδη. Αποτελεσματικότερος τρόπος για την δημιουργία μεσοπορώδων MOFs είναι η χρήση μεγάλων οργανικών υποκαταστατών, με το μειονέκτημα αυτών των υλικών να είναι η χαμηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα.

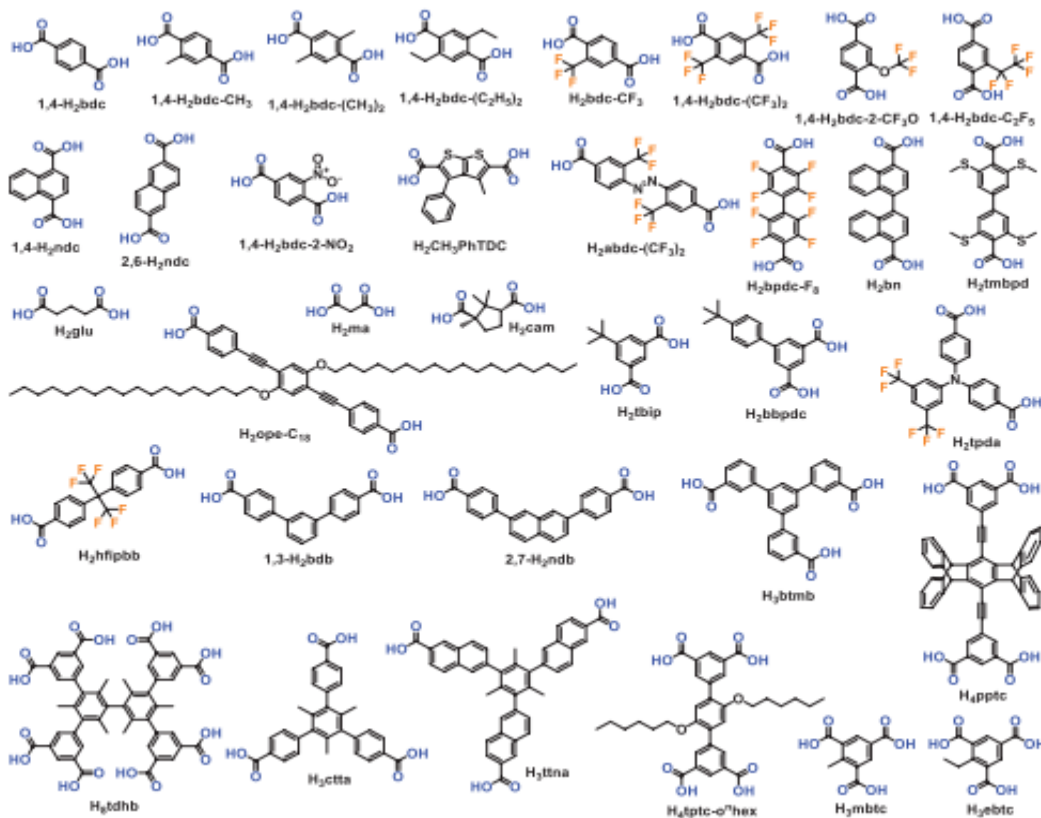
Είναι αναγκαία η ανάπτυξη μεθοδολογίας για την δημιουργία υδρόφοβων μέταλλο οργανικών πολυμερών με συγκεκριμένες δομές και ικανότητες διαβροχής επιφανειών. Ένας τρόπος για να αποφευχθούν τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται στα MOFs είναι η δημιουργία υβριδικών υλικών MOF με άλλα υλικά (π.χ 2-D υλικά ή πολυμερή). Μία πρακτική περιλαμβάνει τη σύνθεση σύνθετων μικροπορώδων και μεσοπορώδων υλικών με ενσωμάτωση τους σε 2D υδρόφοβες μεμβράνες²⁴.

1.8.2. Υδρόφοβα Μέταλλο- οργανικά πολυμερή με βάση υδρόφοβους υποκαταστάτες

Είναι γνωστό ότι πολυμερή με πανομοιότυπες τοπολογίες , αλλά διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, είναι εφικτό να συντεθούν με τους κατάλληλους υποκαταστάτες. Με βάση αυτό έχει γίνει εφικτή η de novo σύνθεση MOFs με καθορισμένες ιδιότητες με την χρήση διαφορετικών υποκαταστατών. Η μεθοδολογία αυτή αξιοποιήθηκε για την εισαγωγή νέων χηλικών θέσεων για εφαρμογές όπως η κατάλυση και ο διαχωρισμός αερίων. Η εισαγωγή όμως αρκετά ογκωδών ομάδων στους υποκαταστάτες μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα αλλαγές στην τοπολογία του πολυμερούς. Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την ανάπτυξη υδροφοβικότητας με την εισαγωγή υποκαταστατών που είναι υπερφθοριωμένοι ή έχουν φθοριωμένες ή αλκυλομάδες ως πλευρικές αλυσίδες. Η αύξηση της υδροφοβικότητας του κάθε υλικού προέκυψε από αλλαγές στους υποκαταστάτες. Οι αλλαγές αυτές αποσκοπούσαν είτε στην εισαγωγή κάποιας υδρόφοβης ομάδας είτε στην αύξηση της επιφανειακής αυλάκωσης και της ενέργειας.

1.8.2.α. Καρβοξυλικά οξέα.

Τα καρβοξυλικά οξέα¹⁷ αποτελούν μία κατηγορία υποκαταστατών με ευρεία χρήση για την δημιουργία υδρόφοβων μέταλλο – οργανικών πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα ο διτοπικός καρβοξυλικός υποκαταστάτης 1,4 βενζοκαρβοξυλικό οξύ (1,4-H₂bdc) αποτελεί δομικό χαρακτηριστικό πολλών γνωστών MOFs όπως είναι τα [Zn₄O(1,4-bdc)₃] (MOF-5), [M(OH)(1,4-bdc)] (MIL-53, M = Cr, Al, Fe), MIL-101(Cr), [Zr₆O₄(OH)₄(1,4-bdc)₆] (UiO-66), [ZrO(1,4-bdc)] (MIL-140A), [In(OH)(1,4-bdc)] (MIL-68(In)). Καρβοξυλικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία υδρόφοβων MOFs φαίνονται στην εικόνα 9.

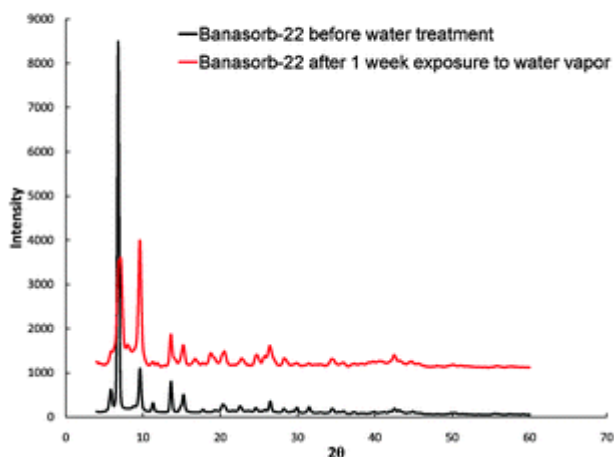


Εικόνα 9 : Υποκαταστάτες με βάση καρβοξυλικά οξέα για την σύνθεση υδρόφοβων μέταλλο- οργανικών πολυμερών.

Το UiO-66 θεωρείται ως ένα ελαφρώς υδρόφοβο υλικό ανεξάρτητα από την παρουσία υδρόφιλων ομάδων (OH⁻ και F) στις δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs). Ένα ανάλογο του UiO-66 το MIL-140A έχει παραχθεί διαλυτοθερμικά με τον διτοπικό καρβοξυλικό υποκαταστάτη 1,4-H₂bdc σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή της σύνθεσης του UiO-66. Το υλικό αυτό φάνηκε να έχει διαφορετική δομή από το UiO-66.

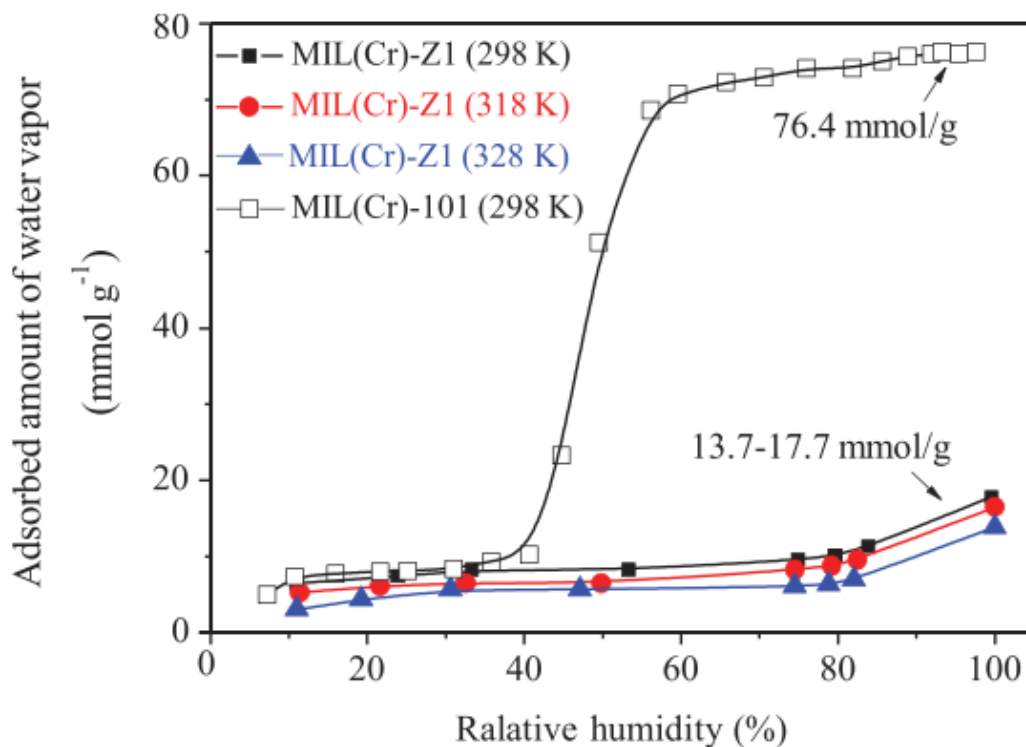
Ένα παράδειγμα υδρόφοβου πολυμερούς είναι το Banasorb-22, ανάλογο του MOF-5, το οποίο παράχθηκε διαλυτοθερμικά από νιτρικό ψευδάργυρο Zn(NO₃)₂·6 H₂O και τον υποκαταστάτη 2-trifluoromethoxy terephthalic acid (2- μέθυλο τριφθορο καρβοξυλικό οξύ-1,4-H₂bdc-2-CF₃O). Η αύξηση της αντοχής στο νερό ήταν αποτέλεσμα της της εισαγωγής των υδρόφοβων τριφθορο-μέθοξυ ομάδων (CF₃O-) στον υποκαταστάτη. Οι ερευνητές μελέτησαν την σταθερότητα του πολυμερούς στο νερό ύστερα από έκθεση του υλικού σε ατμούς θερμού νερού για μία εβδομάδα και παρατήρησαν με βάση την δεδομένα περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλων (XRD) ότι η δομή του υλικού παραμένει σταθερή μετά από αυτή την κατεργασία(εικόνα 10)²⁵. Επιπλέον η ειδική επιφάνεια του υλικού μετρήθηκε ύστερα από την παραπάνω κατεργασία και βρέθηκε ότι μειώθηκε από 1113 σε 210 m²· g⁻¹

σε αντίθεση με το ανάλογο υδρόφιλο υλικό MOF-5 όπου μετά από έκθεση του για μερικά λεπτά σε ατμούς θερμού νερού μειώθηκε από 2365 σε $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



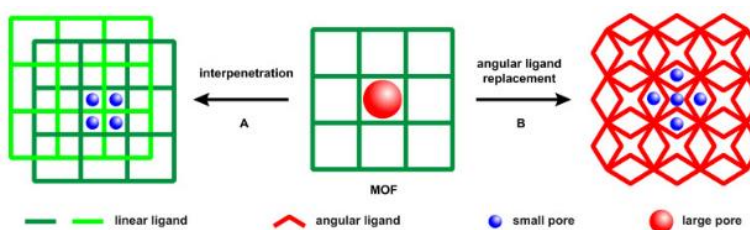
Εικόνα 10 : Σύγκριση των XRPD των MOFs a) Banasorb-22 και (b) IRMOF-1) πριν (μαύρη καμπύλη) και μετά την έκθεσή τους σε υδρατμούς (κόκκινη καμπύλη).

Ένα νέο υδρόφοβο MOF Cr που αναπτύχθηκε, ανάλογο του MIL-101(Cr), είναι το (MIL(Cr)-Z1) $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(1,4\text{-ndc})_3]$ με βάση τον υποκαταστάτη 1,4-naphthalenedicarboxylic acid (1,4-ναφθαλενο δикаρβοξυλικό οξύ) (1,4-H₂ndc)²⁶. Η αλλαγή στον υποκαταστάτη (1,4-bdc²⁻ σε 1,4-ndc²⁻) είναι αυτή που προκαλεί την ανθεκτικότητα στην υγρασία (την υδροφοβικότητα) στο μόριο του πολυμερούς. Το υλικό αυτό φάνηκε να έχει κρυσταλλική δομή, μορφολογία και θερμική σταθερότητα ανάλογη με το MIL-101(Cr). Η μεγάλη επιφάνεια των πόρων και η δομή παραθύρου - κλουβιού με υδρόφοβη φύση ευνοεί την προσρόφιση πτητικών οργανικών ενώσεων και ειδικότερα του βενζολίου, αλλά και την ανταγωνιστική προσρόφιση του με το νερό. Το MIL(Cr)-Z1 παρουσίασε χαμηλή προσρόφιση νερού (318.6 mg g^{-1}) σε πολύ χαμηλή πίεση $P/P_0 = 0.99$ στους 298K σε σχέση με το MIL-101(Cr) (1375 mg g^{-1}) σε ανάλογες συνθήκες (εικόνα 11).



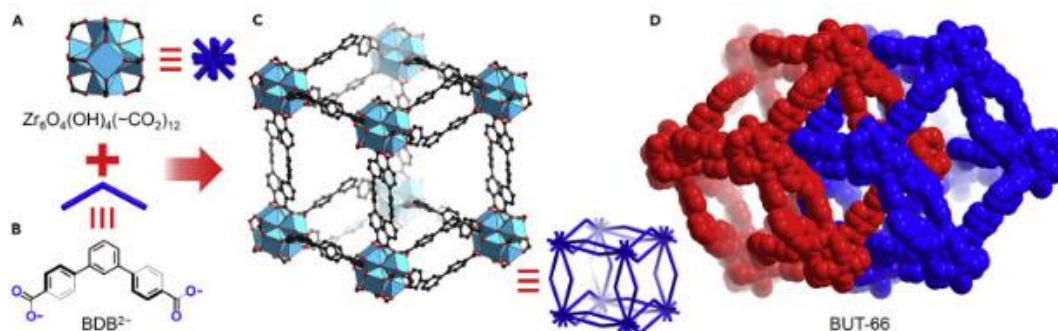
Εικόνα 11 : Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης νερού για τα MIL(Cr)-Z1 και MIL(Cr)-101

Μία εναλλακτική πρακτική για την δημιουργία υδρόφοβων μέταλλο οργανικών πολυμερών είναι η αντικατάσταση των ευθύγραμμων υποκαταστατών με γωνιακούς υποκαταστάτες που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους, (εικόνα 12) που αναμένεται να σχηματίσουν μικρούς και υδρόφοβους πόρους λόγω των γωνιών των αρωματικών αλυσίδων²⁷.



Εικόνα 12 : Απεικόνιση των δύο προσεγγίσεων της δημιουργίας υδρόφοβων MOFs A) με τη διείσδυση γραμμικών υποκαταστατών στο πλέγμα. B) Με την αντικατάσταση των γραμμικών υποκαταστατών από γωνιακούς υποκαταστάτες²⁷.

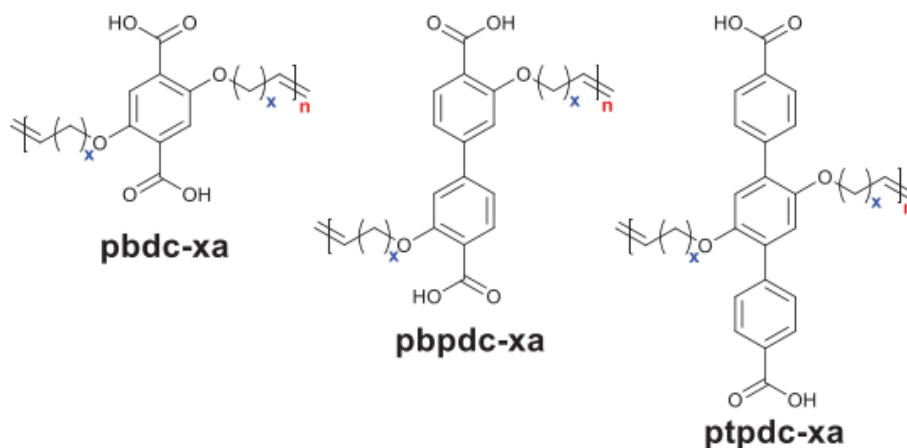
Με αυτό τον τρόπο έχουν συντεθεί επιτυχώς δύο MOFs ζirkονίου, τα $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(1,3\text{-bdb})_6]$ (BUT-66) και $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(2,7\text{-ndb})_6]$ (BUT-67), με βάση τους γωνιακούς υποκαταστάτες (με γωνία γεφύρωσης 120°) 4,4-(benzene-1,3-diyl)dibenzoate και 4,4-(naphthalene-2,7-diyl)dibenzoate αντίστοιχα (εικόνα 13). Διαθέτουν δύο τρισδιάστατα (3D) πλέγματα τύπου pcu με μικρό μέγεθος πόρων, πορώδες, υψηλή σταθερότητα στο νερό, υδρόφοβες επιφάνειες πόρων και υψηλή κρυσταλλικότητα και εξαιρετικές ικανότητες προσρόφησης πτητικών αρωματικών ενώσεων.



Εικόνα 13 : Σύνθεση και δομή του MOF BUT-66.

Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι τα BUT-66 και BUT-67 μπορούσαν να επιπλέουν στην επιφάνεια του νερού, υποδηλώνοντας την υψηλή υδροφοβικότητα της εξωτερικής κρυσταλλικής επιφάνειας των MOFs. Η εξωτερική υδροφοβικότητα επαληθεύτηκε με μετρήσεις των γωνιών επαφής των υλικών με το νερό, οι οποίες υπολογίστηκαν ως 143° και 138° αντίστοιχα.

Συνήθως τα MOFs συντίθενται από υποκαταστάτες οι οποίοι αποτελούνται από μόρια μικρά σε μήκος. Πρόσφατα μία ερευνητική ομάδα απέδειξε ότι είναι εφικτή η δημιουργία νέων μέταλλο οργανικών πολυμερών με την χρήση υποκαταστατών που αποτελούνται από ορισμένα γραμμικά οργανικά πολυμερή τα οποία διαθέτουν στην ανθρακική τους αλυσίδα καρβοξυλικά οξέα και μπορούν να δημιουργήσουν κρυσταλλικά και με υψηλό πορώδες MOFs, τα οποία ονομάζονται polyMOFs (εικόνα 14). Μία σειρά πολυμερικών υποκαταστατών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργηθούν κρυσταλλικά ισοδομικά MOFs με το MOF-5, όπως και με τα $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$, $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(4,4'\text{-bpy})]$, UiO-66, UiO-67 και UiO-68 φαίνονται στην παρακάτω εικόνα¹⁷ (Εικόνα 14).



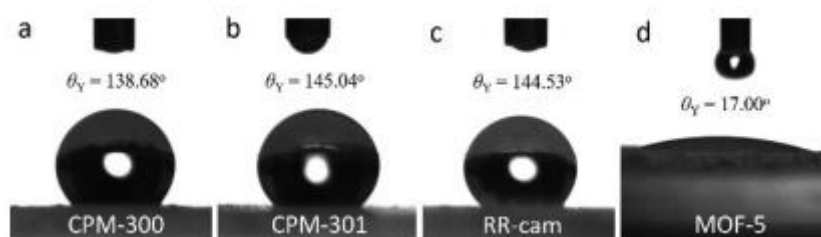
Εικόνα 14: Πολυμερικοί υποκατάστατες που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία poly-MOFs. Το ‘x’ αναπαριστά τον αριθμό των μέθυλο-ομάδων στο όνομα του πολυμερικού υποκαταστάτη ¹⁷

Σε σύγκριση με τα αρχικά MOFs, τα polyMOF παρουσίασαν ενισχυμένη σταθερότητα έναντι του νερού. Για παράδειγμα, το Zn-pbdc-8a παρουσίασε ειδική επιφάνεια BET $856 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, και γωνία επαφής με το νερό 112° . Αφού τα υλικά εκτέθηκαν σε ανοιχτό αέρα για 3 ημέρες, το Zn-pbdc-8a διατήρησε την κρυσταλλική του δομή. Αντίθετα, το MOF-5 έχασε την κρυσταλλική δομή του ύστερα από έκθεση στον αέρα μία ημέρα.

Επιπλέον πολυτοπικά καρβοξυλικά οξέα έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποκαταστάτες για την δημιουργία υδρόφοβων MOFs. Αυτοί οι υποκαταστάτες αποτελούνται κυρίως από αρωματικές ανθρακικές αλυσίδες και πιο σπάνια από αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα.

Το 2018 ανέφεθησαν δύο νέα υδρόφοβα MOFs, τα $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{RR-cam})_3]$ (CPM-300) και $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{RRcam})_3][\text{Zn}_9(\text{btz})_{12}(\text{RR-cam})_3]$ (CPM-301). Η σύνθεση τους βασίστηκε στο χειρόμορφο υποκαταστάτη (1R,3R)-1,2,2-τριμέθυλο-1,3-κύκλοπένταδυκαρβοξυλικό οξύ (1R,3R-camphoric acid) ή όπως αναφέρεται με πιο σύντομα R-R-H₂cam. Η σύγκριση των δύο αυτών νέων MOF έγινε με το MOF-5 το οποίο αποτελείται από δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Η αυξημένη σταθερότητα των CPM-300 και CPM-301 οφείλεται στην παρουσία του R-R-H₂cam στις δομές τους. Η υδρόφοβη φύση τους αποδείχτηκε με βάση την γωνία επαφής των υλικών με το νερό και βρέθηκε να είναι 138.7° για το CPM-300 και 145.0° για το CPM-301, ενώ για το MOF-5, το οποίο είναι ένα καθαρά υδρόφιλο υλικό η γωνία αυτή είναι υπολογισμένη περίπου στις 17° (εικόνα 15). Επίσης υπολογίστηκε και η γωνία επαφής του υποκαταστάτη με το νερό και βρέθηκε ίση με 114.5° . Επιπλέον τα δύο αυτά υλικά έχουν υψηλή σταθερότητα ακόμη και σε θερμό νερό για 1-2 ημέρες. Οι ερευνητές απέδωσαν αυτή

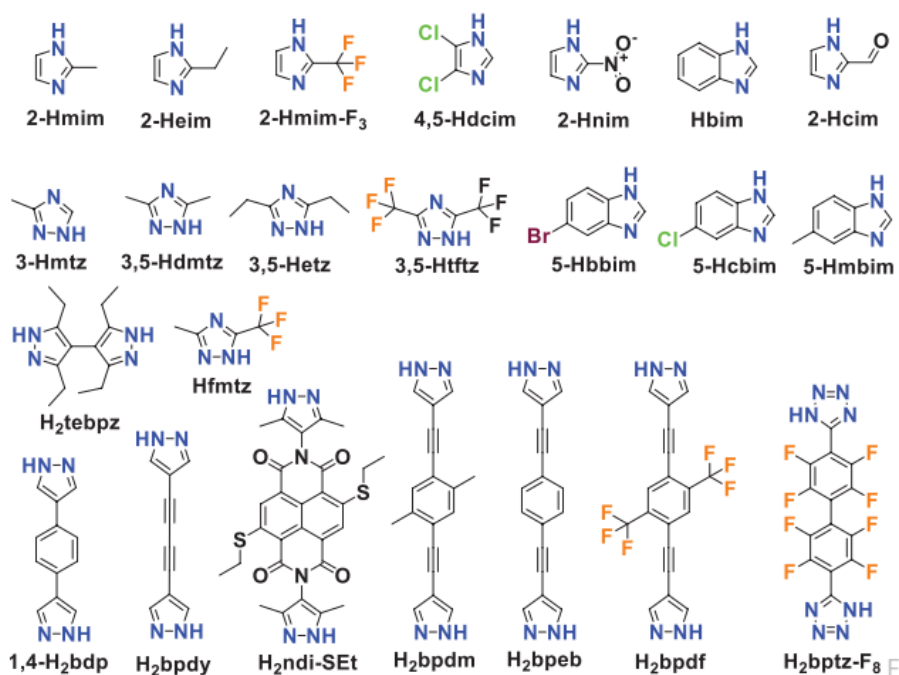
την αυξημένη σταθερότητα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες στην ύπαρξη των μεθυλομάδων στον χειρόμορφο υποκαταστάτη R-R-H₂cam²⁸.



Εικόνα 15 : Γωνίες επαφής του νερού των υλικών CPM-300, CPM-301, RR-cam και MOF-5. Ενώ οι σταγόνες του νερού μπορούν να διατηρηθούν στην επιφάνεια των CPM-300 και CPM-301, τα σταγονίδια του νερού στο MOF-5 αμέσως μετά την επαφή το υλικό θα διαβραχεί σε λιγότερο από 10 δευτερόλεπτα. Ενώ για το RR-cam ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη διαβροχή του δείγματος είναι λιγότερο από 1 λεπτό.

1.8.2.β. Αζόλες.

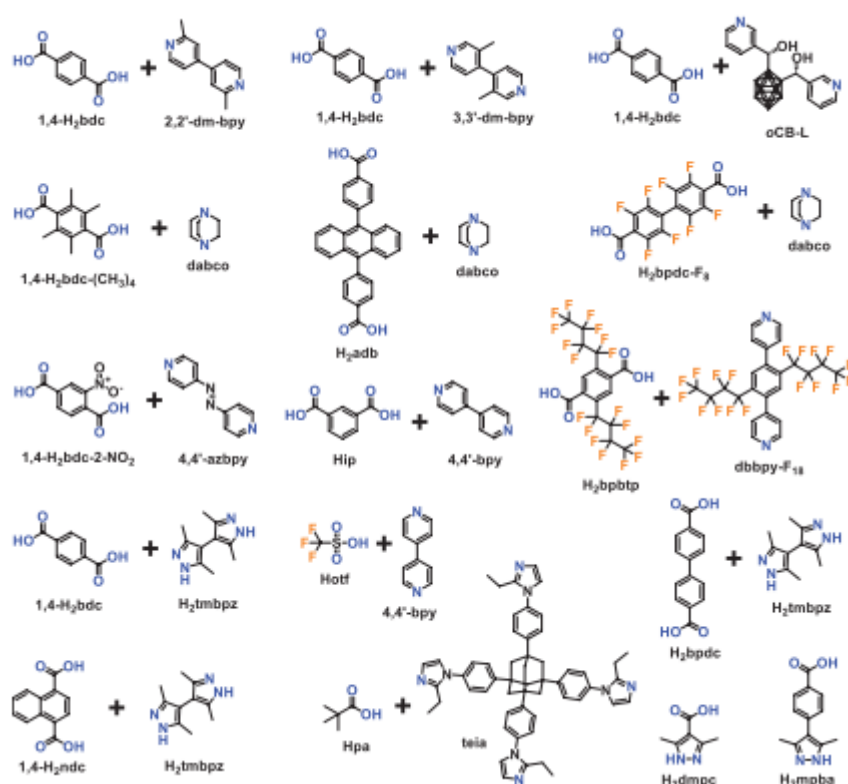
Οι υποκαταστάτες με βάση τις αζόλες και κυρίως μιδαζόλιο, πολυπυραζόλες, τριαζόλες, τετραζόλες¹⁷ χρησιμοποιούνται για την σύνθεση MOFs και μερικοί από αυτούς δείχνονται στην Εικόνα 16. Οι περισσότεροι από αυτούς τους υποκαταστάτες είναι υδρόφοβοι.



Εικόνα 16 : Υποκαταστάτες με βάση τις αζόλες που χρησιμοποιούνται για την απομόνωση υδρόφοβων MOFs¹⁷.

1.8.2.γ. Δότες N και O.

Πολλά υδρόφοβα MOFs μπορούν να συντεθούν με πάνω από έναν τύπο υποκαταστάτη ή με υποκαταστάτη οποίος διαθέτει διαφορετικούς δότες ένταξης κυρίως N και O. Η ύπαρξη τόσο N όσο και O στους υποκαταστάτες δίνει στα υλικά αυτά πληθώρα ιδιοτήτων καθώς και ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και επιπλέον καθίσταται πιο εύκολη η τροποποίηση τους μετέπειτα εξαιτίας της αύξησης των πιθανών θέσεων οι οποίοι μπορούν να δημιουργήσουν νέους δεσμούς. Κάποιοι από αυτούς τους υποκαταστάτες παρουσιάζονται παρακάτω στην εικόνα 17.



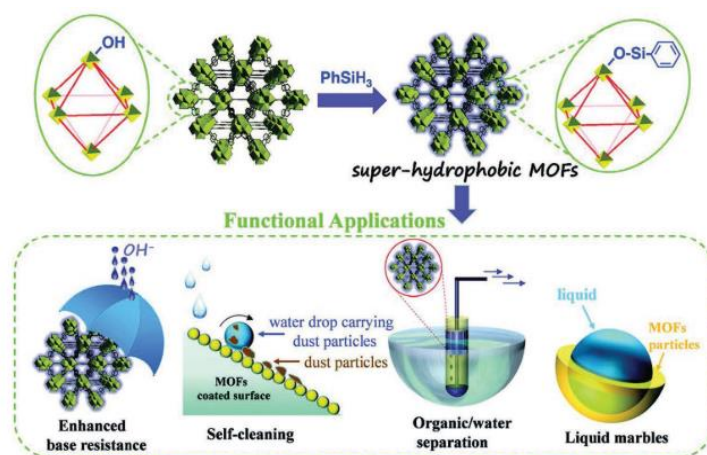
Εικόνα 17 : Υποκαταστάτες με δότες N και O που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση υδρόφωβων MOFs¹⁷

1.9.3. Μετασυνθετική τροποποίηση υδρόφιλων Μέταλλοργανικών Πλέγματων σε υδρόφοβα υλικά

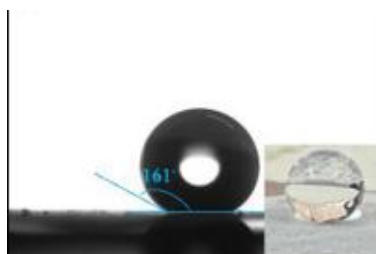
Τα περισσότερα MOFs που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι υδρόφιλα και αποτελούν υποσχόμενα προσροφητικά υλικά λόγω των πλεονεκτημάτων τους, όπως η εύκολη σύνθεση, η μεγάλη επιφάνεια, η υψηλή σταθερότητα και οι πιθανές δυνατότητες εφαρμογές. Οπότε όπως γίνεται αντιληπτό είναι πλέον επιθυμητή μία εύκολη και αποτελεσματική προσέγγιση η οποία θα προσδώσει υδρόφοβο χαρακτήρα σε αυτά τα υδρόφιλα MOFs. Η μετασυνθετική τροποποίηση των MOFs έχει αναπτυχθεί πολύ κατά την τελευταία δεκαετία. Οι αναφερόμενοι μέθοδοι για την μετασυνθετική

τροποποίηση για τη δημιουργία υδρόφοβων MOF μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: υδρόφοβη τροποποίηση της εσωτερικής επιφάνειας και υδρόφοβη τροποποίηση της εξωτερικής επιφάνειας. Η πρώτη προσέγγιση απαιτεί το πολυμερές να διαθέτει θέσεις ικανές ώστε να αλληλοεπιδράσουν είτε με τους υποκαταστάτες υπό ήπιες συνθήκες είτε να υπάρχουν μεταλλικά ιόντα με ακόρεστη σφαίρα ένταξης που επιτρέπουν την σύνδεση οργανικών μορίων. Η δεύτερη προσέγγιση αφορά την προσθήκη πολυμερικού στρώματος πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του MOF και απαιτεί το υλικό να είναι σταθερό ως προς την επικάλυψη. Ο προσδιορισμός της υδροφοβικότητας της εξωτερικής επιφάνειας των MOF προσδιορίζεται από την γωνία επαφής του εκάστοτε υλικού με το νερό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η υψηλή υδροφοβικότητα της εξωτερικής επιφάνειας δεν είναι ενδεικτική της υψηλής εσωτερικής υδροφοβικότητας των πόρων των στερεών και το αντίστροφο. Η μετασυνθετική τροποποίηση και με τις δύο προσεγγίσεις αυξάνει την αντοχή του εκάστοτε υλικού στην υγρασία έχει όμως ως βασικό μειονέκτημα την πιθανότητα μείωσης του πορώδους των υλικών.

Ένα παράδειγμα υδρόφοβου υλικού που απομονώθηκε μέσω μετασυνθετικής τροποποίησης είναι το UiO-66-NH₂-shp (εικόνα 18). Το υλικό αυτό συντέθηκε με αντίδραση του αρχικού υδρόφιλου υλικού UiO-66-NH₂ [Zr₆O₄(OH)₄(1,4-bdc-NH₂)₆] (γωνία επαφής με το νερό $\approx 0^\circ$) με το φαινυλοσιλάνιο (PhSiH₃)²⁹. Το υδρόφοβο υλικό που προέκυψε είχε γωνία επαφής με το νερό ίση με 161° (εικόνα 19). Το ιδιαίτερο σε αυτή την περίπτωση είναι ότι το PhSiH₃ δεν αντέδρασε με τις ελεύθερες αμινομάδες του υποκαταστάτη για την δημιουργία του υδρόφοβου υλικού, αλλά με τις υδροξυλομάδες της μεταλλικής πλειάδας Zr₆O₄(OH)₄. Η τροποποίηση αυτή που περιλαμβάνει αντιδράσεις μεταξύ των μέταλλο-οξο θέσεων των μεταλλικών πλειάδων των MOFs και όχι των υποκαταστατών τους, έχει ως βασικό πλεονέκτημα την διατήρηση του μεγέθους των πόρων των υλικών, οπότε και την διατήρηση της εγγενούς προσβασιμότητας των πόρων διασφαλίζοντας έτσι την υπεροχή τους σε πληθώρα πρακτικών εφαρμογών. Το υλικό το οποίο συντέθηκε παρουσίασε ανθεκτικότητα σε βασικές συνθήκες και ικανοποιητικά αποτελέσματα σε εφαρμογές όπως, ο διαχωρισμός νερού από οργανικούς διαλύτες και ο αυτό-καθαρισμός.



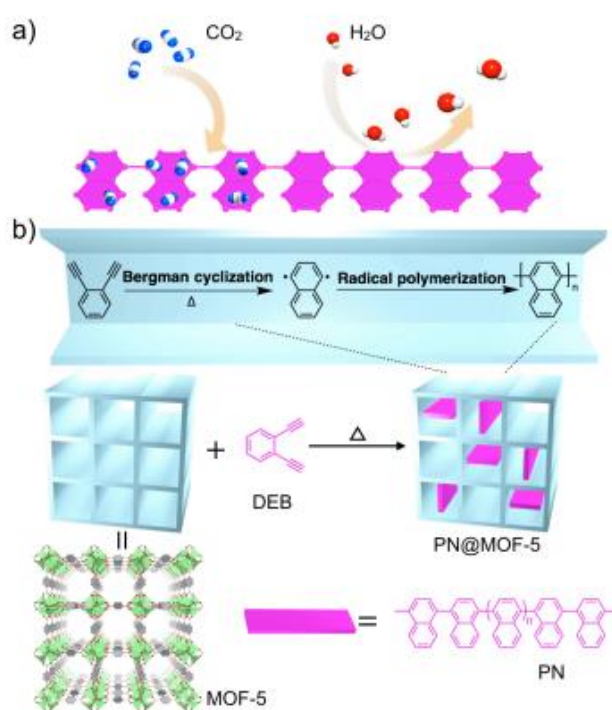
Εικόνα 18 : Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής του υδρόφοβου $UiO-66-NH_2-shr$ και πιθανών εφαρμογών τους²⁹.



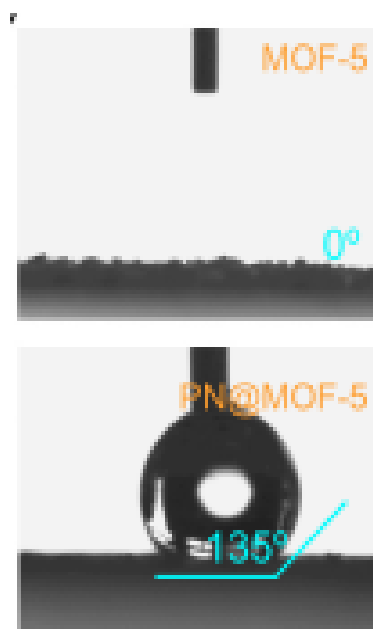
Εικόνα 19 : Γωνία επαφής του υδρόφοβου $UiO-66-NH_2-shr$.

Σε αντίθεση με την παραπάνω πρακτική σύνθεσης υδρόφοβων μέταλλο οργανικών πολυμερών, μία εναλλακτική αποτελεί ο in-situ πολυμερισμός υδρόφοβων μονομερών στο εσωτερικό των πόρων των MOFs. Αυτή η πρακτική δίνει υλικά με εξαιρετικά αποτελέσματα σε εφαρμογές όπως η προσρόφηση CO_2 , καθώς μπορούν να προσλαμβάνουν και να αποθηκεύουν μόρια CO_2 ενώ απωθούν τα μόρια νερού (εικόνα 20). Με αυτή την τεχνική πραγματοποιήθηκε υδρόφοβη μετασυνθετική τροποποίηση του ευαίσθητου στην υγρασία MOF-5³⁰. Σε ένα πρώτο στάδιο της αντίδρασης, ενσωματώθηκε στους πόρους του υλικού το μονομερές 1,2-διαιθυνοβενζόλιο (DEB) και ακολουθήθηκε από θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα μέσω της αντίδρασης κυκλοποίησης Bergman να δώσει πολυναφθαλένιο (PN) στους πόρους του υλικού και με τελικό στάδιο της αντίδρασης τον πολυμερισμό του δίνοντας το σύνθετο PN@MOF-5. Το σύνθετο πλέον υλικό διέθετε υδρόφοβο χαρακτήρα με γωνία επαφής με το νερό ίση με 135° σε αντίθεση με το αρχικό με γωνία επαφής 0° (εικόνα 21). Η μείωση της ειδικής επιφάνειας ($3200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 12 \AA σε $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 6 \AA) του υλικού μετά την τροποποίηση επιβεβαιώνει την εσωτερική τροποποίηση του υλικού. Αποδείχθηκε επίσης ότι η

μέθοδος μετασυνθετικής υδρόφοβης τροποποίησης μέσω του πολυμερισμού αρωματικών ακετυλενίων³¹ στους πόρους των MOFs λειτούργησε επίσης για ένα άλλο MOF Zn, το UMCM-8³².



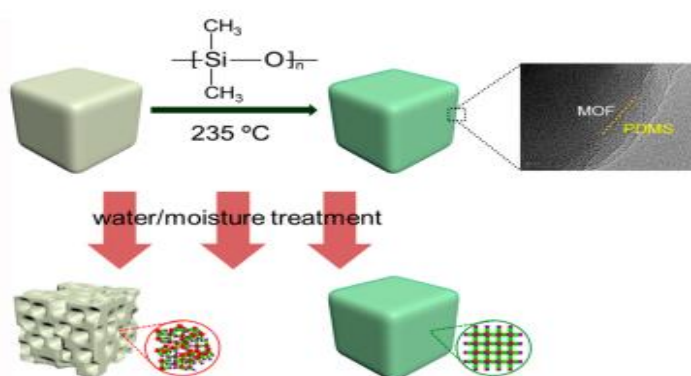
Εικόνα 20 : a) Απεικόνιση της ανταγωνιστικής προσρόφησης CO_2 έναντι H_2O στην επιφάνεια του πολυαφθαλενίου. b) Πολυμερισμός του 1,2-διαιθυλοβενζόλιο (DEB) σε MOF^{31} .



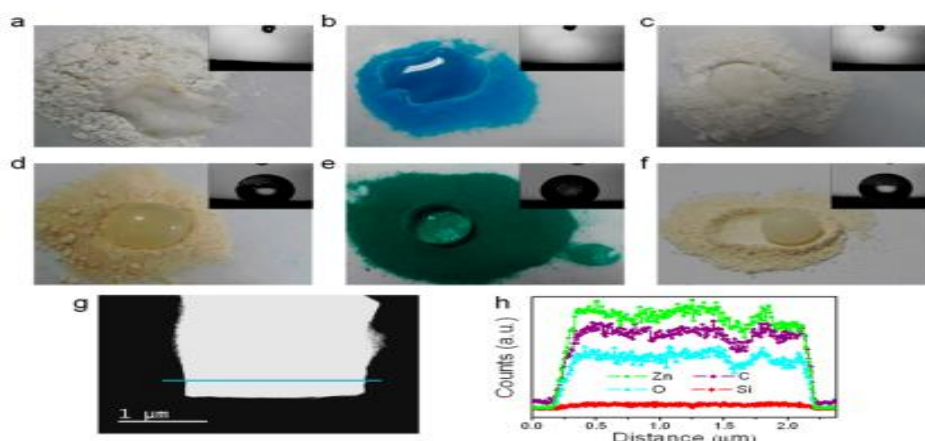
Εικόνα 21 : Σύγκριση των γωνιών επαφής του $MOF-5$ και του υδρόφοβου σύνθετου υλικού $PN@MOF-5^{31}$.

Ένας άλλος τρόπος απομόνωσης υδρόφοβων μέταλλο οργανικών υλικών είναι η τροποποίηση μόνο της εξωτερικής επιφάνειας των υλικών, όποτε με αυτό τον τρόπο ενισχύεται η υδροφοβικότητα , η σταθερότητα καθώς και άλλες φυσικές ή χημικές ιδιότητες. Οι κατηγορίες των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση των εξωτερικών επιφανειών των MOFs , είναι υδρόφοβα μικρά μόρια ή υποκαταστάτες, ανόργανα υλικά και οργανικά πολυμερή.

Η επικάλυψη της επιφάνειας των MOFs με συγκεκριμένα διαθέσιμα εμπορικά υδρόφοβα πολυμερή αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο για την μετασυνθετική υδρόφοβη τροποποίηση αυτών των υλικών. Ένα από αυτά που έχει χρησιμοποιηθεί για τον σκοπό αυτό είναι το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) (εικόνα 22). Ουσιαστικά η προσέγγιση που παρουσιάζεται σε αυτή την περίπτωση είναι η επίστρωση της εξωτερικής επιφάνειας των MOFs από ένα υδρόφοβο προστατευτικό στρώμα με σκοπό την αύξηση της αντοχής του υλικού στην υγρασία με ταυτόχρονη διατήρηση των αρχικών χαρακτηριστικών – ιδιοτήτων τους³³. Η επικάλυψη των MOFs προκύπτει από την θερμική κατεργασία τους στους 230°C μαζί με το πολυμερές. Τα πτητικά και χαμηλού μοριακού βάρους μόρια σιλικόνης, τα οποία προκύπτουν από τη θερμική αποικοδόμηση του PDMS, εναποτίθεντο στην επιφάνεια των MOFs και στη συνέχεια δημιουργούν την υδρόφοβη επικάλυψη σιλικόνης. Σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι το γεγονός ότι είχε εξαιρετικά αποτελέσματα σε υλικά ευαίσθητα στην υγρασία όπως το MOF-5, HKUST-1 και ZnBT με γωνία επαφής περίπου 0°. Μετά την επικάλυψη απέκτησαν γωνία επαφής με το νερό πάνω από 132° και ένα σημαντικό πλεονέκτημα τους είναι ότι δεν επηρεάστηκε το μέγεθος των πόρων τους (εικόνα 23).



Εικόνα 22 : Απεικόνιση της επικάλυψης πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) στην επιφάνεια του MOF και βελτίωση του υδρόφοβου χαρακτήρα του υλικού³³.



Εικόνα 23: Φωτογραφίες των *a)* MOF-5, *d)* MOF-5 τροποποιημένο με πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS), *b)* HKUST-1, *e)* τροποποιημένο HKUST-1 με PDMS, *c)* ZnBT και *f)* ZnBT τροποποιημένο PDMS μετά την τοποθέτηση σταγόνας νερού στα δείγματα. Οι γωνίες των υλικών *d*, *e* και *f* είναι 128° , 130° και 130° , αντίστοιχα³³.

1.10. Πιθανές Εφαρμογές Υδρόφοβων Μέταλλο-Οργανικών Πολυμερών.

1.10.a. Γενικά στοιχεία

Τα υδρόφοβα MOFs λόγω συνδυασμού πορώδους και υδρόφοβου χαρακτήρα, τα καθιστούν υλικά με μοναδική απόδοση για ορισμένες ειδικές εφαρμογές. Η ικανότητα διαχωρισμού που διαθέτουν τα MOFs αποτελούν την πλέον σημαντική εφαρμογή τους. Τα υδρόφοβα MOF διαθέτουν εγγενή πλεονεκτήματα για ορισμένα σημαντικά συστήματα διαχωρισμού στα οποία αναπόφευκτα εμπλέκεται το νερό και μειώνει σημαντικά την απόδοση των προσροφητικών υλικών, όπως η δέσμευση CO₂ παρουσία υγρασίας, ο διαχωρισμός αλκοολών - νερού και η απομάκρυνση περιβαλλοντικών ρύπων από το νερό ή τον αέρα. Επιπλέον τα υδρόφοβα MOFs αποτελούν μία ειδική κατηγορία ετερογενών καταλυτών που παρουσιάζουν βελτιωμένες αποδόσεις σε καταλυτικές αντιδράσεις σε ορισμένα υδρόφοβα υποστρώματα. Λόγω της χαμηλής τους συγγένειας προς το νερό, τα υδρόφοβα MOFs ουσιαστικά δεν παρουσιάζουν πρόσληψη νερού, ακόμη και σε κορεσμένες πιέσεις υδρατμών. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση ενέργειας με την αναγκαστική διεύθυνση νερού στους υδρόφοβους πόρους τους σε υψηλές πιέσεις. Οι προαναφερθείσες εφαρμογές βασίζονται τόσο στο πορώδες όσο και στην εσωτερική υδροφοβικότητα των πόρων των υδρόφοβων MOFs. Από την άλλη πλευρά, πολλά υδρόφοβα MOFs διαθέτουν εξαιρετική υδρόφοβη εξωτερική επιφάνεια και αποτελούν πολλά υποσχόμενα υλικά επικάλυψης για αντιδιαβρωτικούς και αυτό-καθαριστικούς σκοπούς. Πιο συγκεκριμένα τα υδρόφοβα μέταλλο οργανικά πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί σε

εφαρμογές όπως είναι ο διαχωρισμός ελαίων από το νερό, ως αισθητήρες, σαν φορείς θερμότητας κ.α.¹⁷.

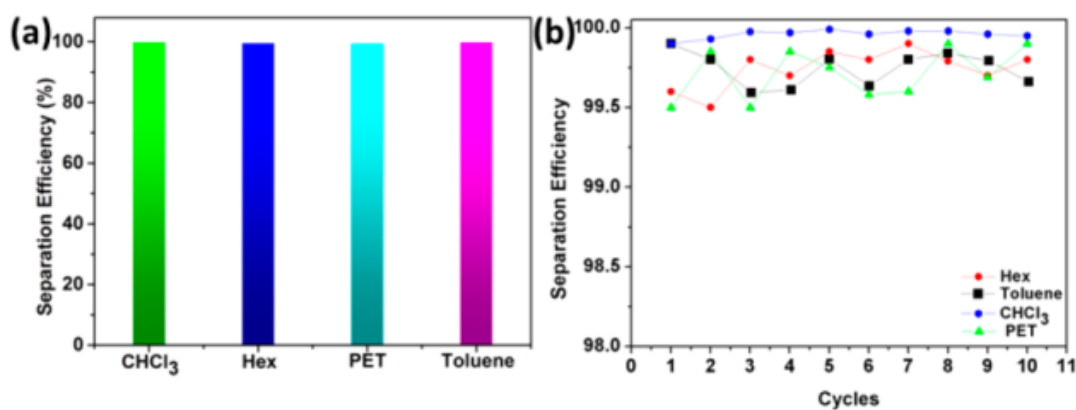
1.10.β. Προσροφητικός Διαχωρισμός Ελαίων ή Αλκοολών από το νερό

Οι πετρελαιοκηλίδες και τα οργανικά βιομηχανικά απόβλητα στους ωκεανούς αποτελούν ένα μείζον πρόβλημα τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για τα θαλάσσια όντα, καθώς αποτελούν σοβαρές απειλές για το περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων. Ο καθαρισμός του νερού από έλαια, χωρίς να πλήττονται τα θαλάσσια οικοσυστήματα ή να προκαλείται περιβαλλοντική ρύπανση, αποτελεί ένα δύσκολο έργο. Η χρήση προσροφητικών υλικών για τον διαχωρισμό ελαίων από το νερό, αποτελεί μία βιώσιμη προοπτική λόγω τους χαμηλού κόστους και της απλότητας της κατά την εφαρμογή της. Τα υδρόφοβα MOFs λόγω της αντοχής τους στην υγρασία, αποτελούν μια κατηγορία υλικών πολλά υποσχόμενων για τον διαχωρισμό ελαίων από το νερό, συγκριτικά με άλλα πορώδη υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν, όπως τα αργιλοπυριτικά, ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας, άμμος και βαμβακερές ίνες. Τα τροποποιημένα (ακίνητοποιημένα) υλικά είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την παρασκευή αποδοτικών υλικών ρόφησης ελαίων, όπως είναι τα πλέγματα/ μεμβράνες, σπόγγοι, γραφένιο, φίλτρα χαρτιού και βαμβακερά υφάσματα. Η διαβρεξιμότητα της επιφάνειας, η αντοχή στο νερό και η υδατική σταθερότητα είναι τα πιο σημαντικά κριτήρια για αυτή την εφαρμογή.

Επιπλέον τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως οι βιοαλκοόλες έχουν προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον κυρίως λόγω της έλλειψης των ορυκτών πόρων καθώς και των σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκύπτουν από την χρήση τους^{34,35}. Ο προσροφητικός διαχωρισμός που πραγματοποιείται με πορώδη υλικά αποτελεί μία από τις οικονομικότερες και πιο ασφαλείς για το περιβάλλον πρακτικές ανάκτησης των βιοαλκοολών από τα υγρά ζύμωσης που παράγονται στη βιομάζα. Η χρήση υδρόφοβων MOFs για τον διαχωρισμό μιγμάτων αλκοολών -νερού αποτελεί μία πιθανή λύση αφού τα υλικά αυτά παρουσιάζουν χαμηλότερη συγγένεια με το νερό σε σχέση με υλικά που έχουν εφαρμοστεί στο παρελθόν (ζεόλιθοι, ρητίνες, ενεργός άνθρακας)³⁶. Χαρακτηριστικά όπως η ειδική επιφάνεια, ο υδρόφοβος χαρακτήρας και το μέγεθος των πόρων είναι σημαντικά κριτήρια για την απόδοση ρόφησης των υλικών αυτών.

Γνωστά μέταλλο οργανικά υλικά τροποποιήθηκαν με σκοπό την μετατροπή τους σε υδρόφοβα για τον διαχωρισμό ελαίου/νερού. Η αντίδραση μεταξύ των ακόρεστων θέσεων των μετάλλων στα υλικά MIL-101(Cr), UiO-66, ZIF-67 και HKUST-1 με το 1-αμινοδεκαοκτάνιο (OA) χρησιμοποιήθηκε για να απομονωθούν τα σύνθετα υδρόφοβα υλικά S-MOFs³⁷. Ο υδρόφοβος χαρακτήρας που έχουν αποκτήσει τα υλικά είναι αποτέλεσμα της μακριάς υδρόφοβης αλκαλικής αλυσίδας του OA, το οποίο

διαθέτει χαμηλή ενεργειακή επιφάνεια και συνδέεται στην επιφάνεια των MOFs. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να ληφθούν υλικά με υψηλή αντοχή στην υγρασία και την διαβρεξιμότητα τα οποία όμως διέθεταν το πορώδες των αρχικών υλικών. Δεδομένου των παραπάνω χαρακτηριστικών, τα σύνθετα υλικά S-MOF παρουσίασαν εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης ελαίων. Τα υλικά τα οποία λήφθηκαν είχαν γωνίες επαφής με το νερό μεγαλύτερες από 150° και ιδιαίτερα ελαιόφιλο χαρακτήρα. Η σύνθεση των σύνθετων υλικών S-MOFs πραγματοποιήθηκε σε ένα στάδιο με την ανάδευση των αρχικών υλικών με το OA για 24 ώρες. Τα σύνθετα υλικά που απομονώθηκαν πέρα από τον υδρόφοβο χαρακτήρα διατήρησαν την κρυσταλλικότητά τους και οι ειδικές επιφάνειες BET των υλικών δεν μεταβλήθηκαν μετά τη διαδικασία της τροποποίησης. Με σκοπό την πρακτική εφαρμογή του διαχωρισμού νερού/ελαίων τα υλικά ακινητοποιήθηκαν σε εμπορικά διηθητικά χαρτιά. Σε μείγματα νερού και ελαίων έγινε εφικτός ο διαχωρισμός χωρίς την επίδραση κάποιας εξωτερικής πίεσης, παρά μόνο με την επίδραση της βαρύτητας. Τα αποτελέσματα έδειξαν απομάκρυνση περίπου 99.9% στα έλαια από το νερό και επιπλέον τα υλικά είχαν και το πλεονέκτημα της επαναχρησιμοποίησης έως δέκα φορές (εικόνα 24)³⁷. Ο μηχανισμός που βασίζεται ο διαχωρισμός μπορεί να αποδοθεί στα μόρια του OA στη επιφάνεια των υλικών που προσδίδουν υδρόφοβο χαρακτήρα και έτσι επιτρέπουν μόνο την διέλευση του ελαίου από το διηθητικό χαρτί και όχι του νερού.

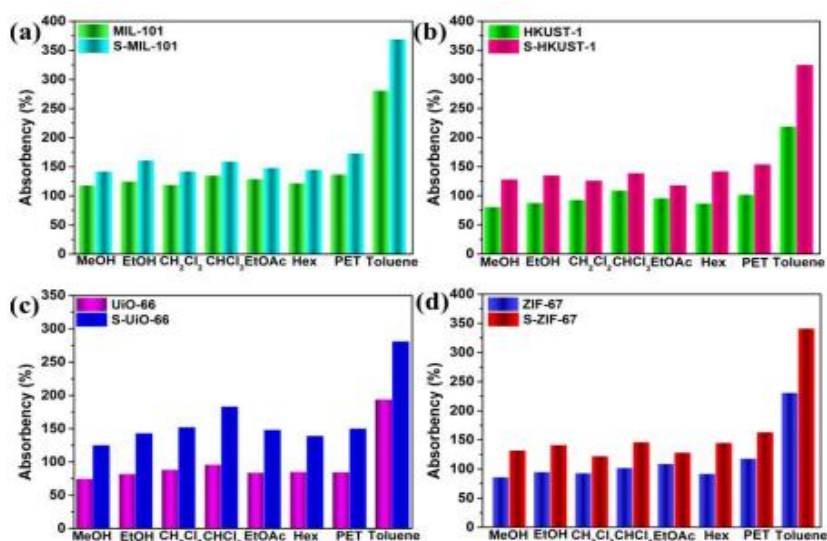


Εικόνα 24a : a) Απόδοση της αντίδρασης διαχωρισμού διαφορετικών οργανικών διαλυτών από το σύνθετο υλικό S-MIL-101(Cr). b) Επαναληψιμότητα των αντιδράσεων διαχωρισμού οργανικών διαλυτών από το νερό από το S-MIL-101(Cr)³⁷.



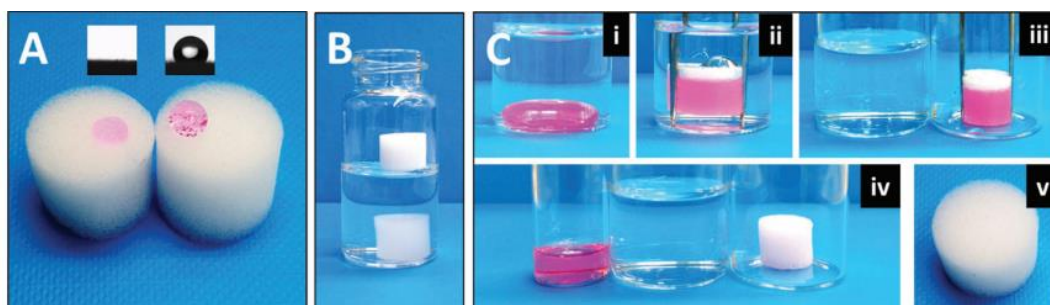
Εικόνα 24b: Ποιοτικός διαχωρισμός οργανικού διαλύτη από υδατικό διάλυμα.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα χαρακτηριστικά των σύνθετων υδρόφωβων υλικών (πορώδες και ειδική επιφάνεια), τα υλικά αυτά κρίθηκαν ικανά για την απορρόφηση διάφορων οργανικών διαλυτών (ειδικά μη πολικών ή ασθενώς πολικών). Τα αποτελέσματα για την προσρόφηση οργανικών διαλυτών από τα S-MOFs συγκριτικά με τα αρχικά υλικά ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά, όπως φαίνεται στην εικόνα παρακάτω(εικόνα 25)³⁷.



Εικόνα 25: Απεικόνιση της απορρόφησης ποικίλων οργανικών διαλυτών από MOFs και S-MOFs.

Επίσης έχει αναφερθεί μια απλή μέθοδος αποτελούμενη από ένα βήμα για την ανάπτυξη μεταλλοργανικών υλικών σε σπόγγους μελαμίνης. Οι σπόγγοι αυτοί αποτελούν υλικά με χαμηλό κόστος, ελαφριά, εμπορικά διαθέσιμα, ιδιότητες που τα καθιστούν εξαιρετικά υποστρώματα για την ανάπτυξη σύνθετων υλικών ή την ακινητοποίηση υλικών στην επιφάνεια τους για εφαρμογές όπως είναι ο καθαρισμός πετρελαιοκηλίδων. Ένα υλικό που έχει επιλεγεί για αυτό τον σκοπό είναι το ZIF-8. Η επιλογή του συγκεκριμένου υλικού έγινε λόγω της υψηλής σταθερότητας του και χαμηλού κόστους. Επιπλέον, η ύπαρξη αρκετών θέσεων αζώτου στους σπόγγους μελαμίνης παρέχει άφθονες πιθανές θέσεις δέσμευσης για την ανάπτυξη των κρυστάλλων του ZIF-8, γεγονός που τα καθιστά έναν εξαιρετικό συνδυασμό για ανάπτυξη των 3D δομών του ZIF-8 χωρίς κάποια περαιτέρω τροποποίηση. Οι κρύσταλλοι του ZIF-8 μπορούν να αναπτυχθούν σε όλη την επιφάνεια της μελαμίνης *in situ*³⁸. Κατόπιν της τροποποίησης των σπόγγων μελαμίνης με το ZIF-8 το σύνθετο υλικό απέκτησε γωνία επαφής με το νερό ίση με 120°. Η σταθερότητα των ZIF-8-σπόγγων που λήφθηκαν εξετάστηκε από πειράματα άσκησης πίεσης στους σπόγγους καθώς η γωνία επαφής στα υδρόφοβα υλικά δεν μεταβλήθηκε για δέκα κύκλους πειραμάτων συμπίεσης και αυτό απέδειξε την σταθερότητα του MOF στον σπόγγο καθώς οι 3D δομές δεν μπορούν εύκολα να καταστραφούν. Επιπλέον οι σπόγγοι παρουσίασαν εξαιρετικές ικανότητες ρόφησης για ένα ευρύ φάσμα οργανικών διαλυτών, ενώ μπορούσαν να αυξήσουν το βάρος τους κατά 74-145 φορές αναλόγως με την πυκνότητα του κάθε διαλύτη (εικόνα 26)³⁸. Οι μηχανικές ιδιότητες τους, το πορώδες και η ικανότητα ρόφησης τα καθιστούν αρκετά καλές επιλογές για την απομάκρυνση πετρελαιοκηλίδων. Σε πειράματα προσομοίωσης που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν μείγματα χλωροφορμίου με νερό και τα αποτελέσματα έδειξαν απομάκρυνση του χλωροφορμίου σε ποσοστό 85% από τον υδρόφοβο σπόγγο.



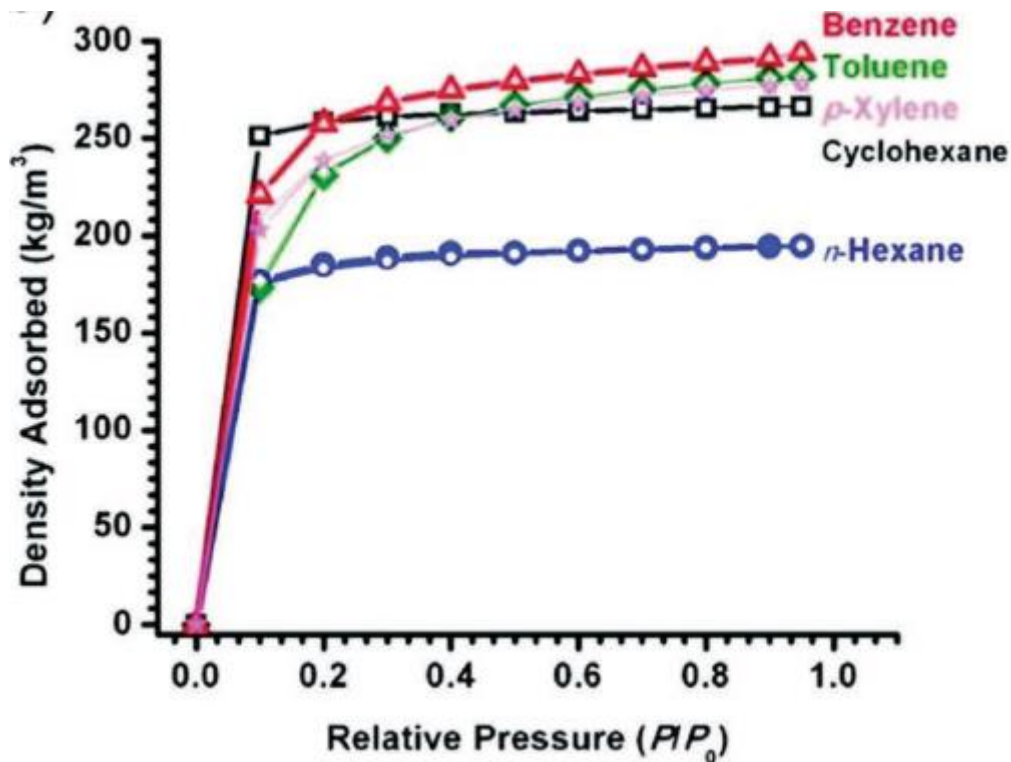
Εικόνα 26: Φωτογραφίες από A) σταγονιδίων νερού (βαμμένο με ροδαμίνη πάνω στο σφουγγάρι μελαμίνης πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την τροποποίηση του με το ZIF-8 και η αντίστοιχη γωνία επαφής τους, B) Σφουγγάρι μελαμίνης και τροποποιημένο σφουγγάρι με ZIF-8 μετά την τοποθέτησή τους σε νερό, C) διαδικασία καθαρισμού και ανάκτησης χλωροφορμίου με τη χρήση του τροποποιημένου σφουγγαριού με ZIF-8: i) χλωροφόρμιο (βαμμένο με το Κόκκινο του Νείλου) στον πυθμένα του νερού, ii) άμεση απορρόφηση του χλωροφορμίου μόλις έρθει σε επαφή με το τροποποιημένο σπόγγο, (iii) το

καθαρισμένο νερό και το χλωροφόρμιο που περιέχει το τροποποιημένο σφουγγάρι με το MOF, (iv) το ανακτημένο χλωροφόρμιο, το νερό και το τροποποιημένο σφουγγάρι με το ZIF-8 μετά από απομάκρυνση του οργανικού διαλύτη ν) το ανακυκλωμένο σφουγγάρι μελαμίνης με το ZIF-8 μετά από την έκπλυση του με μεθανόλη και ξήρανση σε φούρνο³⁸.

1.10.γ. Διαχωρισμός και Αποθήκευση Αερίων

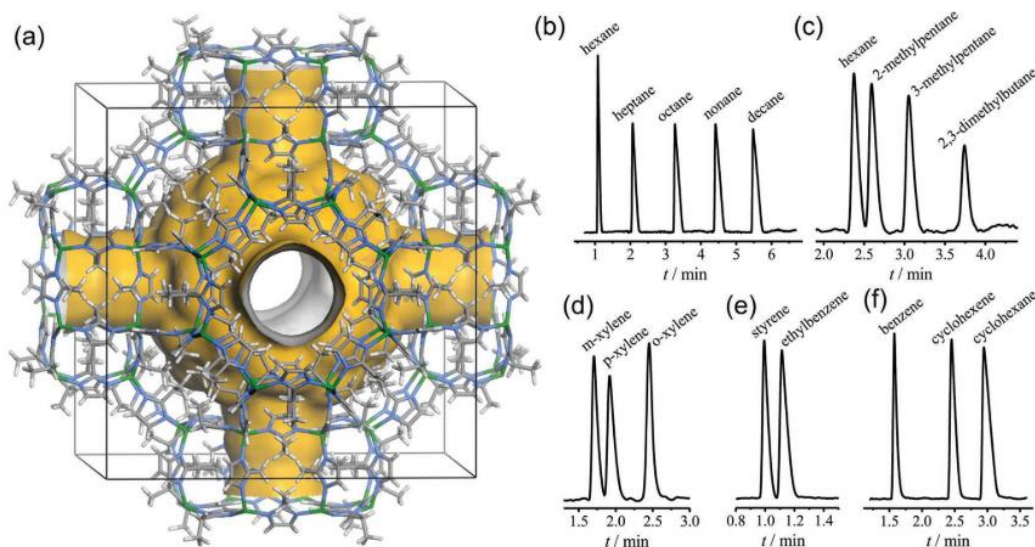
Η πρόσληψη αερίων από τα MOFs είναι μία από τις εφαρμογές των υλικών αυτών που έχουν μελετηθεί εκτενώς την τελευταία δεκαετία. Οι ιδιαίτερες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά, όπως είναι το τα τρισδιάστατα πορώδη δίκτυα, οι μεγάλες ειδικές επιφάνειες, η θερμική τους σταθερότητα κλπ. τα καθιστούν εξαιρετικά υλικά για την αποθήκευση και τον διαχωρισμό αερίων. Η εκλεκτικότητα και η μέγιστη ικανότητα ρόφησης αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα για την αξιοποίηση τους από την βιομηχανία. Η αποθήκευση και ο διαχωρισμός ελαφρών υδρογονανθράκων αποτελεί μία σημαντική εφαρμογή για την χημική βιομηχανία με ευρύτερα οφέλη στην οικονομία. Οι καθαρές πρώτες ύλες είναι απαραίτητες για την παραγωγή πολυμερών υψηλής ποιότητας γι' αυτό είναι αναγκαία μία τεχνική βιώσιμη για τον διαχωρισμό τους, κάτι που σήμερα επιτυγχάνεται με κρυοαπόσταξη, μία από τις πιο ενεργειακά, συνεπώς και οικονομικά δαπανηρές διαδικασίες στη χημική βιομηχανία. Επιπλέον, η αποθήκευση ελαφρών αρωματικών υδρογονανθράκων είναι ζωτικής σημασίας για τη μετατροπή τους σε χημικά προϊόντα καθώς και τη χρήση τους ως καύσιμα.

Ερευνητές κατάφεραν να αναπτύξουν υδρόφοβα φθορίζοντα MOFs τα FMOF-1 και FMOF-2³⁹ τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση μιας ποικιλίας υδρογονανθράκων C6–C8 που βρίσκονται συνήθως σε κλάσματα του πετρελαίου. Οι προσρόφηση βενζολίου, κυκλοεξανίου, n-εξανίου, p-ξυλενίου και τολουολίου από αυτά τα υλικά ήταν 290, 300, 190, 265 και 270 kg m⁻³, αντίστοιχα (εικόνα 27). Αυτές οι ισχυρές ροφήσεις σε χαμηλή πίεση υποδηλώνουν την παρουσία ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ροφητών και προσροφούμενων υδρογονανθράκων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η πρόσληψη υδρογονανθράκων βασίζεται κυρίως στους εσωτερικούς υδρόφοβους πόρους και το μέγεθος των πόρων των υλικών.



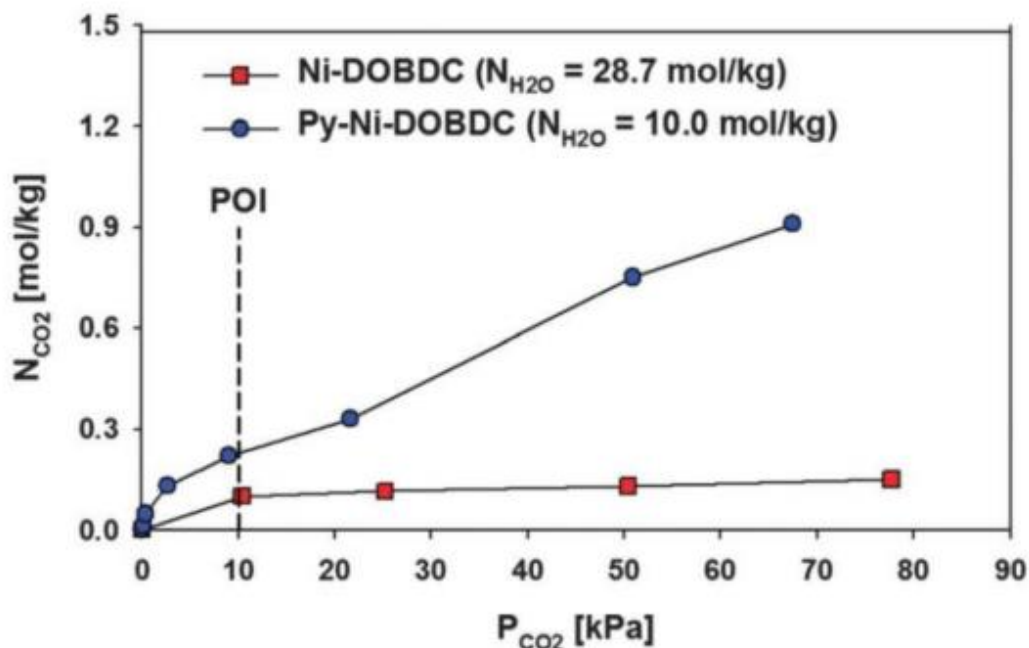
Εικόνα 27: Απεικόνιση της απορρόφηση οργανικών διαλυτών από υδρόφοβα φθορίζοντα MOFs³⁹

Ένα άλλο υδρόφοβο MOF που μελετήθηκε για τον διαχωρισμό αλκοολών και αρωματικών υδρογονανθράκων από το νερό είναι το υδρόφοβο MAF-6²³ (RHO-[Zn(eim)2], όπου eim = 2-ethylimidazole) (εικόνα 28a). Ο διαχωρισμός επιτεύχθηκε λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους των πόρων και στην εγγενή υδρόφοβη φύση της δομής των πόρων του υλικού. Ο διαχωρισμός μελετήθηκε με την βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας (GC) και απέδειξε την ικανότητα εκλεκτικότητας του υλικού και τον εξαιρετικό διαχωρισμό για διαφορετικούς γραμμικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (εικόνα 28b). Επιπλέον αρκετά ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι το υλικό είναι ικανό να διαχωρίζει με επιτυχία κορεσμένα και ακόρεστα μόρια με παρόμοιες δομές.



Εικόνα 28: *a) Δομή του MAF-6 και GC χρωματογραφήματα για τον διαχωρισμό b) γραμμικών αλκανίων, c) εξανίου και των διακλαδισμένων ισομερών του, d) ισομερή ξυλλοίου, e) στυρένιο και αιθυλοβενζόλιο, f) βενζόλιο, κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο²³*

Ωστόσο πέρα από την προσρόφηση υδρογονανθράκων τα μέταλλο οργανικά πολυμερή έχουν μελετηθεί εκτενώς για την ρόφηση του CO₂, αέριο που σχετίζεται με το σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου. Τα υδρόφοβα MOFs μπορούν να αποτελέσουν υλικά με πολύ καλές προοπτικές για την προσρόφηση CO₂ παρουσία νερού, δεδομένης της δομικής σταθερότητας που παρουσιάζουν αυτά στην υγρασία. Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκε η ανταγωνιστική ρόφηση CO₂ και νερού για δύο MOFs, το Ni-MOF-74 και το τροποποιημένο με πυριδίνη Ni-MOF-74 (Py-Ni-MOF-74)⁴⁰ το οποίο χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβο κατόπιν της τροποποίησης με την πυριδίνη που προσδίδει την υδρόφοβη φύση στους πόρους του. Η παρουσία νερού στην προσρόφηση του CO₂ μελετήθηκε περαιτέρω με μετρήσεις ισόθερων προσρόφησης CO₂ αφού τα δύο υλικά είχαν κατεργαστεί σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 45% (εικόνα 29). Σε όλες τις διαφορετικές σχετικές πιέσεις που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα το υδρόφοβο υλικό παρουσίαζε μεγαλύτερη προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με το υδρόφιλο. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλύτερη προσρόφηση CO₂ παρουσία υγρασίας μετά την μετασυνθετική τροποποίηση του υλικού με την πυριδίνη, που το κατέστησε υδρόφοβο.

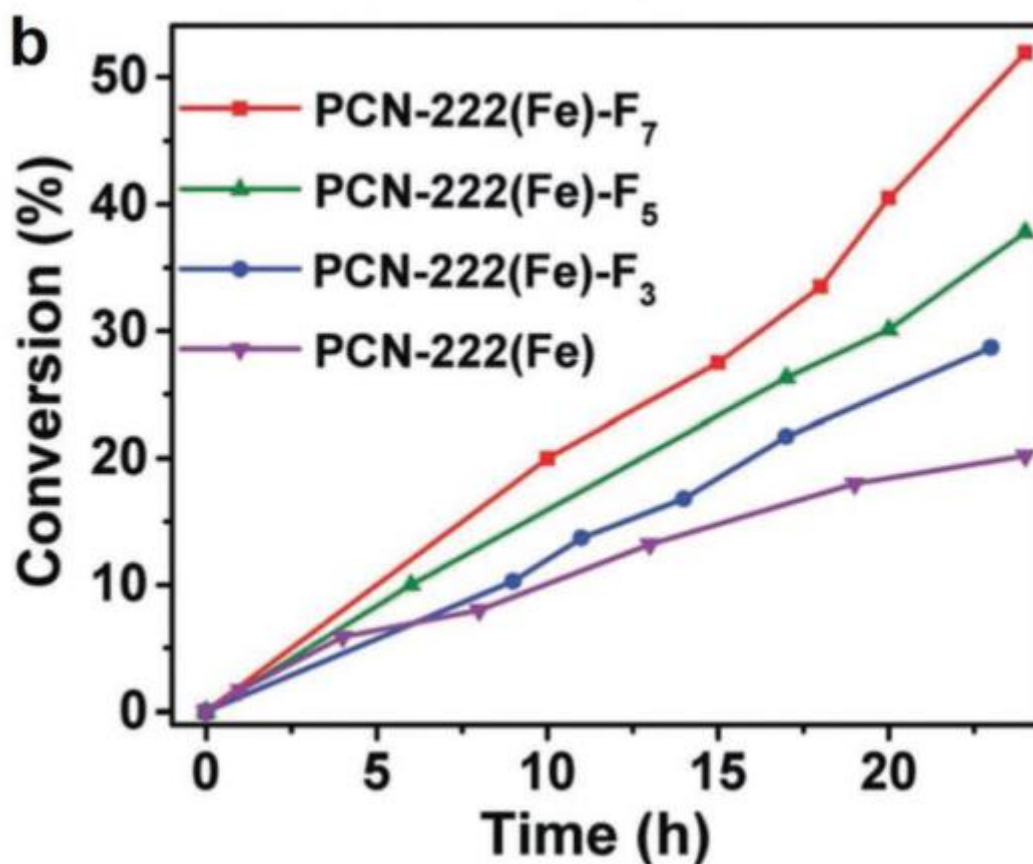


Εικόνα 29: Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης CO_2 για τα μέταλλο-οργανικά πολυμερή Ni-MOF-74 και Py-Ni-MOF-74⁴⁰.

1.10.δ. Κατάλυση

Έχουν γίνει αρκετές μελέτες για την χρήση των MOFs ως καταλύτες και μερικές ερευνητικές ομάδες έχουν παρουσιάσει την υψηλή καταλυτική απόδοση υδρόφοβων υλικών. Λόγω της υδρόφοβης φύσης τους έχουν δείξει ιδιαίτερα εκλεκτική καταλυτική δράση σε συγκεκριμένα υποστρώματα. Μία ερευνητική ομάδα έχει μελετήσει το υδρόφοβο πορφυρινικό MOF PCN-222(Fe) $[Zr_6(\mu_3-O)_8(\mu_3-OH)_4(COO)_8(OH)_4(H_2O)_8(tcpp)_2]$ ως προς την καταλυτική του δράση στην οξείδωση του κύκλοεξανίου σε κύκλοεξανόνη και κύκλοεξανόλη (γνωστά ως KA oil). Το PCN-222(Fe) διαθέτει οκτάεδρή δομή και τον τετρατοπικό πορφυρινικό υποκαταστάτη $TCPP^{4-}$, και αποτελείται από μικρά τριγωνικά (8 Å) και μεγάλα εξαγωνικά (36 Å) 1D κανάλια. Η μετασυνθετική τροποποίηση για την δημιουργία του υδρόφοβου MOF επιτεύχθηκε με την αντικατάσταση των τερματικών υδροξυλομάδων με υπερφθοροκαρβοξυλικές ομάδες, τριφθοροξικές, πενταφθοροπροπιονικές ή επταφθοροβουτυρικές δίνοντας τα παρακάτω υλικά PCN-222(Fe)-F₃, PCN-222(Fe)-F₅, και PCN-222(Fe)-F₇ αντίστοιχα. Τα υδρόφοβα υλικά με γωνίες επαφής 51°, 110° και 137° αντίστοιχα (σε σχέση με το αρχικό υλικό το οποίο έχει γωνία επαφής περίπου 10°), παρουσίασαν χαμηλότερες ειδικές επιφάνειες σε σχέση με το αρχικό υλικό¹⁷. Τα υδρόφοβα υλικά έδειξαν μεγαλύτερες καταλυτικές αποδόσεις 45-50% συγκριτικά με το υδρόφιλο με απόδοση αντίδρασης 21%, ενώ από τα υδρόφοβα υλικά αυτό με καλύτερη καταλυτική δράση ήταν αυτό με τα περισσότερα φθόρια στην δομή του

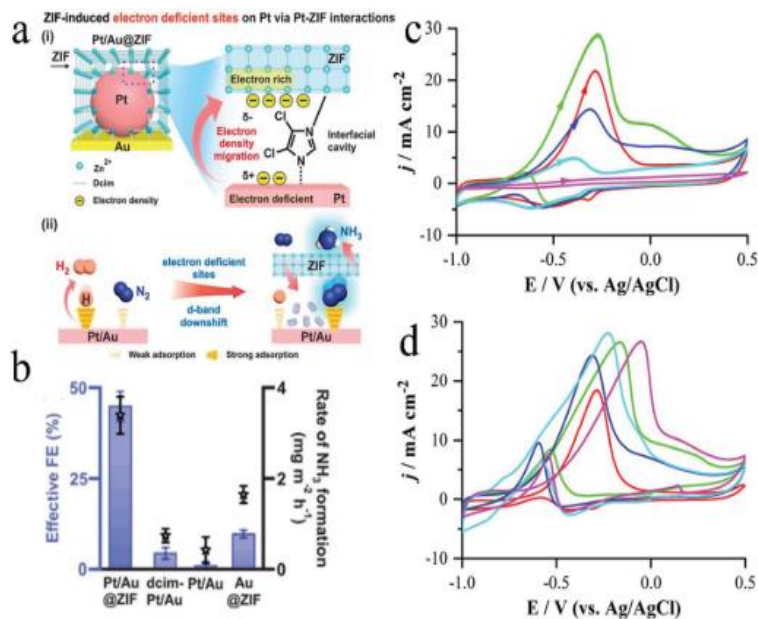
(εικόνα 30). Η ενίσχυση της καταλυτικής δράσης της αντίδρασης, οφείλεται στον υδρόφοβο χαρακτήρα της εσωτερικής επιφάνειας των πόρων του κάθε υλικού.



Εικόνα 30: Επί τις εκατό απόδοση των καταλυτικών αντιδράσεων των υδρόφοβων $PCN-222(Fe)-F_3$, $PCN-222(Fe)-F_5$, και $PCN-222(Fe)-F_7$ και του υδρόφιλου $PCN-222(Fe)$ ¹⁷.

Η ηλεκτροχημική μετατροπή αλκοολών σε αλδεΐδες/κετόνες ή οργανικά οξέα είναι μια σημαντική διαδικασία για την παραγωγή αρωμάτων ή πρόσθετων τροφίμων. Ο Pt ή κράματα Pt χρησιμοποιούνται κυρίως ως ηλεκτροκαταλύτες και παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις στις αντιδράσεις αλλά χαμηλή εκλεκτικότητα. Τα υδρόφοβα MOFs έχουν αποδειχθεί ότι αποτελούν πλέον υποσχόμενα υλικά για το διαχωρισμό ελαίων -νερού. Αυτή η ιδιότητα έχει προκάλεσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον στην σχέση μεταξύ του υδρόφοβου χαρακτήρα και της εκλεκτικότητας των καταλυτών.

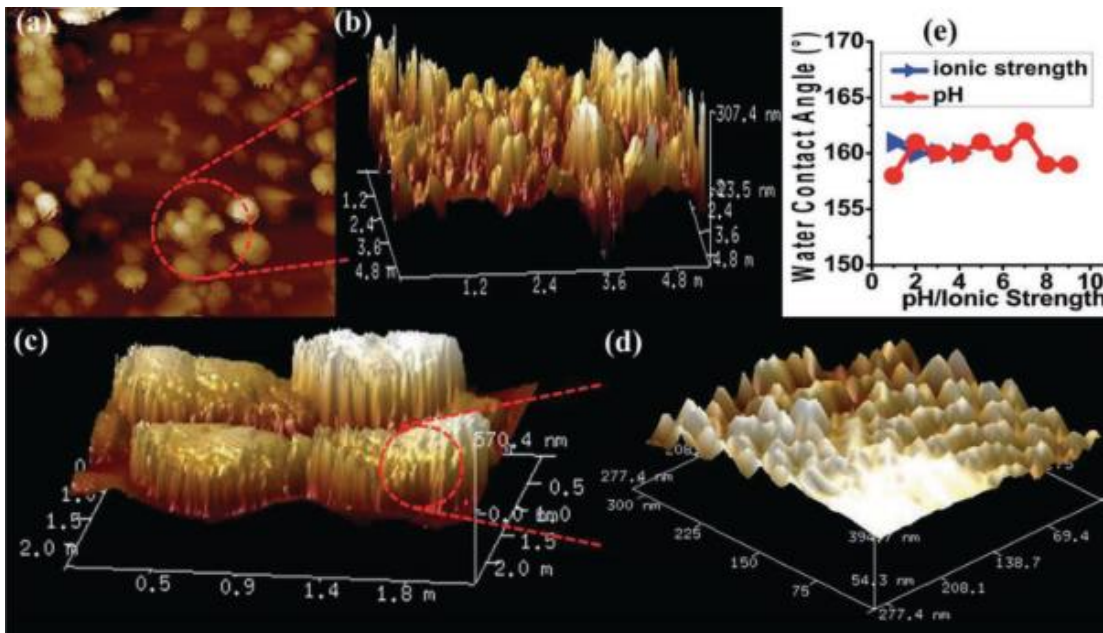
Στην ηλεκτροκατάλυση τα υδρόφοβα MOFs επικαλύπτουν το ηλεκτρόδιο του Pt. Ο τροποποιημένος καταλύτης Pt με το υδρόφοβο ZIF-8 (C-Pt-ZIF-8) παρουσιάζει εκλεκτικότητα σε αντιδράσεις ηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης αλκοολών. Κατά την δημιουργία του καταλύτη δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες Pt:ZIF-8, αυτή όμως που απέδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν η αναλογία 1: 0.6. Στην περίπτωση αυτή ο καταλύτης ήταν εφικτό να επιτρέψει την ταχύτερη οξείδωση μεθανόλης και αιθανόλης σε σχέση με την iso-προπανόλη, ενώ η βουτανόλη δεν ήταν εφικτό να οξειδωθεί. Η εκλεκτικότητα είναι το στοιχείο που είναι διαφορετικό στους δύο καταλύτες, καθώς και οι δύο παρουσίασαν υψηλές αποδόσεις στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, όμως ο C-Pt-ZIF-8 παρουσίασε επιπλέον εκλεκτικότητα στον διαχωρισμό των αλκοολών⁴¹. Η ιδιότητα της εκλεκτικότητας οφείλεται στο ZIF-8, το οποίο λόγω του μεγέθους των πόρων του μπορούσε να επιλέξει υποστρώματα (ανάλογα με το μέγεθος) για να περάσουν μέσω αυτού στο ενεργό κέντρο του Pt (εικόνα 31). Τα υδρόφοβα MOFs χρησιμοποιούν τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους για να απωθούν το νερό ή για να προσροφήσουν περισσότερο τα ελαιόφιλα υποστρώματα, γεγονός που αποτρέπει την εμφάνιση παρεμποδίσεων και επιτρέπει την εκλεκτική κατάλυση στα υποστρώματα-στόχους, βελτιώνοντας έτσι περαιτέρω την εκλεκτικότητα της αντίδρασης.



Εικόνα 31: a) Οι λειτουργίες του MOF ZIF-8: δημιουργώντας γύρω από τον καταλύτη Pt ελλειμματική περιοχή ηλεκτρονίων μέσω i) επαγωγής και ii) αποδυνάμωσης των αλληλεπιδράσεων του μετάλλου και του H και επίσης διευκόλυνση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου και N₂ b) την αντίστοιχη αποτελεσματική φαρανταιϊκή απόδοση και τον ρυθμό σχηματισμού αμμωνίας για κάθε σύστημα c) και d) βολταμπερογραφήματα μεθανόλης (πράσινο), αιθανόλης (πράσινο), προπανόλης (μπλε), iso-προπανόλης (γαλάζιο), βουτανόλη (μωβ) για το ZIF-8.

1.10. ε. Αυτό-Καθαρισμός

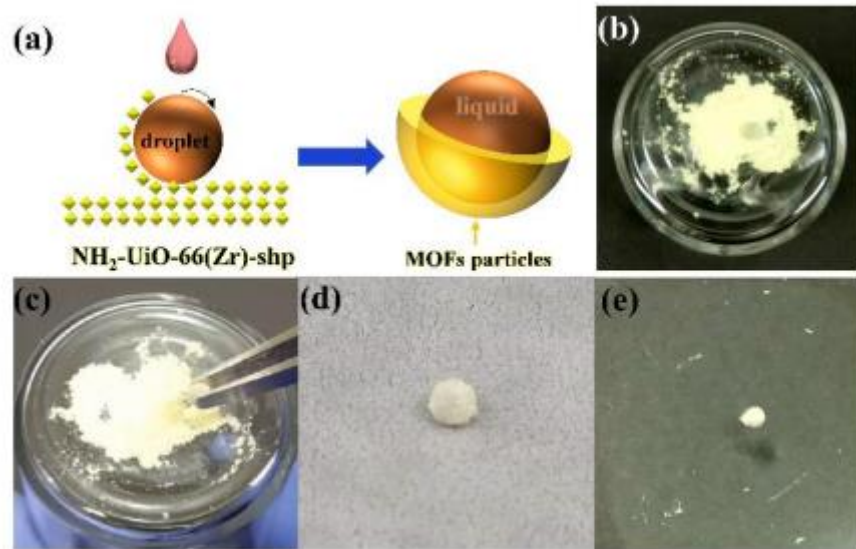
Η ικανότητα της απομάκρυνσης ρύπων από υπερυδροφώβες επιφάνειες με την κύλιση σταγόνων νερού αποτελεί τον αυτό-καθαρισμό. Αυτό το φαινόμενο αναφέρεται ως «φαινόμενο του λωτού»^{42,43} και απαιτεί εξωτερικές δυνάμεις όπως η βαρύτητα. Είναι αναγκαίο η επιφάνεια να εμφανίζει τραχύτητα σε μικρο και νάνο-κλίμακα, ώστε να είναι μειωμένη η επιφανειακή ενέργεια και να μην επιτρέπεται η διαβροχή από το νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η δημιουργία υλικών με αυτό-καθοριζόμενες επιστρώσεις και τα υλικά αυτά μπορούν να αξιοποιηθούν σε διάφορους τομείς, όπως στην τροποποίηση υάλων παραθύρων, κεραμικών πλακιδίων και υφασμάτων. 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 νανοδομή⁴⁴. Πληθώρα υλικών με υψηλές γωνίες διαβρεξιμότητας επιφανειών έχουν συντεθεί για εφαρμογές όπως αυτή του αυτό-καθαρισμού. Για τη συγκεκριμένη εφαρμογή έχουν δοκιμαστεί, όπως ήταν αναμενόμενο, και υδροφоба μέταλλο οργανικά υλικά λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν αυτά όπως το πορώδες τους και η επιφανειακή μη διαβροχή τους. Τα MOFs με υπερυδροφώβη εξωτερική επιφάνεια αποτελούν εξαιρετική επιλογή για επιστρώματα με ιδιότητες αυτό-καθαρισμού. Ένα από τα υλικά που έχει συντεθεί για αυτό τον σκοπό είναι το NMOF-1([Zn-OPE-C₁₈] \cdot 2H₂O), το οποίο συντίθεται διαλυτοθερμικά με την αντίδραση ιόντων Zn²⁺ και του υποκαταστάτη ολιγο(ρ-φαινυλενοαιθυλενο)δικαρβοξυλικό (OPE-C₁₈²⁻). 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°)⁴⁵. Επιπλέον σημαντικό πλεονέκτημα του υλικού αυτού είναι ότι η υπερυδροφοβικότητα διατηρείται σε ένα μεγάλο εύρος pH (1-9) και είναι θερμικά σταθερό ακόμη και σε θερμοκρασίες έως 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. Τα σταγονίδια νερού απομακρύνθηκαν από την επιφάνεια παρασύροντας μαζί τους και τους ρύπους που είχε πάνω η επιφάνεια. Αυτή η διαδικασία απεικονίζει την αυτό-καθαριζόμενη φύση του NMOF-1⁴⁶ (εικόνα 32). Η ιδιότητα αυτή το καθιστά ένα υλικό πολλά υποσχόμενο για βιομηχανικές εφαρμογές σε υφάσματα ανθεκτικά στους λεκέδες, βαφές και άλλους ρυπαντές.



Εικόνα 32: a) Απεικόνιση των 2D-AFM των σωματιδίων του NMOF-1 ως επικάλυψη στην γυάλινη επιφάνεια, b) ανάλογη εικόνα 3D-AFM, c) απεικόνιση 3D-AFM τριών μικροσφαιριδίων του NMOF-1 και d) αντίστοιχη εικόνα μεγαλύτερης ανάλυσης, η οποία απεικονίζεται η τραχύτητα των σωματιδίων.

1.10.στ. Υγρές Μπίλιες

Μία λιγότερη γνωστή εφαρμογή των υδρόφοβων MOFs αποτελούν οι υγρές μπίλιες. Η υγρή μπίλια είναι υγρό εντελώς ενθλακωμένο σε μια υδρόφοβη σκόνη μικρο ή νανοσωματιδίων. Οι υγρές μπίλιες μπορούν να αξιοποιηθούν σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών που περιλαμβάνει μικροσκοπικούς αισθητήρες, μικρο-αντλίες, αισθητήρες αερίου ή pH, αισθητήρες ρύπανσης νερού. Περιορισμένα μέταλλο οργανικά υλικά έχουν μελετηθεί για την εφαρμογή αυτή. Το τροποποιημένο $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr})^{47}$ με ομάδες φαίνυλοσιλανίου είναι ένα υπερυδρόφοβο υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή υγρών μαρμάρων (εικόνα 33). Επιπρόσθετα με σκοπό την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του παραπάνω υλικού, πραγματοποιήθηκε κατεργασία του με Fe_3O_4 ώστε το υλικό να αποκτήσει πέρα από υδρόφοβες και μαγνητικές ιδιότητες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η μαγνητική τροποποίηση του, αφού το υλικό απέκτησε μαγνητικές ιδιότητες μετά την κύλιση σταγόνων νερού που περιείχαν Fe_3O_4 πάνω από κρυστάλλους του υδρόφοβου υλικού. Η δημιουργία υγρής μπίλιας από το συγκεκριμένο MOF χρησιμοποιήθηκε ως αισθητήρας αερίων αξιοποιώντας με αυτό τον τρόπο επιπλέον το πορώδες του υλικού αυτού.



Εικόνα 33: *a) Σχηματισμός υγρής μπίλιας από την κύλιση σκόνης $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ σε νερό. b) Μαγνητικό υγρό μάρμαρο από διάλυμα Fe_3O_4 και σκόνης $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$. c) Ανύψωση του σφαιριδίου του υλικού με λαβίδα. d) Απεικόνιση του υλικού πάνω σε χαρτί. e) Επίπλευση του υλικού στην επιφάνεια του νερού⁴⁷.*

2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Αντιδραστήρια

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των 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 για την σύνθεση των μέταλλο οργανικών πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν ως υποκαταστάτες το τερεφθαλικό οξύ (βενζο-1,4-δυκαρβοξυλικό οξύ, H_2BDC), 2-μεθυλο-ιμιδαζόλιο και ως άλατα μετάλλων το τετραχλωριούχο ζιρκόνιο ($ZrCl_4$) και ο εξαύδατος νιτρικός ψευδάργυρος, ενώ οι οργανικοί διαλύτες και τα οξέα που είναι απαραίτητα για την απομόνωση των MOFs ήταν τα N,N' -διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), υδροχλωρικό οξύ (HCl), μεθανόλη (MeOH). Επιπλέον για την μετασυνθετική τροποποίηση των υλικών χρησιμοποιήθηκε το άλας ολεϊκού νατρίου ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa$), τόσο το εμπορικό όσο και αυτό που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο από ολεϊκό οξύ καθαρότητας 99%. Για την ακινητοποίηση των μέταλλο οργανικών πολυμερών σε υφάσματα πραγματοποιήθηκε και πρότερη επεξεργασία του υφάσματος με υδροχλωρική ντοπαμίνη (dopamine hydrochloride), ενώ το ύφασμα αποτελούνταν από βαμβάκι 100%. Τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν κυρίως από τις εταιρείες Aldrich-Merck και Alfa Aesar.

2.2. Σύνθεση MOFs

$Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ (UiO-66)

Η σύνθεση του UiO-66 πραγματοποιήθηκε υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες. Αρχικά σε φιαλίδιο διαλύθηκε το άλας του $ZrCl_4$ (0.625gr, 2.7mmol) σε 15ml N,N' -διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και 1ml υδροχλωρικό οξύ (HCl) και στο διάλυμα αυτό προστέθηκε ο υποκαταστάτης βενζο-1,4-δυκαρβοξυλικό οξύ (H_2BDC) ως στερεό. Το αιώρημα το οποίο δημιουργήθηκε είχε ένα γαλακτώδες χρώμα και θερμάνθηκε στους 120 °C για 24 ώρες. Με την παρέλευση του χρόνου της αντίδρασης το στερεό UiO-66 είχε λευκό χρώμα και απομονώθηκε με φυγοκέντρηση και εκ πλύθηκε με DMF για να απομακρυνθούν τυχόν υπολειμμάτων του υποκαταστάτη τα οποία δεν αντέδρασαν, κατόπιν ξηράθηκε στους 60 °C. Απόδοση: 91%

Zn(mIM)₂, mIM=2-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (ZIF-8)

Η παρασκευή του στερεού ZIF-8 πραγματοποιείται διαλυτοθερμικά σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) και ο χρόνος της αντίδρασης ανέρχεται σε μία ώρα. Για την δημιουργία του υλικού απαιτούνται δύο διαλύματα. Αρχικά το άλας του ψευδαργύρου Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.147gr, 0.4mmol) διαλύεται σε 9ml μεθανόλης (MeOH) και το διάλυμα αυτό προστίθεται στάγδην υπό ανάδευση στο διάλυμα του υποκαταστάτη, το οποίο προκύπτει από την διάλυση του υποκαταστάτη 2-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (0.324gr, 3.94mmol) σε 9ml μεθανόλης. Το διάλυμα που προκύπτει αρχικά είναι διαυγές, όμως από τα πρώτα 5-10 λεπτά της αντίδρασης δημιουργείται ένα λευκό αιώρημα. Το στερεό προϊόν απομονώνεται με φυγοκέντρηση και εκ πλένεται με μεθανόλη για απομάκρυνση υποκαταστάτη που δεν έχει αντιδράσει και αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα. Απόδοση: 88%

2.3. Σύνθεση αλάτων λιπάρων οξέων

Σύνθεση Ολεϊκού Νατρίου (CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COONa)

Το άλας ολεϊκού νατρίου συντέθηκε από ολεϊκό οξύ υψηλής καθαρότητας (99.9%). Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του ήταν ιδιαίτερα απλή και ελάχιστα χρονοβόρα. 1mL(3.16mmol) ολεϊκού οξέος διαλύθηκε σε 10 mL ακετόνης και στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε στάγδην υπό ανάδευση διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 5M. Με την προσθήκη NaOH το άλας καταβυθίζεται και στη συνέχεια διηθείτε, εκ πλένεται με ακετόνη και συλλέγεται. Απόδοση : 0.1gr

Σύνθεση λινολεϊκού νατρίου (C₁₈H₃₁NaO₂)

Για την σύνθεση του άλατος του λινολεϊκού νατρίου ακολουθήθηκε πειραματική πορεία ανάλογη με αυτή του άλατος του ολεϊκού νατρίου. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε λινολεϊκό οξύ υψηλής

καθαρότητας 99.9%. 1mL λινολεϊκού οξέος διαλύθηκε σε 10 mL ακετόνης, στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε στάγδην και υπό ανάδευση διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5M. Με την προσθήκη του NaOH το άλας καταβυθίζεται στην συνέχεια διηθείτε, εκ πλένεται με ακετόνη και συλλέγεται. Απόδοση : 0.094gr

2.4. Μετασυνθετική Τροποποίηση MOFs

UiO-66-Oleate

Η μετασυνθετική τροποποίηση του UiO-66 πραγματοποιήθηκε κάτω από ήπιες συνθήκες. Αρχικά το άλας του ολεϊκού νατρίου (0.062gr, 0.2mmol) διαλυτοποιείται σε 10 mL νερό και στην συνέχεια στο για μία μίση ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν που δημιουργείται απομονώνεται με φυγοκέντρηση εκ πλένεται με ακετόνη και αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα. Απόδοση : 0.094gr

UIO-66-Oleate- Fe₃O₄

Επιπλέον με σκοπό την αύξηση των πιθανών εφαρμογών του υδρόφοβου μέταλλο οργανικού πολυμερούς UiO-66-Oleate, καθώς και την αύξηση της μηχανικής αντοχής του υλικού προστέθηκαν σε αυτό επιπλέον μαγνητικές ιδιότητες. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ιδιαίτερα απλή και ιδιαίτερα σύντομη. Το άλας του ολεϊκού νατρίου (0.062gr) διαλυτοποιείται σε 10mL νερού και στη συνέχεια στο διάλυμα αυτό προστίθενται το UiO-66 (0.1 gr) και Fe₃O₄ (0.001gr, 0.004mmol), στο οποίο οφείλονται οι μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1.5 ώρες. Το προϊόν που δημιουργείτε απομονώνεται με φυγοκέντρηση εκ πλένεται με ακετόνη και αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα. Απόδοση : 0.085gr

UiO-66-Linoleate

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε η μετασυνθετική τροποποίηση του μέταλλο οργανικού πολυμερούς UiO-66 με το άλας του λινολεϊκού οξέος ώστε να συγκριθεί ως προς την γωνία επαφής του με το

αντίστοιχο υλικό που προέκυψε από την αντίδραση του MOF με το άλας του ολεϊκού νατρίου. Η διαδικασία για σύνθεση του υλικού ήταν ιδιαίτερα απλή και καθόλου χρονοβόρα. Το άλας του λινολεϊκού νατρίου (0.08gr) διαλύεται σε 10 ml νερού, κατόπιν σε αυτό το διάλυμα προστίθενται το UiO-66 (0.1 gr). Το διάλυμα που προκύπτει αφήνεται υπό ανάδευση για 1.5 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν που συντίθεται απομονώνεται με φυγοκέντρηση, εκ πλένεται με ακετόνη και αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα. Απόδοση :0.09gr

UiO-66-Linoleate- Fe₃O₄

Επιπλέον συντέθηκε και το υδρόφοβο υλικό με μαγνητικές ιδιότητες. Η σύνθεση του υλικού πραγματοποιήθηκε με την εξής πειραματική διαδικασία, το άλας του λινολεϊκού οξέος (0.08gr) διαλυτοποιήθηκε σε 10mL νερό και στο διάλυμα αυτό προστέθηκαν το MOF UiO-66 (0.1gr) και Fe₃O₄ (0.001gr, 0.004mmol). Το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1.5 ώρες κατόπιν φυγοκεντρήθηκε, το προϊόν που συλλέχθηκε εκ πλύθηκε με ακετόνη και αφέθηκε να στεγνώσει στον αέρα. Απόδοση : 0.088gr

ZIF-8-Oleate

Η υδρόφοβη μετασυνθετική τροποποίηση του ZIF-8 πραγματοποιήθηκε με τρόπο ιδιαίτερα απλό και οικολογικό, ανάλογο με αυτόν που ακολουθήθηκε και στην περίπτωση του UiO-66. Σε υδατικό διάλυμα ολεϊκού νατρίου (0.121gr, 0.39mmol) συνολικού όγκου 10mL προστίθενται υπό ανάδευση το ZIF-8 (0.1gr, 0.43mmol) και παραμένει υπό ανάδευση για συνολικό χρονικό διάστημα ίσο με μία μισή ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν που δημιουργήθηκε απομονώνεται με φυγοκέντρηση, εκ πλένεται με ακετόνη και αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα. Απόδοση :0.083gr

ZIF-8-Oleate- Fe₃O₄

Επιπρόσθετα, προκειμένου το MOF ZIF-8 να αποκτήσει επιπλέον μαγνητικές ιδιότητες ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Σε υδατικό διάλυμα ολεϊκού νατρίου (0.121gr, 0.39mmol) προστίθενται ZIF-8 (0.1gr) και Fe₃O₄ (0.001gr, 0.004mmol) και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση για 1.5 ώρες. Το προϊόν που λαμβάνεται, απομονώνεται με φυγοκέντρηση, εκ πλένεται

με ακετόνη και αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα. Το νέο μέταλλο οργανικό πολυμερές διαθέτει πλέον τόσο υδρόφοβες, όσο και μαγνητικές ιδιότητες. Απόδοση : 0.075 gr

ZIF-8-Linoleate

Για την σύνθεση του υδρόφοβου αυτού υλικού ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφετε παρακάτω. Σε υδατικό διάλυμα λινολεϊκού νατρίου 0.033M (0.1 gr σε 10mL νερό) προστίθενται το MOF ZIF-8(0.1gr). Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1.5 ώρες. Το προϊόν που δημιουργείτε απομονώνεται με φυγοκέντρηση, εκ πλένεται με ακετόνη και αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα. Απόδοση : 0.080gr

ZIF-8-Linoleate - Fe₃O₄

Η σύνθεση του υδρόφοβου μαγνητικού πολυμερούς πραγματοποιήθηκε με διαδικασία ανάλογη με αυτή του υδρόφοβου υλικού. ZIF-8 (0.1gr) προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα λινολεϊκού νατρίου 0.033 M, μαζί με Fe₃O₄ (0.001gr, 0.004mmol) και το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1.5 ώρες. Στην συνέχεια φυγοκεντρήθηκε, εκ πλύθηκε με ακετόνη και το προϊόν που συλλέχθηκε αφέθηκε να στεγνώσει στον αέρα. Απόδοση : 0.075gr

2.5. Τροποποιημένα υφάσματα με μέταλλο οργανικά πολυμερή

2.5.1. Επικάλυψη υφασμάτων με πολυντοπαμίνη

Αρχικά το ύφασμα με διαστάσεις 3cm x 3cm (mg) τοποθετήθηκε σε διάλυμα 0.024 gr υδροχλωρικής ντοπαμίνης (dopamine hydrochloride) σε 12mL Tris-base/H₂O, συγκέντρωσης 10mM και αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Οι αλκαλικές συνθήκες που επικρατούν στο διάλυμα έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση της ντοπαμίνης και τον πολυμερισμό της δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο μία επίστρωση πολυντοπαμίνης στην επιφάνεια του υφάσματος (ύφασμα PDA). Το αποτέλεσμα της αντίδρασης οξείδωσης-πολυμερισμού είναι αντιληπτό και οπτικά καθώς το χρώμα των υφασμάτων αλλάζει από λευκό σε σκούρο καφέ. Τέλος το ύφασμα PDA αφαιρέθηκε από το διάλυμα της αντίδρασης εκ πλύθηκε αρκετές φορές με νερό και ακετόνη και αφέθηκε να στεγνώσει στους 60°C.

2.5.2. Ακίνητοποίηση MOFs σε υφάσματα και υφάσματα PDA

Η ακίνητοποίηση των MOFs πάνω σε υφάσματα και υφάσματα PDA γίνεται με την προσθήκη του υφάσματος στο φιαλίδιο με τα αρχικά αντιδραστήρια για την σύνθεση του εκάστοτε επιθυμητού μέταλλο οργανικού πολυμερούς διατηρώντας κάθε φορά τις ίδιες αναλογίες. Έτσι για την σύνθεση του υφάσματος-UiO-66 (UiO-66-COTTON) και του υφάσματος-PDA-UiO-66 (UiO-66-PDA-COTTON) στο φιαλίδιο της αντίδρασης αρχικά διαλύθηκαν το άλας του ζirkονίου ZrCl₄ (0.062gr, 0.27mmol) και ο υποκαταστάτης βενζο-1,4-δυκαρβοξυλικό οξύ (0.0623gr, 0.375mmol) σε DMF/HCL (με αναλογία 7.5/0.5mL) και στην συνέχεια προστέθηκε στο μείγμα της αντίδρασης το ύφασμα (διαστάσεων 3cm x 3cm) είτε με είτε χωρίς την τροποποίηση με την πολυντοπαμίνη. Κατόπιν οι αντιδράσεις αφήνονται στην θερμοκρασία των 120°C για 24 ώρες. Όσον αναφορά την ακίνητοποίηση του ZIF-8 σε υφάσματα και υφάσματα PDA ακολουθείται ανάλογη πειραματική πορεία. Συγκεκριμένα το ύφασμα ή ύφασμα/PDA(διαστάσεων 3cm x 3cm) προστίθενται στο μείγμα της αντίδρασης όπου παραμένουν υπό ανάδευση για μία ώρα. Τα υφάσματα με το πέρας της αντίδρασης, απομονώνονται, εκ πλένονται με τον διαλύτη της αντίδρασης και ακετόνη και αφήνονται να ξηραθούν στον αέρα.

2.5.3. Τροποποίηση των υφασμάτων με τα ακινητοποιημένα MOF

Η τροποποίηση των υφασμάτων πραγματοποιήθηκε μετασυνθετικά όπως και στην περίπτωση των στερεών υλικών. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον σκοπό αυτό ήταν ιδιαίτερα απλή και ακολουθήθηκαν ανάλογες συνθήκες με τα στερεά υλικά. Έτσι για αυτό τον σκοπό παρασκευάστηκε ένα διάλυμα ολεϊκού νατρίου με την προσθήκη 0.1 gr ολεϊκού νατρίου σε 10mL νερό. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκαν τα υφάσματα με τα ακινητοποιημένα MOF UiO-66 και ZIF-8 και τα υφάσματα παρέμειναν στο διάλυμα αυτό υπό ανάδευση για χρονικό διάστημα ίσο με μια μισή ώρα, σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια τα υδρόφοβα πλέον υφάσματα εκπλύθηκαν αρχικά με απεσταγμένο νερό για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα του ολεϊκού νατρίου και μετά με ακετόνη και αφέθηκαν στον αέρα να στεγνώσουν. Η ίδια πειραματική πορεία ακολουθήθηκε και για τα υφάσματα που είχαν επικαλυμμένο στρώμα πολυντοπαμίνης και σε αυτά είχαν ακινητοποιηθεί τα MOF UiO-66 και ZIF-8.

2.6. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία

Περίθλαση Ακτίνων-Χ Σκόνης (PXRD):

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ σε σκόνη πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο Bruker D2-Phaser XRD (με πηγή CuK α , $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$). Η τεχνική αυτή είναι αναγκαία για την ταυτοποίηση τόσο της δομής όσο και της σταθερότητας των υλικών που συντέθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες. Τα δεδομένα περίθλασης για τα MOFs που συντέθηκαν χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας με την μέθοδο Le Bail.

Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (IR):

Τα φάσματα ATR-IR στερεών υλικών και υφασμάτων όπως αυτά συντέθηκαν καταγράφηκαν στην περιοχή $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ με τη χρήση φασματογράφου Agilent Cary 630 ATR.

Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis):

Τα φάσματα υπεριώδους – ορατού σε διαλύματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου σε φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 4000 στην περιοχή 200-800nm.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM):

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JSM-7000F. Τα δεδομένα ελήφθησαν με επιταχυνόμενη τάση 20 kV και τα δείγματα πριν την μέτρηση επικαλύφθηκαν με ένα λεπτό στρώμα χρυσού (5-10 nm) με σκοπό την μείωση της φόρτισης.

Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας (EDS):

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-6390LV εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή Oxford INCA PentaFET-x3 ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS). Τα δεδομένα ελήφθησαν με τάση 20 kV και σε χρόνο χρόνος συσσώρευσης τα 120 s.

Υγρή Χρωματογραφία υψηλής Πίεσης (HPLC)

Οι αναλύσεις των διαλυμάτων με οργανικές ουσίες, αντηλιακά, πραγματοποιήθηκαν σε μία διάταξη υγρής χρωματογραφίας, η οποία αποτελείται από τον απαερωτή κενού CBM-20A Shimadzu, την αντλία LC-10AD Shimadzu, το σύστημα εισαγωγής δείγματος, την χρωματογραφική στήλη η οποία εμπεριέχεται μέσα σε θερμοστατευμένο κλίβανο CTO-10AVP Shimadzu και τέλος από τον ανιχνευτή SPD-10AV Shimadzu

Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

Οι ισόθερμες προσρόφησης N₂ μετρήθηκαν στους 77K σε Quantachrome Nova 3200e. Πριν από την ανάλυση σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε ανταλλαγή με EtOH, τρεις φορές, και ενεργοποιήθηκαν μέσω ξήρανσης με υπερκρίσιμο CO₂ και απαερώθηκαν στους 150°C, υπό κενό (<

10-5 Torr) για 12 ώρες. Οι ειδικές επιφάνειες υπολογίσθηκαν με την βοήθεια της μεθόδου Brunauer-Emmett-Teller (BET) με βάση τα δεδομένα προσρόφησης N_2 σε σχετική πίεση 0.05-0.25 (P/P₀).

Οι ισόθερμες προσρόφησης CO_2 , προσδιορίστηκαν στους 273K χρησιμοποιώντας ένα βαρύμετρο αναλυτή IGA-003, και η ενεργοποίηση των υλικών ήταν ανάλογη με αυτή για την προσρόφηση του N_2 .

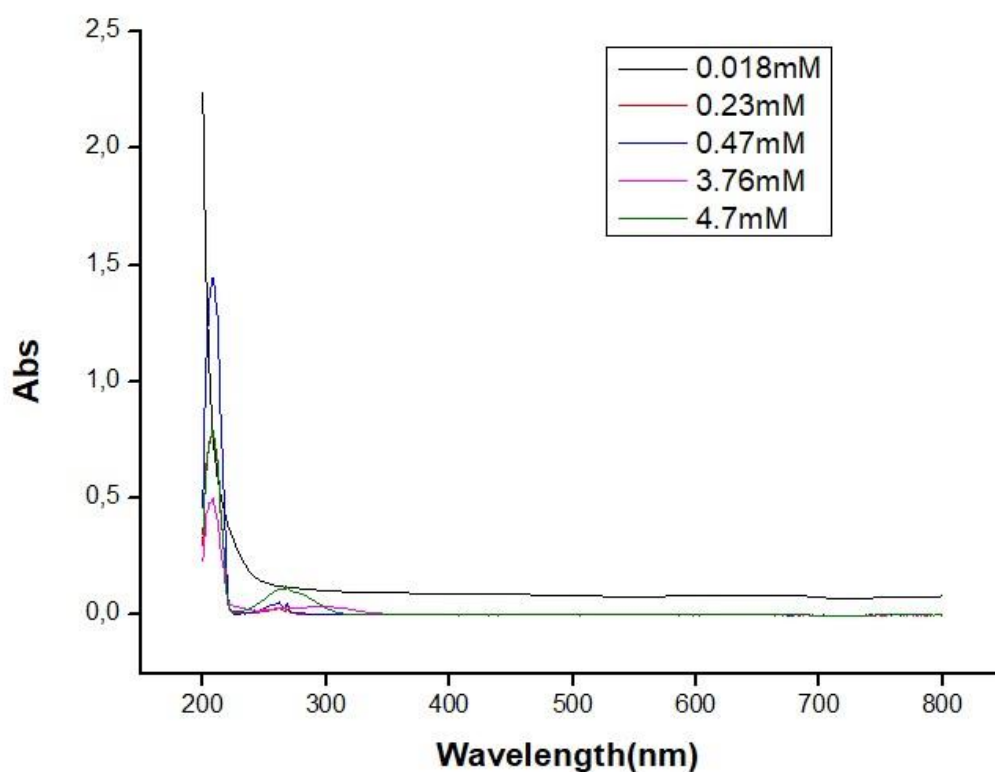
Μετρήσεις Διαβρεξιμότητας Επιφανειών από ένα υγρό (Contact Angle)

Οι μετρήσεις υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας πραγματοποιήθηκαν με γωνιόμετρο γωνίας επαφής, όπου προσδιορίστηκε το πλήρες εύρος της γωνίας διεπαφής για το κάθε δείγμα και όχι μόνο η <<στατική>> γωνία, η οποία αποτελεί την συνηθέστερη μέθοδο αναφοράς στην βιβλιογραφία. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με την χρήση ενός οπτικού συστήματος για την σύλληψη του προφίλ του υγρού σε ένα στερεό υπόστρωμα (δείγμα). Για την διεξαγωγή των πειραμάτων στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό, νερό λίμνης και θάλασσας καθώς και υδατικά διαλύματα με εύρος pH 2-12. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιδιοκατασκευή, όπου αποτελούνται από αυτοματοποιημένες πιπέτες (για την μεταβολή του όγκου της σταγόνας), μία κάμερα με ευρυγώνιο φακό ο οποίος προσαρμόστηκε σε κινητό τηλέφωνο και ένα ανυψωτικό τραπέζι. Η λήψη και η ανάλυση των γωνιών διεπαφής πραγματοποιήθηκε από το λογισμικό υψηλής ανάλυσης ImageJ (Fiji).

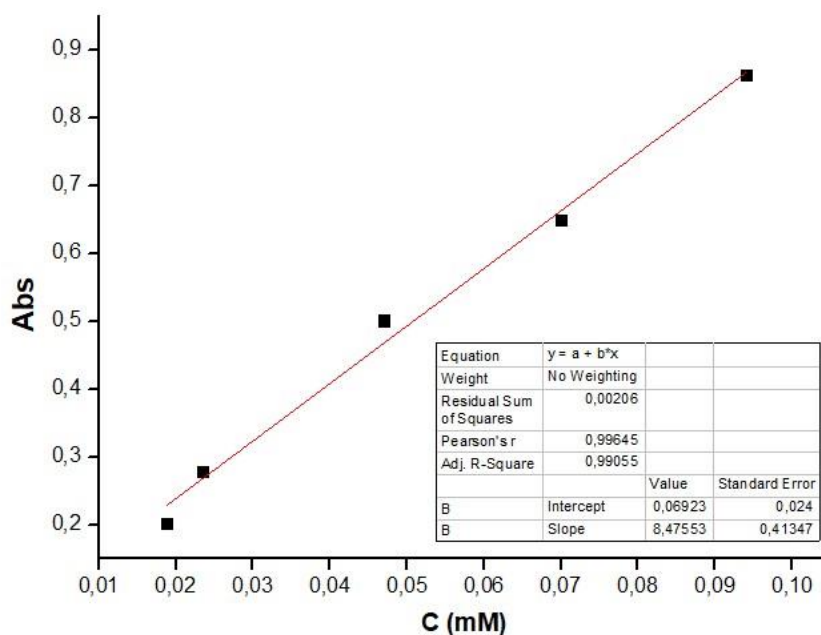
2.7. Ρόφηση τολουολίου σε αέρια φάση

2.7.1. Προσδιορισμός καμπύλης αναφοράς για το τολουόλιο

Για τον προσδιορισμό της καμπύλης αναφοράς παρασκευάστηκαν 11 διαλύματα τολουολίου με διαλύτη την μεθανόλη, από την αραιώση ενός αρχικού πυκνού διαλύματος με συγκεντρώσεις 0.094mM, 0.188mM, 0.235mM, 0.282mM, 0.376mM, 0.47mM, 1.88mM, 2.35mM, 2.82mM, 3.76mM, 4.7mM. Οι απορροφήσεις αυτών των διαλυμάτων μετρήθηκαν στα 209cm^{-1} και με αυτόν τρόπο υπολογίζεται η καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό τολουολίου.



Σχήμα 1 : Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων τολουολίου



Σχήμα 2 : Καμπύλη αναφοράς για το τολουόλιο σε μεθανολικά διαλύματα.

2.7.2. Πειραματική πορεία ρόφησης.

Ο προσδιορισμός της καμπύλης αναφοράς για το τολουόλιο πραγματοποιήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό της ικανότητας προσρόφησης καθαρού τολουολίου σε αέρια φάση από υδρόφοβα υφάσματα με τα ακινητοποιημένα MOFs UiO-66 και ZIF-8. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του τολουολίου που έχει προσροφήσει το εκάστοτε ύφασμα, αυτό εκπλένεται με μεθανόλη και το διάλυμα μετρίεται με την μέθοδο της φασματοσκοπίας UV/Vis, όπου προσδιορίζεται η συγκέντρωση του τολουολίου που έχει προσροφηθεί από το υλικό. Αρχικά σε vials εισάγονται 330μL καθαρού τολουολίου και σε κάθε vial και τοποθετούνται τα υφάσματα με τα ακινητοποιημένα MOFs (UiO-66, UiO-66-oleate, ZIF-8 και ZIF-8-oleate) και αφήνονται να προσροφηθούν οι ατμοί τολουολίου σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Στην συνέχεια κάθε ύφασμα εμβαπτίζεται σε διάλυμα μεθανόλης όγκου 4mL και αφήνεται σε ηρεμία για 3 ώρες και μετέπειτα το διάλυμα μετρίεται σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας. Ακόλουθα μελετήθηκε και η ικανότητα ρόφησης ατμών τολουολίου ανταγωνιστικά με νερό. Πιο συγκεκριμένα για τον σκοπό αυτόν σε κλειστό δοχείο τοποθετήθηκε τόσο τολουόλιο, όσο και νερό με αναλογία (1:10 mL) και στο δοχείο αφέθηκαν σε ηρεμία τα υδρόφοβα και υδρόφιλα υφάσματα με τα ακινητοποιημένα MOFs UiO-66 και ZIF-8 για 24 ώρες. Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία ελέγχθηκε η ικανότητα επαναχρησιμοποίησης των υφασμάτων για την προσρόφηση ατμών τολουολίου.

2.8. Ρόφηση αντηλιακών από το νερό

Τα υδρόφοβα υλικά που συντέθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα ρόφησης 6 διαφορετικών αντηλιακών ενώσεων : Βενζοφαινόνη-3 (BZ3), 4-ισοαμυλ μεθοξυκιναμωμικό (IMC), 3- (4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφορά (4-MBO), Οκτοκυρλένιο, (OCR), 2-αιθυλεξυλ 4-(OCR), 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξυκιναμωμικό (EMC) και αιθυλεξυλ διμεθυλ PABA (EDP). Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε ο χρόνος που κάθε υλικό πραγματοποιούσε την ρόφηση, καθώς και η ικανότητα ρόφησης των αντηλιακών ενώσεων από διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ρόφησης των υδρόφοβων MOFs πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανάλογα με αυτά των υδρόφοβων και για το αρχικό MOF UiO-66 (υλικό αναφοράς). Για την κινητική μελέτη ρόφησης ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Σε υδατικά διαλύματα αντηλιακών (10mL) αρχικής συγκέντρωσης 4.31 ppm προστέθηκαν 10mg από το κάθε MOF. Τα διαλύματα αφέθηκαν υπό ανάδευση για τα εξής χρονικά διαστήματα 5min, 10min, 20min, 30min, 60min, 120min και 180min. Κατόπιν σε κάθε διάλυμα προσδιορίσαμε την ποσότητα των αντηλιακών ενώσεων που είχαν προσροφηθεί με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας, και τα αποτελέσματα που λάβαμε προσομοιωθήκαν με την βοήθεια των εξισώσεων 1^{ης} τάξεως Lagergen και ψευδό 2^{ης} τάξεως HoMcKay.

Στην συνέχεια, αφού βρέθηκε ο βέλτιστος χρόνος απορρόφησης των αντηλιακών για το κάθε MOF ακολούθησαν πειράματα με σκοπό να ελέγξουμε την ικανότητα του κάθε υλικού να προσροφά από διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων. Για αυτό τον λόγο χρησιμοποιήσαμε υδατικά διαλύματα αντηλιακών ενώσεων συγκεντρώσεων 0.5ppm, 1ppm, 2.5ppm, 5ppm, 7.5ppm, 10ppm, 15ppm. Κάθε υδατικό διάλυμα είχε όγκο ίσο με 10mL σε αυτό προστέθηκαν 10mg από το κάθε MOF, τα διαλύματα παρέμειναν υπό ανάδευση για 1 ώρα. Κατόπιν σε κάθε διάλυμα προσδιορίστηκε η ποσότητα των αντηλιακών ενώσεων που είχε προσροφηθεί με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας.

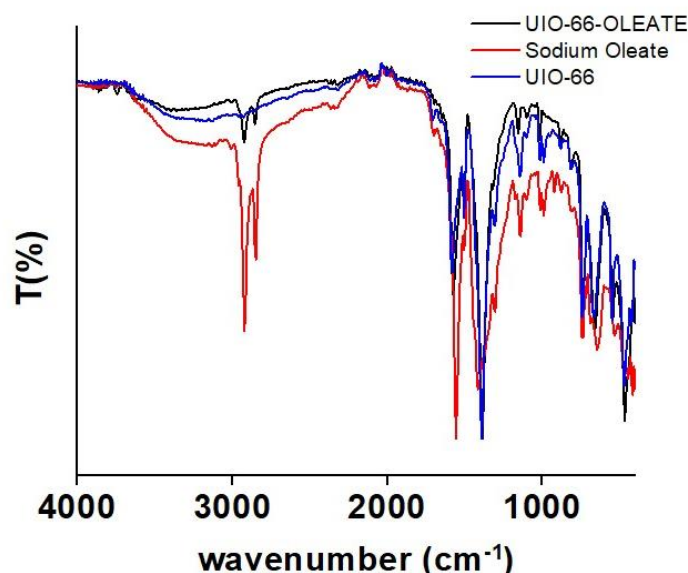
3 .ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

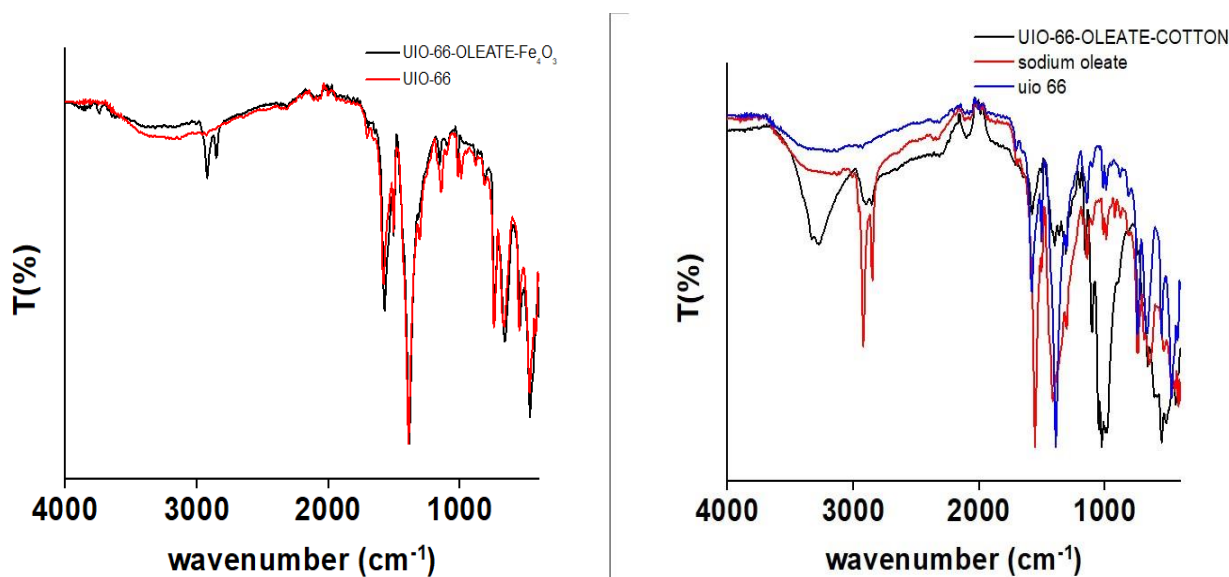
3.1.1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου UiO-66

Το φάσμα υπερύθρου του UiO-66-OLEATE έδειξε την ύπαρξη μίας κορυφής στα 2900 cm^{-1} , η οποία δεν υπάρχει στο φάσμα του UiO-66 και οφείλεται στην δόνηση τάσης των αλκυλομάδων του ανιόντος του ολεϊκού (Σχήμα 3). Στο φάσμα υπερύθρου φαίνεται ξεκάθαρα η επίτευξη της τροποποίησης του MOF καθώς υπάρχει η χαρακτηριστική κορυφή του ολεϊκού η οποία δεν εμφανίζεται στο αρχικό υλικό. Πέρα από τη παραπάνω διαφορά, τα φάσματα των UiO-66-OLEATE και UiO-66 είναι παρόμοια, γεγονός που φανερώνει ότι το υλικό διατηρεί τη δομή του μετά την τροποποίηση.



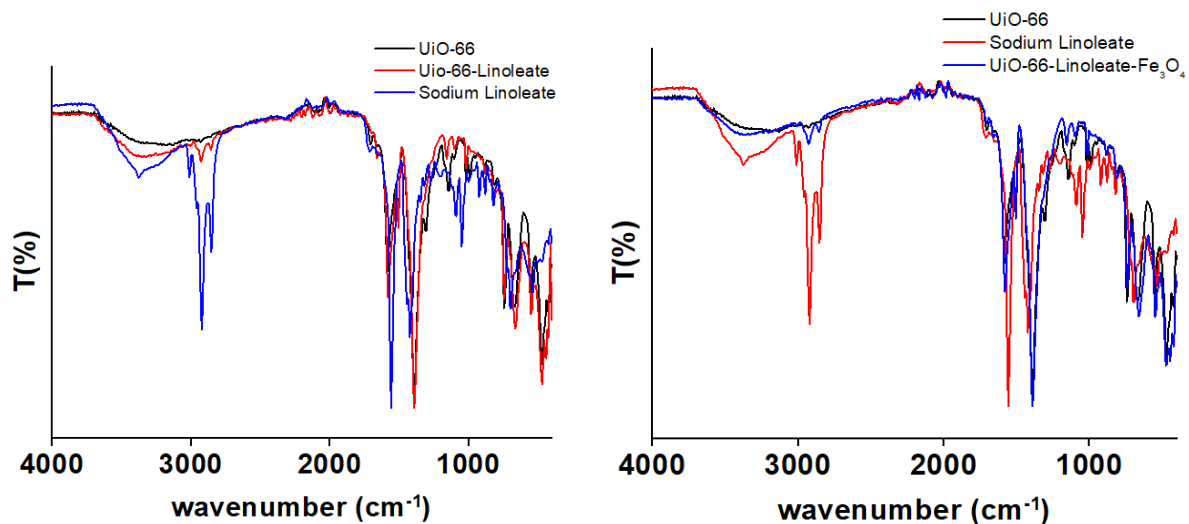
Σχήμα 3: Φάσματα υπερύθρου για UiO-66, UiO-66-OLEATE, Sodium-Oleate

Επιπρόσθετα τόσο το υδρόφοβο μαγνητικό υλικό UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ όσο και το ακινητοποιημένο MOF UiO-66-OLEATE στο βαμβακερό υπόστρωμα εμφανίζουν στα φάσματα υπερύθρου τη χαρακτηριστική δόνηση τάσης του ολεϊκού στα 2900 cm^{-1} , η οποία δεν εμφανίζεται στο αρχικό υλικό (Σχήμα 4).



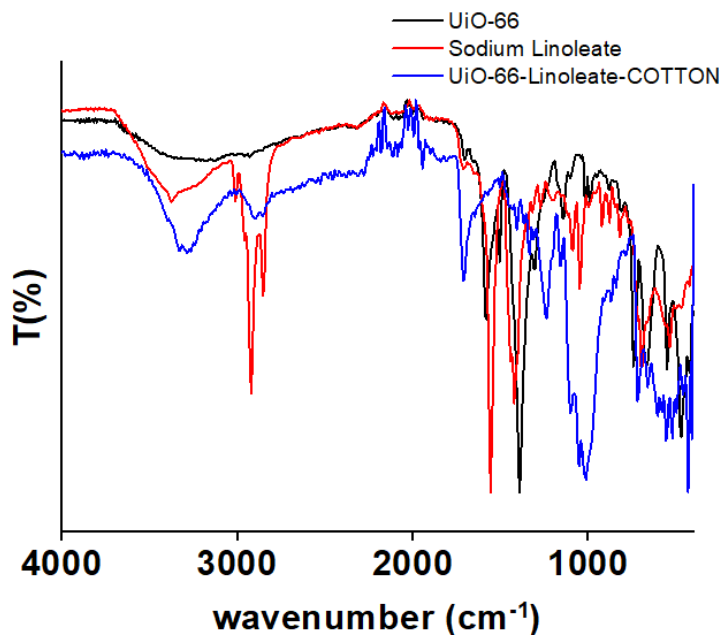
Σχήμα 4: Φάσματα υπερύθρου για *UiO-66*, *UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄*, *Sodium-Oleate*, και *UiO-66-OLEATE-COTTON*.

Το φάσμα υπερύθρου του *UiO-66-Linoleate* έδειξε την ύπαρξη δύο χαρακτηριστικών κορυφών στα 2922 cm^{-1} και στα 2855 cm^{-1} , οι οποίες δεν υπάρχουν στο φάσμα του *UiO-66* και οφείλεται στην δόνηση τάσης των αλκυλομάδων του λινολεϊκού (Σχήμα 5). Πέρα από τη παραπάνω διαφορά, τα φάσματα των *UiO-66-Linoleate* και *UiO-66* είναι παρόμοια, γεγονός που φανερώνει ότι το υλικό διατηρεί τη δομή του μετά την τροποποίηση.



Σχήμα 5: Φάσματα υπέρυθρον για τα *UiO-66*, *UiO-66-Linoleate-Fe₃O₄*, *Sodium-Linoleate*, *UiO-66-Linoleate*

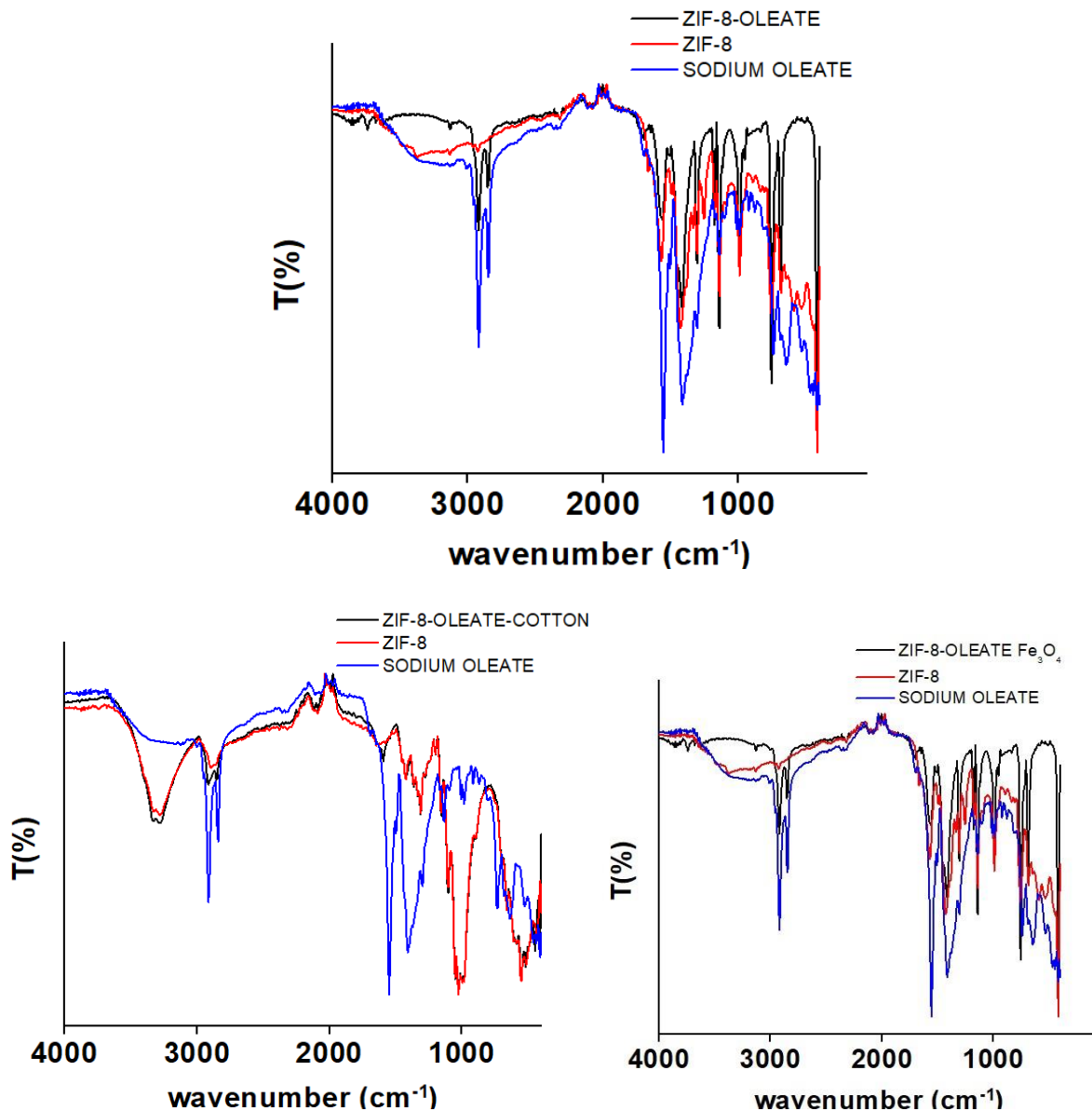
Επιπρόσθετα τόσο στο υδρόφοβο μαγνητικό υλικό *UiO-66-Linoleate-Fe₃O₄* όσο στο ακινητοποιημένο MOF *UiO-66-Linoleate* στο βαμβακερό υπόστρωμα και εμφανίζεται και στα δύο φάσματα η χαρακτηριστική δόνηση τάσης του λινολεϊκού στα 2922 και 2855 cm^{-1} , οι οποίες δεν υπάρχουν στο αρχικό υλικό (Σχήμα 6).



Σχήμα 6 : Φάσματα υπέρυθρον για *UiO-66*, *Sodium-Linoleate*, και *UiO-66-Linoleate-COTTON*

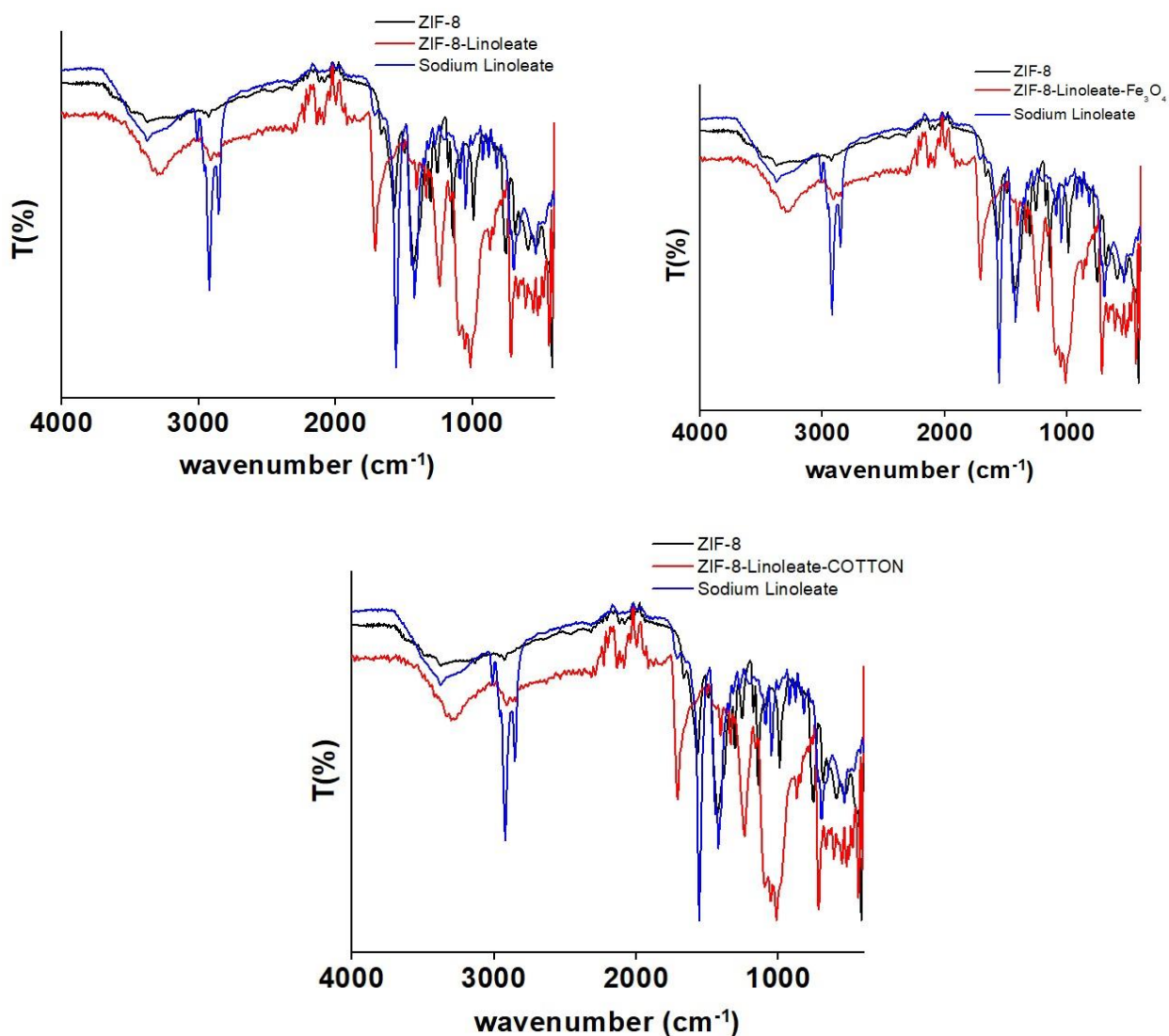
3.1.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου ZIF-8

Παρόμοια στα φάσματα υπερύθρου των υδρόφοβων αναλόγων ZIF-8-OLEATE και ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄ παρατηρείται η χαρακτηριστική δόνηση των δεσμών των αλκυλομάδων στα 2900 cm⁻¹. Επιπλέον ιδιαίτερα ευδιάκριτη είναι η δόνηση του δεσμού των αλκυλομάδων και στο ακινητοποιημένο υδρόφοβο MOF στο βαμβακερό υπόστρωμα (Σχήμα 7).



Σχήμα 7: Φάσματα υπερύθρου για ZIF-8, ZIF-8-OLEATE, ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄, Sodium-Oleate, και ZIF-8-OLEATE-COTTON

Όπως και στα ανάλογα με το ολεϊκό, τα ZIF-8-Linoleate και ZIF-8-Linoleate-Fe₃O₄, όπως και το ακινητοποιημένο MOF στο βαμβακερό υπόστρωμα, παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των αλκυλομάδων στα 2922 και 2855 cm⁻¹ (Σχήμα 8).

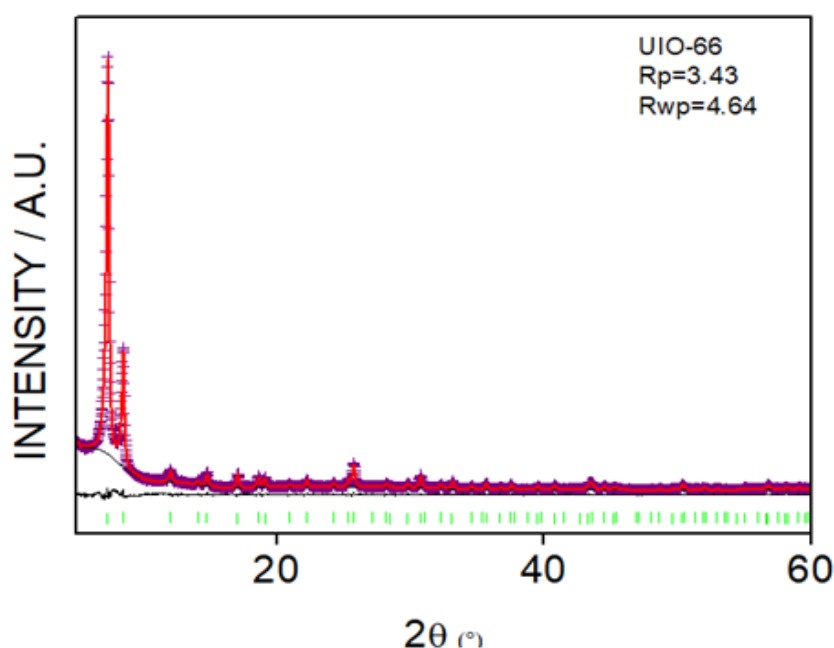


Σχήμα 8: Φάσματα υπερύθρον για ZIF-8, ZIF-8-Linoleate, ZIF-8- Linoleate -Fe₃O₄, Sodium-Linoleate, και ZIF-8- Linoleate -COTTON

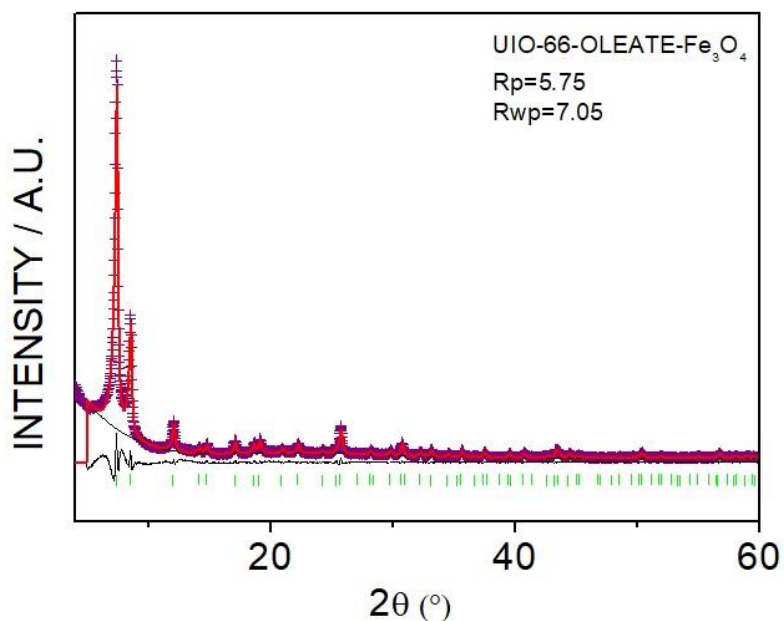
3.2 Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη

3.2.1 Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη στα Υδρόφοβα/Υπέρ- Υδρόφοβα υλικά τύπου UiO-66

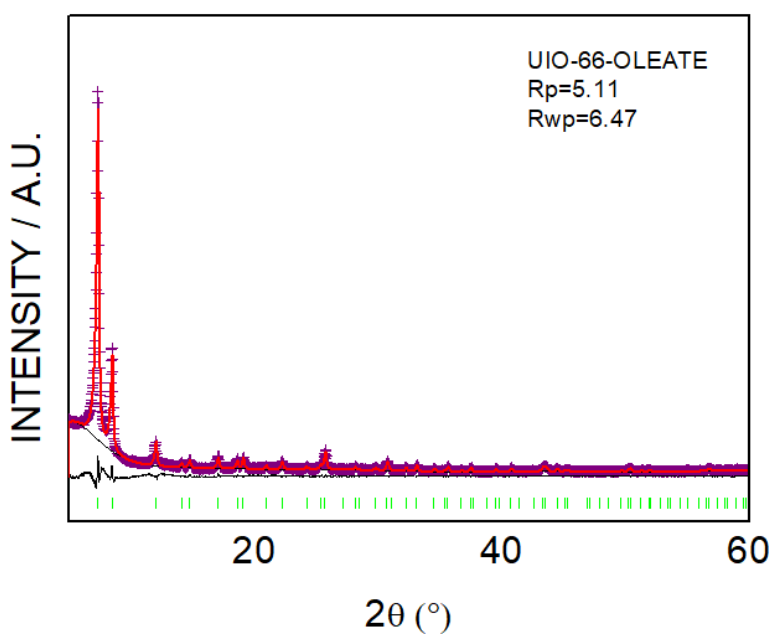
Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη επιτεύχθηκε η ταυτοποίηση καθώς και η διαπίστωση της καθαρότητας των υδρόφοβων τροποποιημένων MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE - Fe₃O₄ και του ακινητοποιημένου υδρόφοβου MOF UiO-66-OLEATE. Αυτό πραγματοποιήθηκε τόσο μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος των δειγμάτων των υδρόφοβων υλικών με το θεωρητικό αναμενόμενο, με βάση την τυπική αναμενόμενη κρυσταλλική δομή που διαθέτουν τα υλικά τύπου UiO-66 όσο και με ανάλυση Le Bail (Σχήματα 9-12). Τα MOFs διατηρούν την κρυσταλλική δομή τους μετά την κατεργασία τους με τους οργανικούς αλειφατικούς υποκατάστατες λινολεϊκό και ολεϊκό που προσδίδουν στα υλικά τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους. Η διατήρηση του κρυσταλλικότητας των υλικών ισχύει τόσο για τα υλικά σε μορφή σκόνης όσο και για ακινητοποιημένα MOFs στα βαμβακερά υφάσματα (Σχήμα 13).



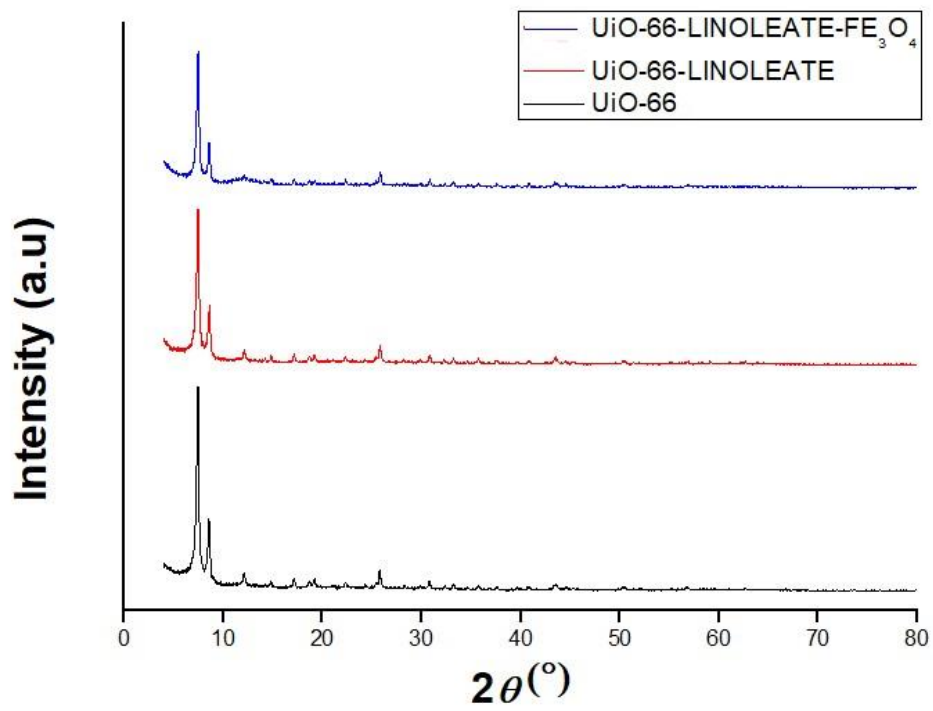
Σχήμα 9: Διάγραμμα Le Bail του UiO-66. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.



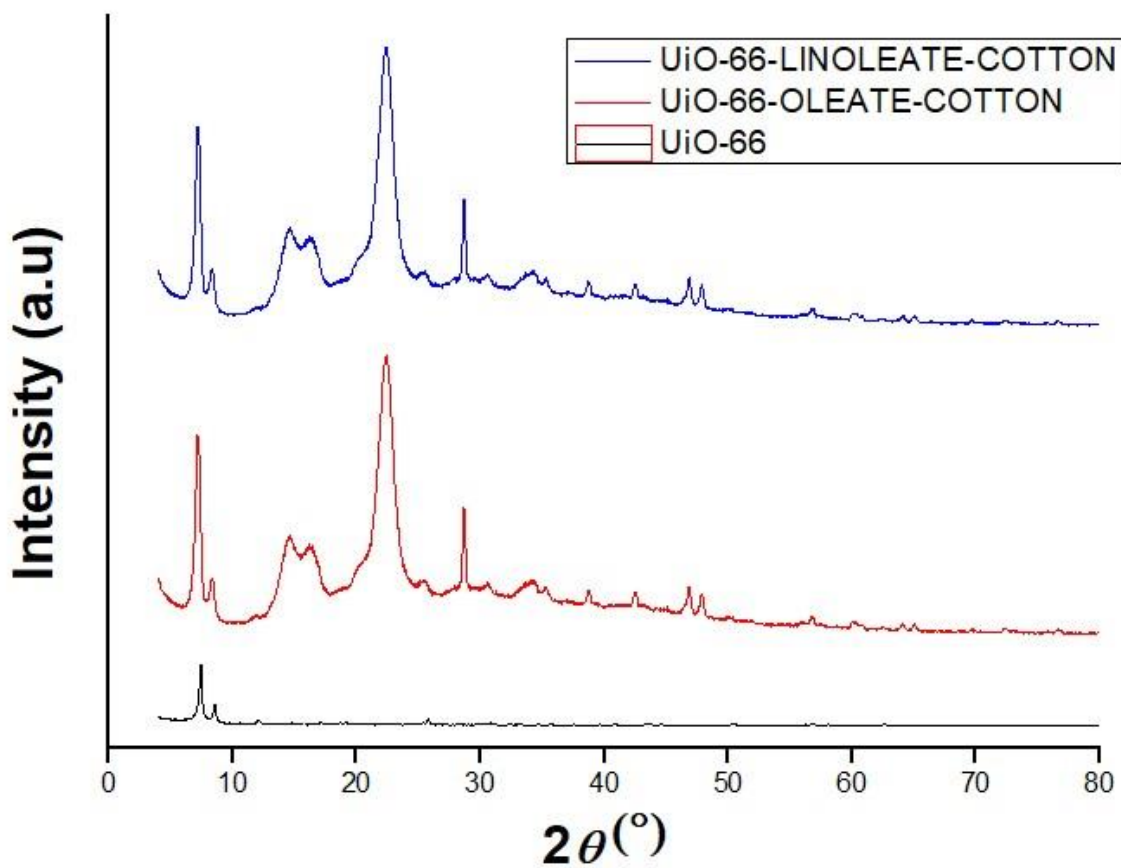
Σχήμα 10: Διάγραμμα Le Bail του $UiO-66-OLEATE-Fe_3O_4$. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.



Σχήμα 11: Διάγραμμα Le Bail του $UiO-66-OLEATE$. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.



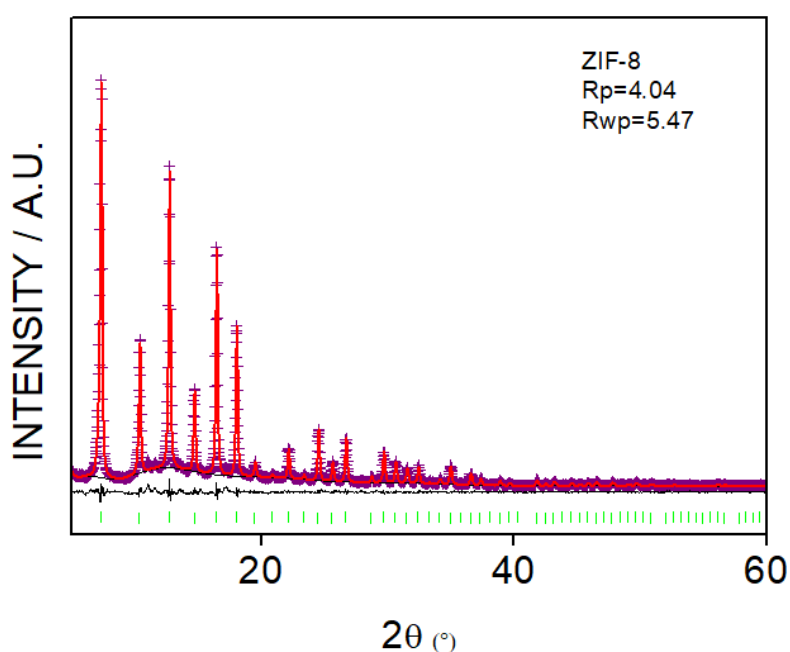
Σχήμα 12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη των UiO-66-LINOLEATE UiO-66-LINOLEATE-Fe₃O₄ και του αρχικού UiO-66



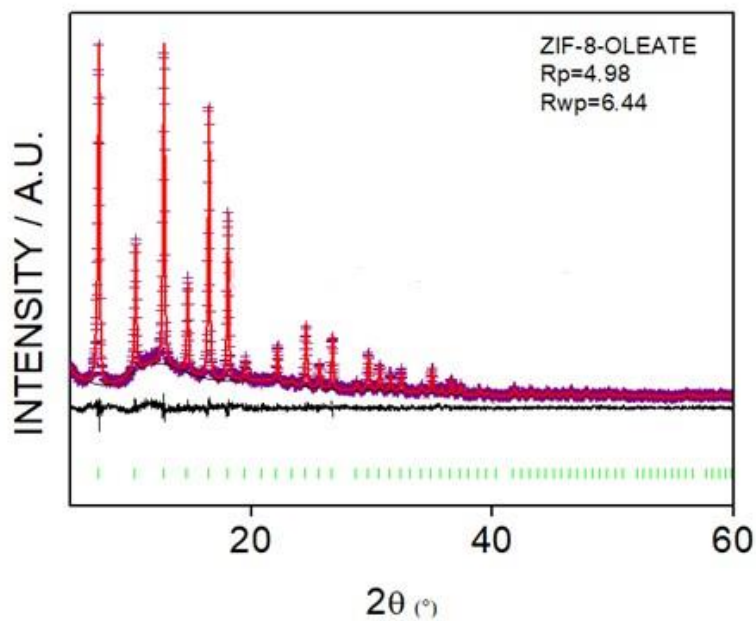
Σχήμα 13: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υλικών *UiO-66-OLEATE-COTTON*, *UiO-66-LINOLEATE-COTTON* και *UiO-66*.

3.2.2. Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη στα Υδρόφοβα/Υπέρ- Υδρόφοβα υλικά τύπου ZIF-8

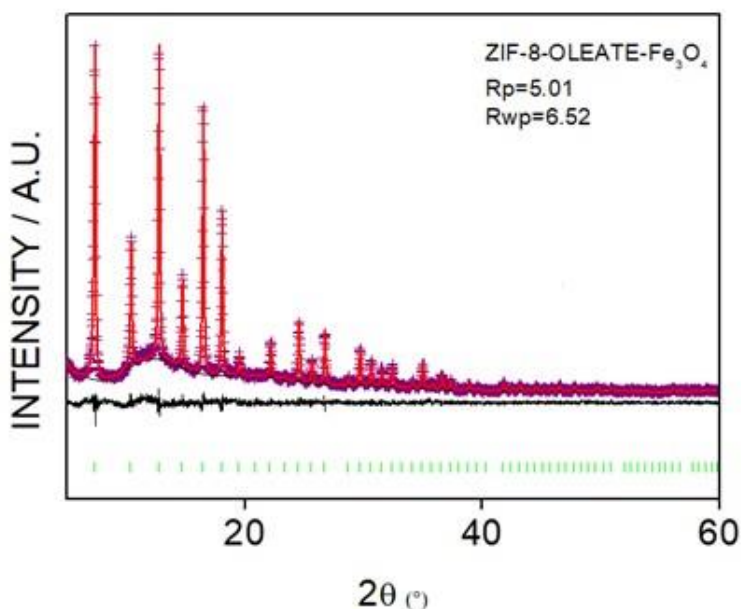
Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη επιτεύχθηκε η ταυτοποίηση καθώς και η διαπίστωση της καθαρότητας των υδρόφοβων τροποποιημένων MOF ZIF-8-OLEATE , ZIF-8-OLEATE -Fe₃O₄ , ZIF-8-LINOLEATE, ZIF-8-LINOLEATE-Fe₃O₄ και των ακινητοποιημένων σε υφάσματα υδρόφοβων MOF με τους υποκατάστατες OLEATE και LINOLEATE (Σχήματα 14-18). Αυτό πραγματοποιήθηκε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος των δειγμάτων των υδρόφοβων υλικών με το θεωρητικό αναμενόμενο , με βάση την τυπική αναμενόμενη κρυσταλλική δομή που διαθέτουν τα υλικά τύπου ZIF-8.



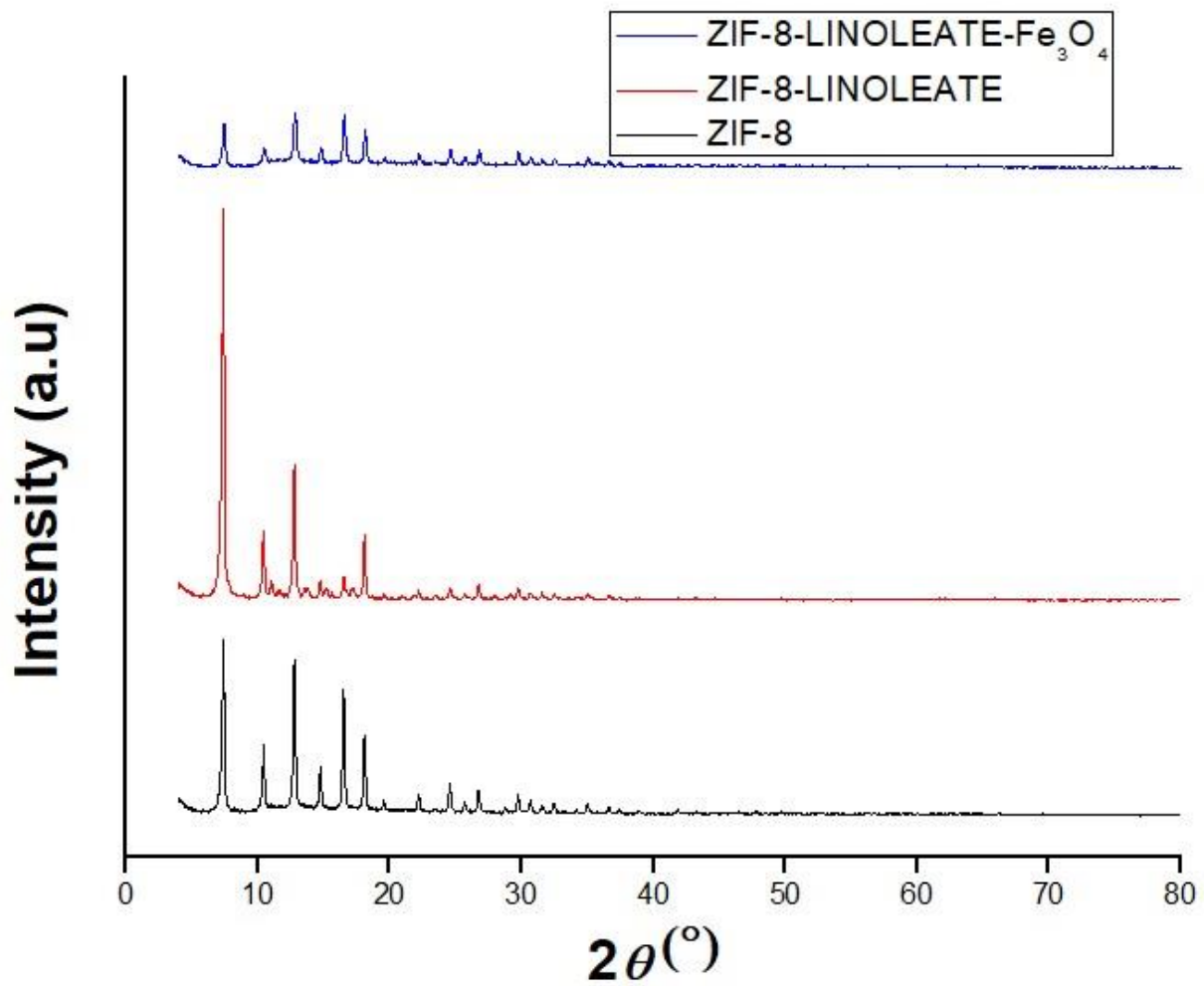
Σχήμα 14: Διάγραμμα Le Bail του ZIF-8. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.



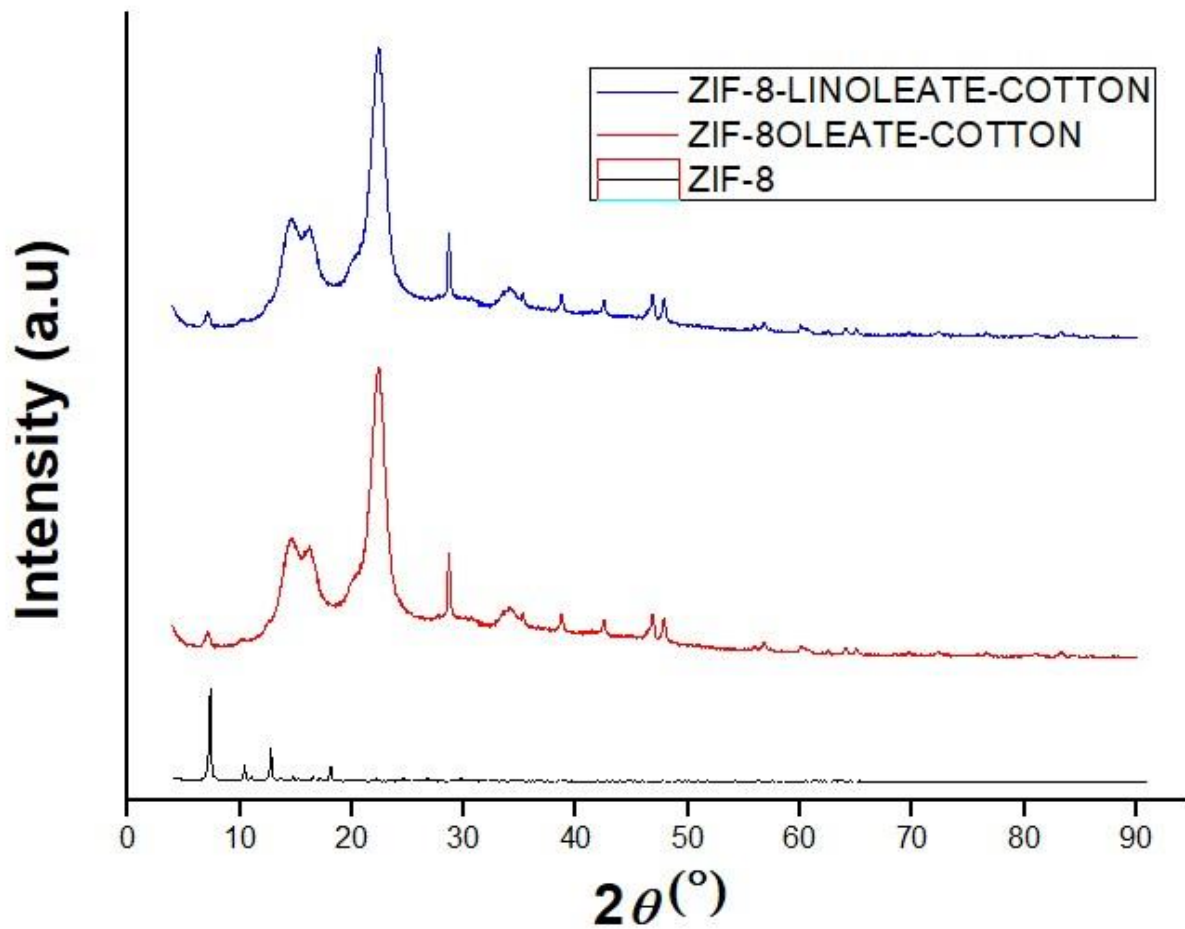
Σχήμα 15: Διάγραμμα *Le Bail* του ZIF-8-OLEATE. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.



Σχήμα 16: Διάγραμμα *Le Bail* του ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.



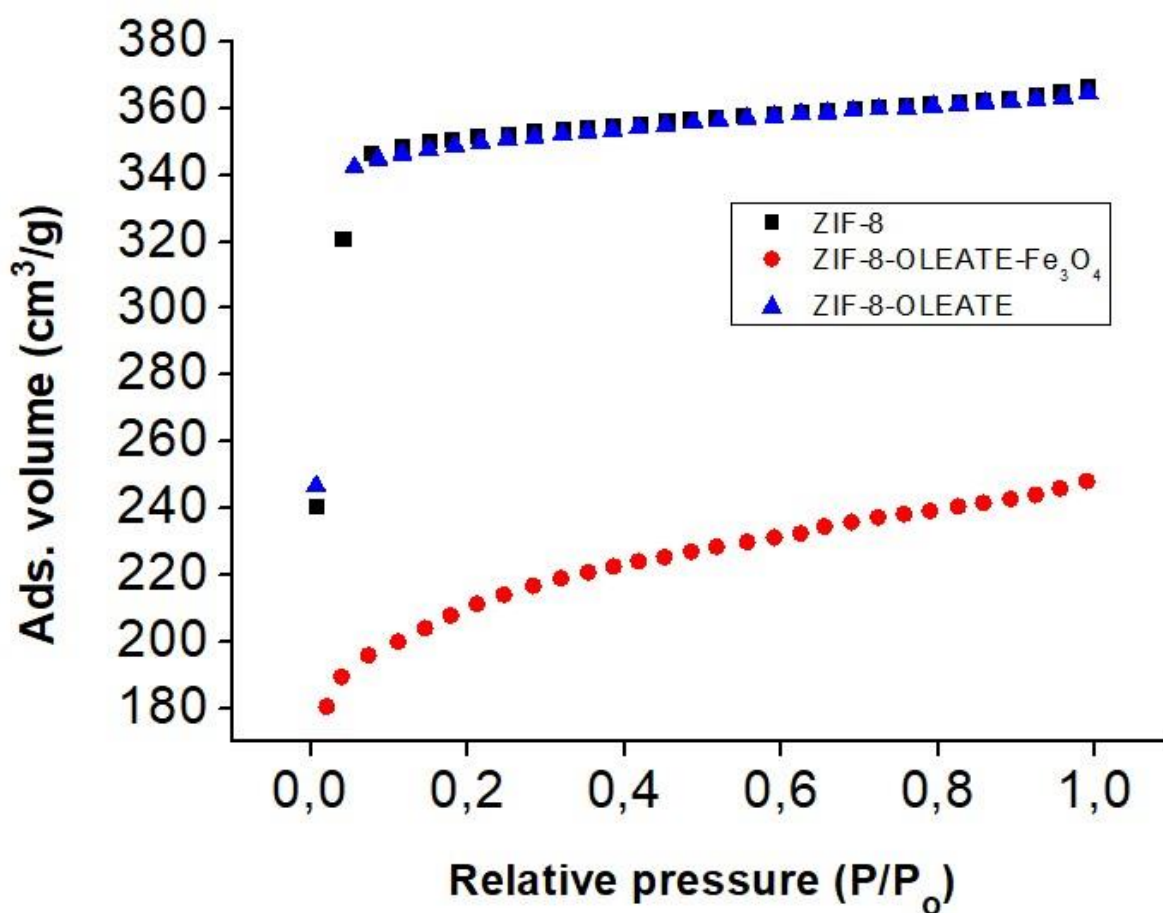
Σχήμα 17 : Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη του ZIF-8-LINOLEATE, ZIF-8-LINOLEATE-Fe₃O₄ και ZIF-8.



Σχήμα 18: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στο υλικό ZIF-8-OLEATE-COTTON, ZIF-8-LINOLEATE-COTTON, ZIF-8

3.3. Μετρήσεις Προσρόφησης Αερίων

Μετρήσεις προσρόφησης αζώτου πραγματοποιήθηκαν στους 77 K για τα υδρόφοβα υλικά ZIF-8-OLEATE και ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄ τα οποία συγκρίθηκαν με το αρχικό υλικό ZIF-8. Η ειδική επιφάνεια του αρχικού υλικού προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Brunauer- Emmet-Teller (BET) ~ 1480 m²/g, ενώ για τα υδρόφοβα υλικά η τιμή ειδικής επιφάνειας για τα ZIF-8-OLEATE και ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄ υπολογίστηκε με την ίδια μέθοδο ~ 1471 m²/g και ~ 796 m²/g αντίστοιχα (Σχήμα 19).

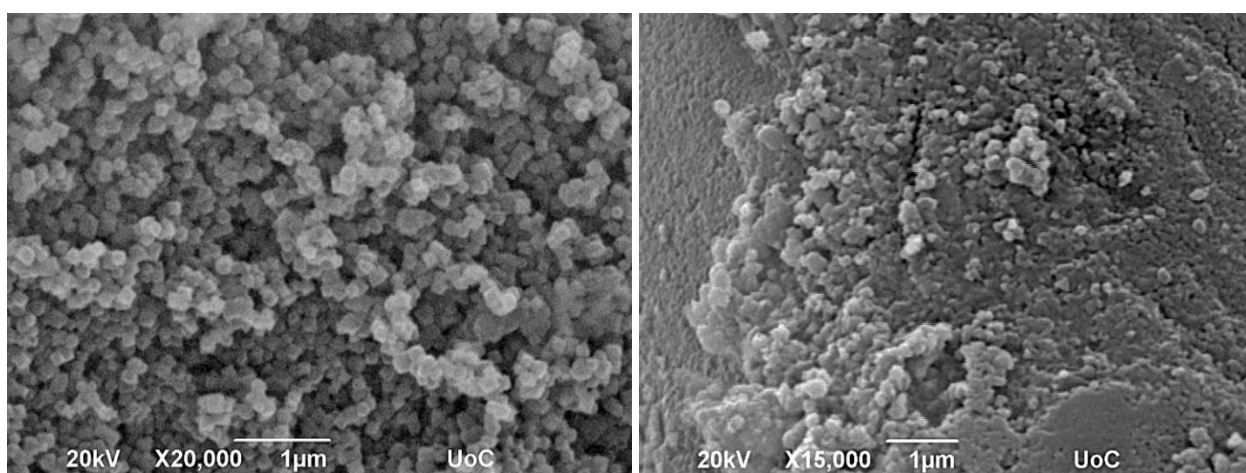


Σχήμα 19: Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για τα ZIF-8, ZIF-8-OLEATE-ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄

3.4. Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου στα υλικά UiO-66, UiO-66-OLEATE, ZIF-8, ZIF-8-OLEATE

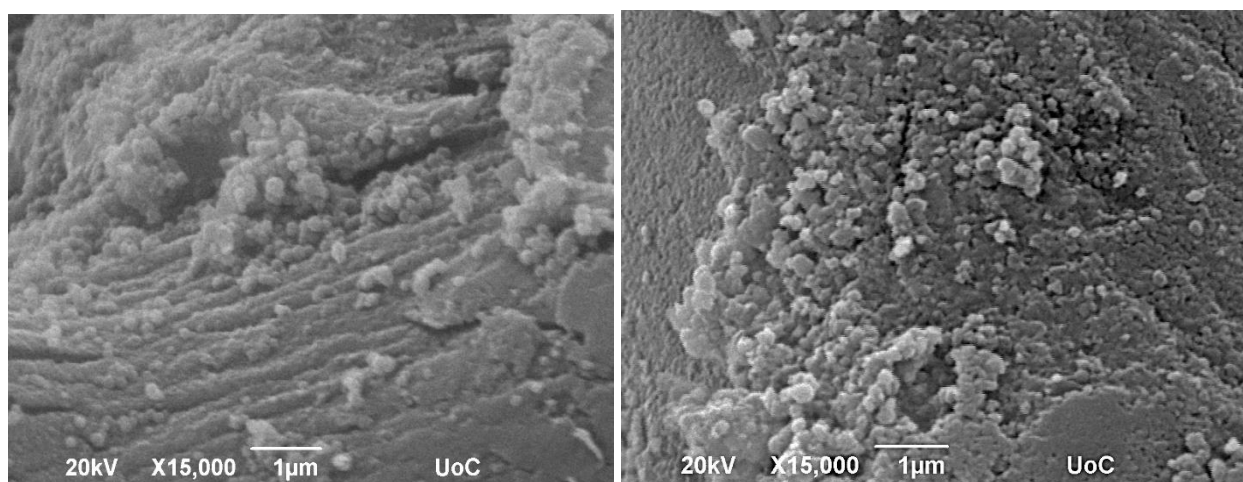
3.4.1 Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου των υλικών UiO-66, UiO-66-OLEATE

Από τις εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (FE-SEM) παρατηρήσαμε ότι η μορφολογία οκταεδρικού σχήματος των νανοδομημάτων του UiO-66 (Εικόνα 34) διατηρείται μετά την τροποποίηση του με το ανιόν του. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και για τα ZIF-8, ZIF-8-OLEATE (Εικόνα 35).



Εικόνα 34: Εικόνες FE-SEM για τα MOFs UiO-66 (αριστερά) και UiO-66-OLEATE (δεξιά)

3.4.2 Εικόνες Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου των υλικών ZIF-8, ZIF-8-OLEATE

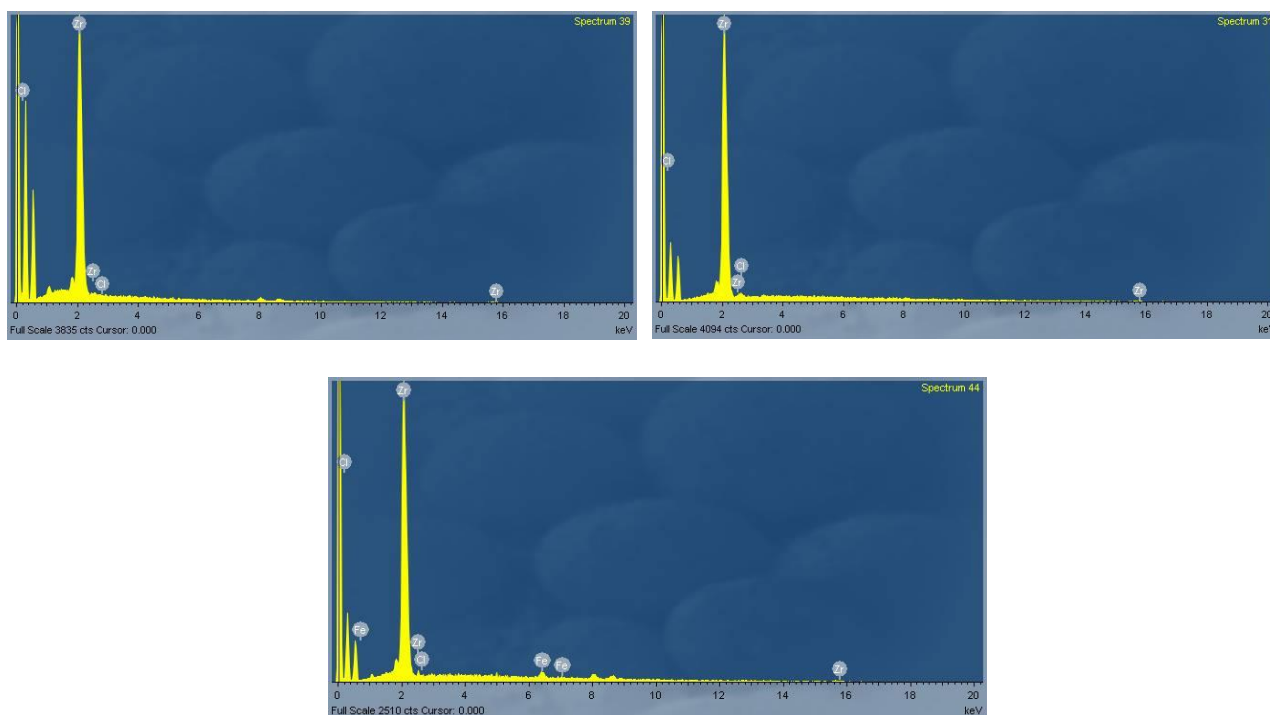


Εικόνα 35: Εικόνες FE-SEM για τα MOFs ZIF-8 (αριστερά) και ZIF-8-OLEATE (δεξιά)

3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων Χ

3.5.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων Χ των υλικών τύπου UiO-66

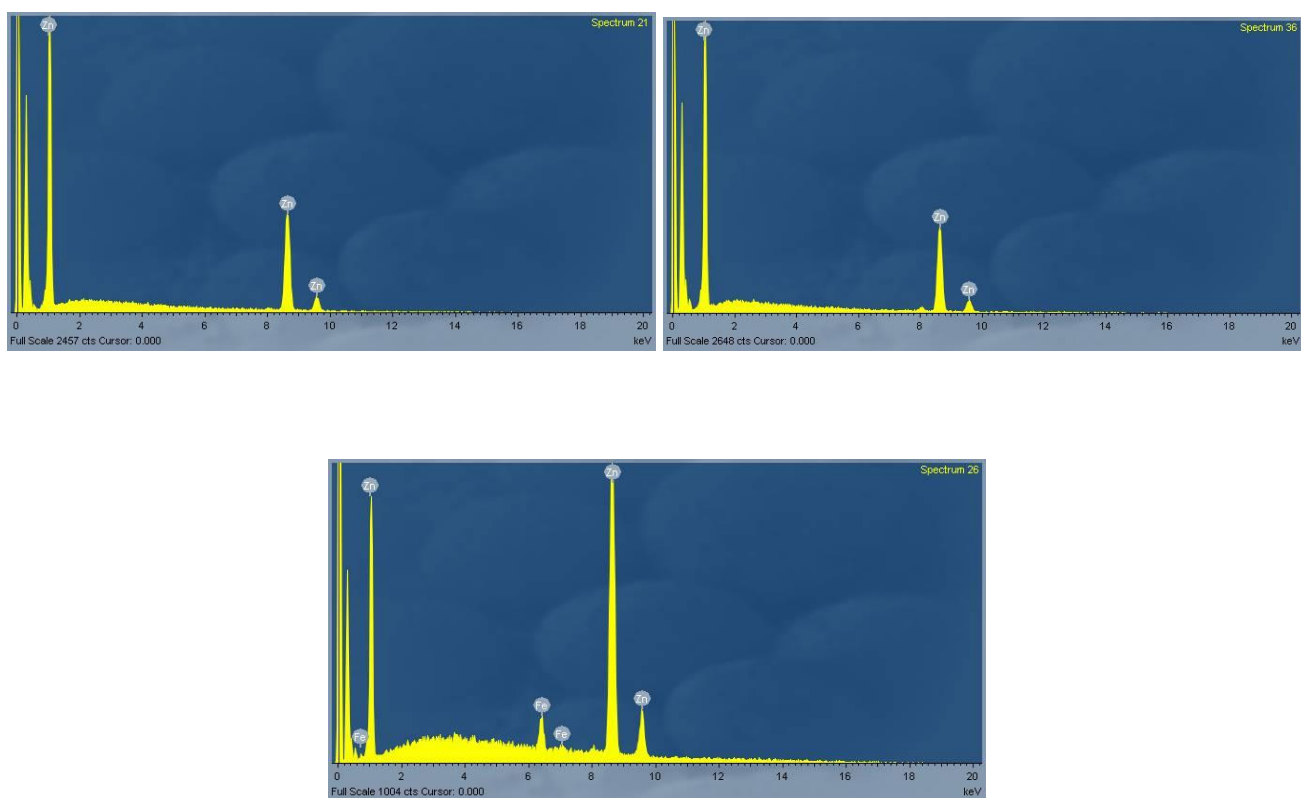
Από την ανάλυση EDS επιβεβαιώνεται η παρουσία Zr για τα UiO-66 (Σχήμα 20) και UiO-66-oleate (Σχήμα 20) και Zr/Fe για το UiO-66-oleate-Fe₃O₄ (Σχήμα 20).



Σχήμα 20: Ανάλυση δεδομένων EDS για τα υλικά UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄

3.5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση Ακτίνων Χ των υλικών τύπου ZIF-8

Η ανάλυση EDS για τα ZIF-8, ZIF-8-OLEATE δείχνει την παρουσία Zn, ενώ για το ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄ παρατηρείται τόσο η παρουσία Zn όσο και Fe (Σχήμα 21).



Σχήμα 21: Ανάλυση δεδομένων EDS για τα υλικά ZIF-8, ZIF-8-OLEATE και ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄

3.6 Μετρήσεις Διαβρεξιμότητας MOFs

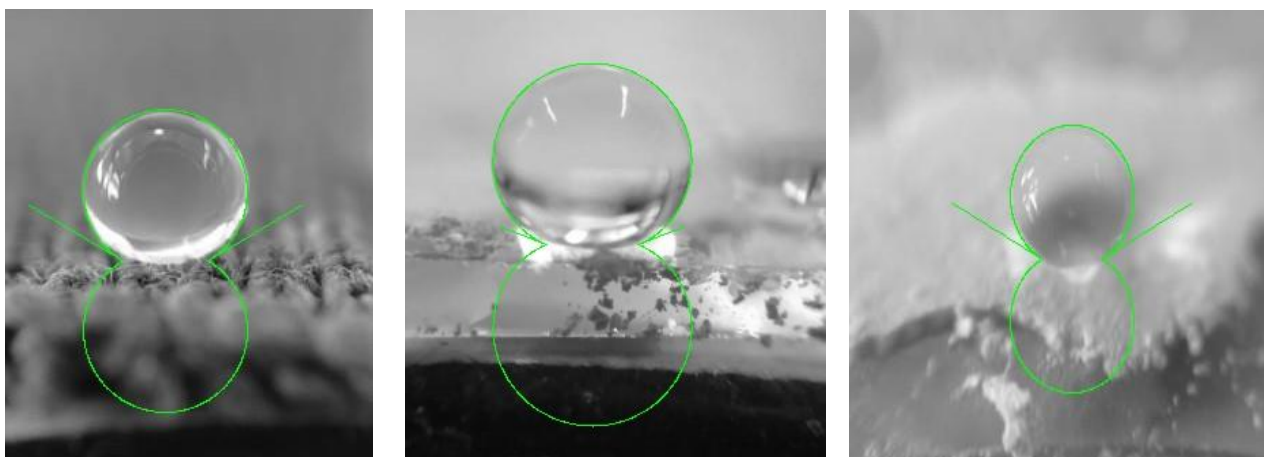
3.6.1 Γωνίες επαφής των υδρόφοβων και υπέρ-υδρόφοβων υλικών τύπου UiO-66 και ZIF-8

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής μελετήθηκε η ικανότητα τροποποίησης γνωστών μέταλλο- οργανικών πολυμερών UiO-66 και ZIF-8. Τα υλικά αυτά διαθέτουν υψηλό πορώδες καθώς και πληθώρα πλεονεκτημάτων που τα καθιστούν ιδανικούς ροφητές για μεγάλο εύρος εφαρμογών, τα οποία όμως ιδιαίτερα ευαίσθητα στο νερό, γεγονός που περιορίζει τις εφαρμογές τους. Όπως γίνεται, λοιπόν αντιληπτό η υδρόφοβη τροποποίηση τους θα καθιστούσε δυνατή την χρήση τους σε ένα διευρυμένο πεδίο εφαρμογών, όπως η απομάκρυνση λιπόφιλων ρύπων από το νερό ή τον αέρα ή την εκλεκτική προσρόφηση αερίων. Η υδρόφοβη τροποποίηση των υλικών καθίσταται δυνατή με την βοήθεια υποκατάστατων με μακριά ανθρακική αλυσίδα η οποία έχει την δυνατότητα να προσδώσει στα μέταλλο- οργανικά πολυμερή υδρόφοβο χαρακτήρα ενώ ταυτόχρονα μπορούν να διατηρήσουν τα πρότερα χαρακτηριστικά τους (π.χ. υψηλή ειδική επιφάνεια, πορώδες). Ο οργανικός υποκαταστάτης που επιλέχθηκε για την υδρόφοβη τροποποίηση των MOFs είναι το άλας του ολεϊκού οξέος καθώς και το άλας του λινολεϊκού οξέος. Τα άλατα των δύο οξέων συντέθηκαν εκ νέου στο εργαστήριο προκειμένου να έχουν την μέγιστη δυνατή καθαρότητα. Η μετασυνθετική υδρόφοβη τροποποίηση είναι η μέθοδος που επιλέχθηκε για την τροποποίηση των UiO-66 και ZIF-8. Με αυτό τον τρόπο ήταν δυνατόν τα πλέον υδρόφοβα υλικά να έχουν τόσο τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των MOFs από τα οποία προήλθαν αλλά να μπορούν να αξιοποιηθούν περαιτέρω και σε άλλες εφαρμογές. Ο πιο κοινός τρόπος για να προσδιοριστεί η υδροφοβικότητα ενός υλικού είναι μέσω μέτρησης της γωνίας επαφής νερού. Παρακάτω (Πίνακας 2) παρουσιάζονται τα δεδομένα από τη μετρήσεις διαβρεξιμότητας των MOFs σε μορφή σκόνης και των ακινητοποιημένων MOFs. Επίσης στις εικόνες 36 έως 39 παρουσιάζονται ψηφιακές φωτογραφίες σταγόνων νερού πάνω στα διάφορα δείγματα με την ανάλυση των γωνιών επαφής.

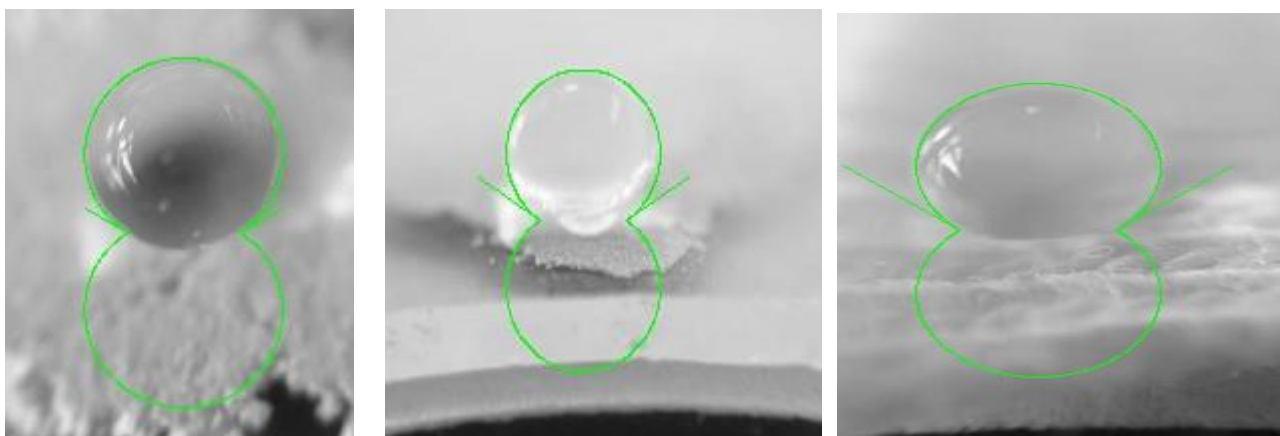
Οι γωνίες επαφής μετρήθηκαν είτε πάνω από 150° είτε κοντά σε αυτή την τιμή, κάτι το οποίο δείχνει την μεγάλη υδροφοβικότητα των τροποποιημένων υλικών.

Πίνακας 2: Δεδομένα γωνιών επαφής τροποποιημένων MOFs

Μέταλλο οργανικά πολυμερή	Γωνία Επαφής
UiO-66-OLEATE	152
UiO-66-OLEATE-Fe ₃ O ₄	151
UiO-66-LINOLATE	150
UiO-66-LINOLATE- Fe ₃ O ₄	147
UiO-OLEATE-COTTON	151
UiO- LINOLATE -COTTON	140
ZIF-8-OLEATE	150
ZIF-8-OLEATE-Fe ₃ O ₄	150
ZIF-8-LINOLEATE	149
ZIF-8-LINOLEATE- Fe ₃ O ₄	151
ZIF-8-OLEATE-COTTON	151
ZIF-8-LINOLEATE-COTTON	148



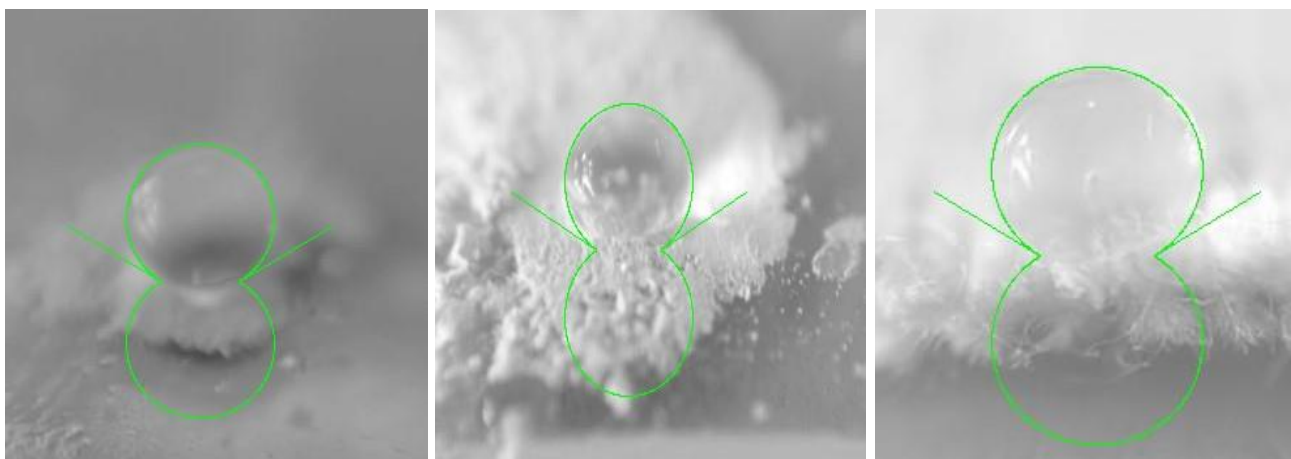
Εικόνα 36 :Απεικόνιση των γωνιών επαφής των *UiO-66-OLEATE-COTTON*, *UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄*, *UiO-66-OLEATE*



Εικόνα 37: Απεικόνιση των γωνιών επαφής των *UiO-66-LINOLEATE*, *UiO-66LINOLEATE-Fe₃O₄*, *UiO-66-LINOLEATE-COTTON*



Εικόνα 38: Απεικόνιση των γωνιών επαφής των *ZIF-8-OLEATE-COTTON*, *ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄*, *ZIF-8-OLEATE*

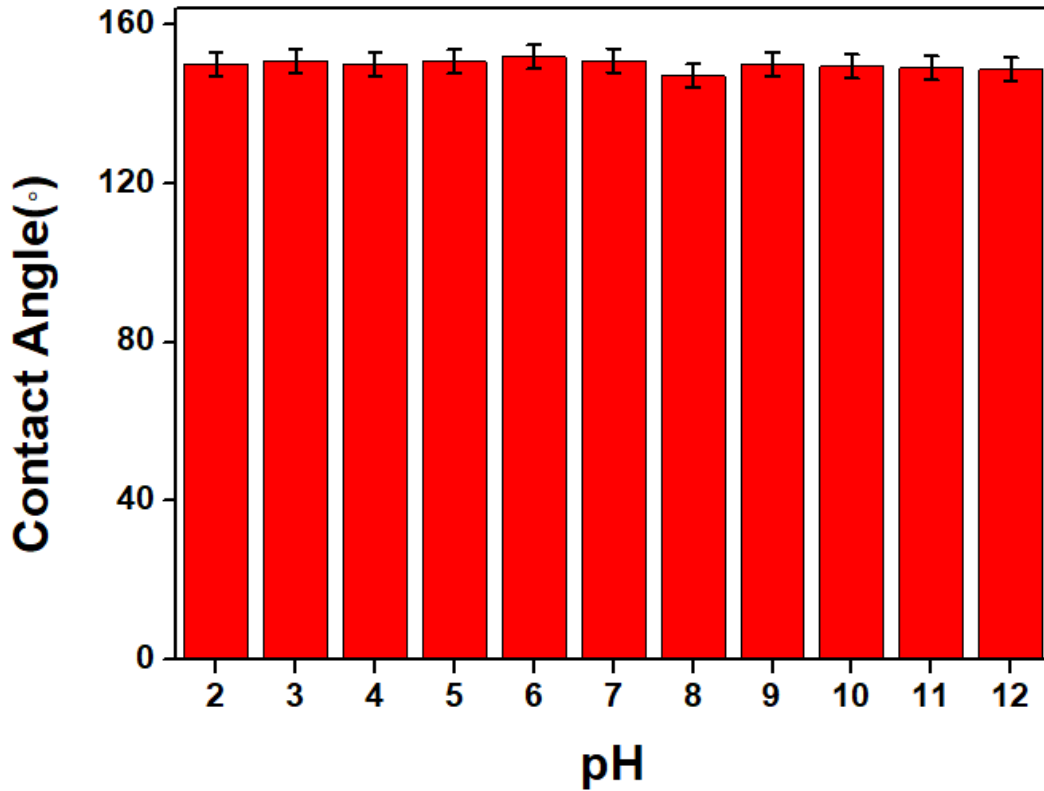


Εικόνα 39: Απεικόνιση των γωνιών επαφής των *ZIF-8-LINOLEATE*, *ZIF-8-LINOLEATE-Fe₃O₄*, *ZIF-8-LINOLEATE-COTTON*

3.6.2 Έλεγχος σταθερότητας του υδρόφοβου χαρακτήρα των υλικών *UiO-66-OLEATE*, *UiO-66-OLEATE -Fe₃O₄* και *UiO-66-OLEATE-COTTON*

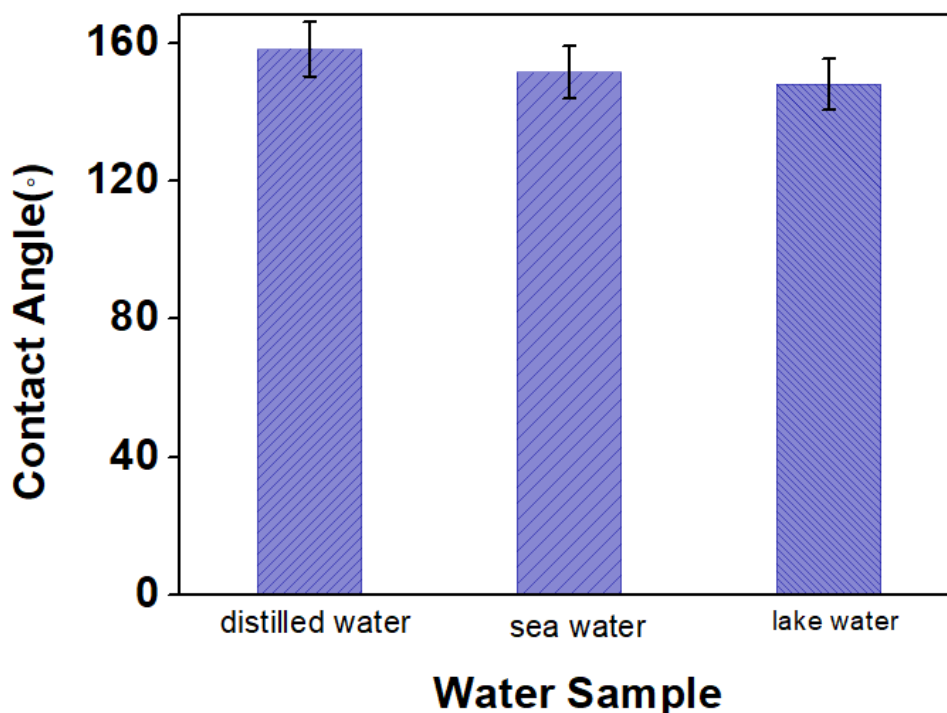
Τα υλικά που συντέθηκαν ελέγχθηκαν ως προς την σταθερότητα τους και ως προς την διατήρηση του υδρόφοβου χαρακτήρα τους σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Συγκεκριμένα, τα υλικά εξετάστηκαν αν διατηρούν τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους σε υδατικά περιβάλλοντα με ακραία όξινες και βασικές συνθήκες. Για αυτό μετρήθηκαν οι γωνίες επαφής των υλικών με υδατικά διαλύματα το pH των οποίων κυμαίνονταν από pH=2 έως pH=12. Επιπρόσθετα υπολογίστηκε και η γωνία επαφής των υλικών με θαλασσινό νερό και νερό λίμνης, με σκοπό ελεγχθεί η υδρόφοβη συμπεριφορά των υλικών σε συνθήκες προσομοίωσης με πραγματικές.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Σχήμα 22) απεικονίζεται η αντοχή του υδρόφοβου χαρακτήρα που παρουσιάζει το υδρόφοβο τροποποιημένο μέταλλο – οργανικό πολυμερές *UiO-66-OLEATE*. Όπως φαίνεται και από τα σχηματική απεικόνιση που ακολουθεί το υλικό παρουσιάζει υπέρ-υδρόφοβο χαρακτήρα καθώς διατηρεί γωνία διεπαφής με το νερό ανώτερη των 150° σε υδατικά διαλύματα το pH των οποίων κυμαίνονταν από pH=2 έως pH=12. Η αντοχή των υλικών αυτών σε τέτοιου είδους συνθήκες τα καθιστά ικανά για χρήση σε συνθήκες που μπορούν να προσομοιωθούν με πραγματικές.



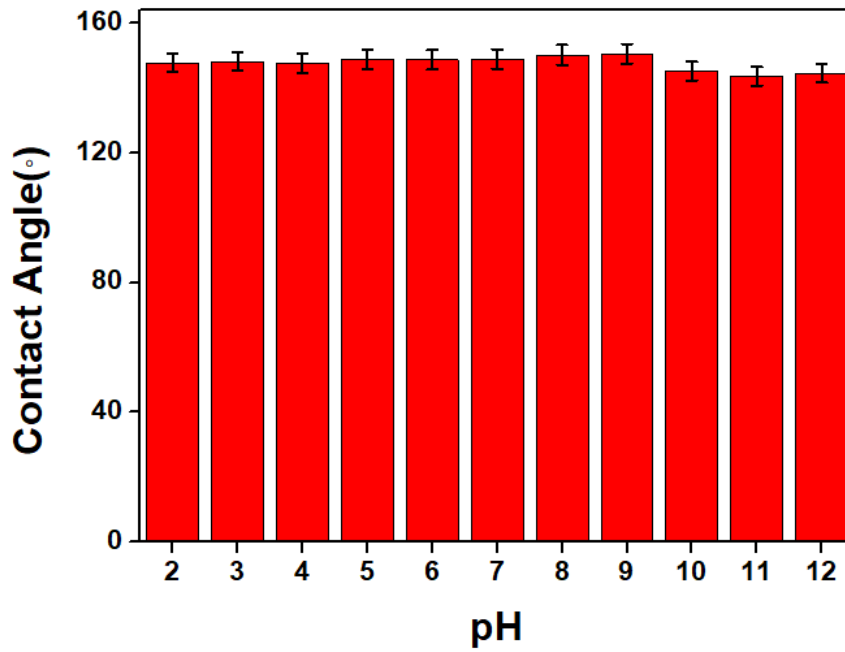
Σχήμα 22: Γωνίες επαφής UiO-66-OLEATE με διαλύματα διαφορετικών τιμών Ph

Επιπρόσθετα η σταθερότητα του υδρόφοβου χαρακτήρα του υλικού UiO-66-OLEATE μελετήθηκε και σε διαφορετικά υδάτινα περιβάλλοντα εκτός του πόσιμου νερού και συγκεκριμένα σε νερό λίμνης και θαλασινό νερό. Όπως φαίνεται (Σχήμα 23) τα υλικά διατηρούν τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους καθώς οι γωνίες επαφής τους με το νερό είναι άνω των 150° .

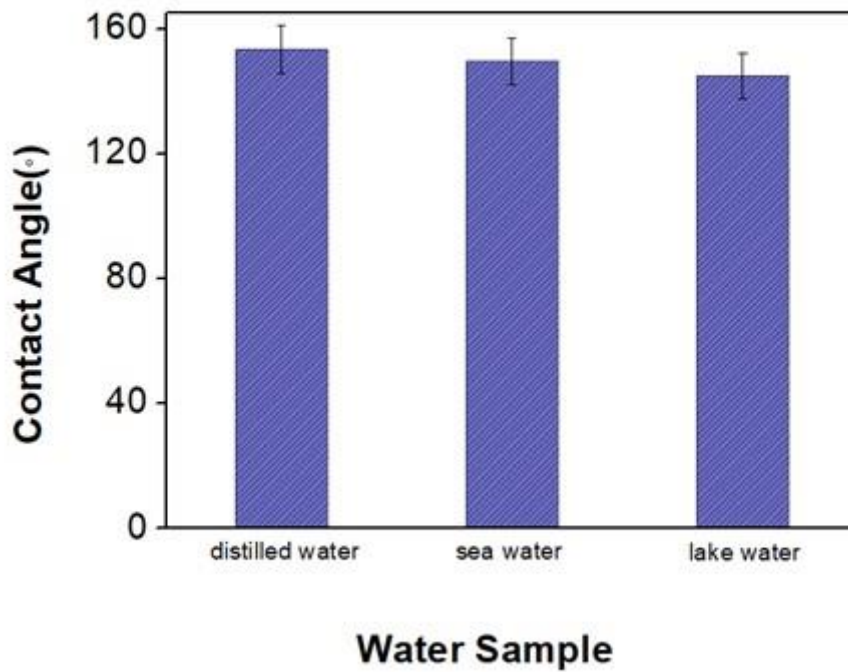


Σχήμα 23: Γωνίες επαφής UiO-OLEATE με διαφορετικά είδη νερού

Το μαγνητικό υλικό UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ μελετήθηκε στις ίδιες συνθήκες και παρατηρήθηκε ότι έχει την ικανότητα να διατηρεί τον υπέρ-υδρόφοβο χαρακτήρα του (γωνία επαφής >150°) τόσο σε διαφορετικές συνθήκες pH (Σχήμα 24) όσο και σε διαφορετικά υδάτινα περιβάλλοντα (Σχήμα 25). Το γεγονός αυτό καθιστά το υλικό αυτό ιδιαίτερα ελκυστικό για ένα ευρύτερο φάσμα εφαρμογών καθώς έχει την ικανότητα να συνδυάζει ιδιότητες όπως το υψηλό πορώδες, την διατήρηση του υδρόφοβου χαρακτήρα καθώς και το μαγνητικό χαρακτήρα σε συνθήκες οι οποίες δεν μπορούν να θεωρηθούν ευνοϊκές λόγω του ακραία όξινου και βασικού χαρακτήρα.

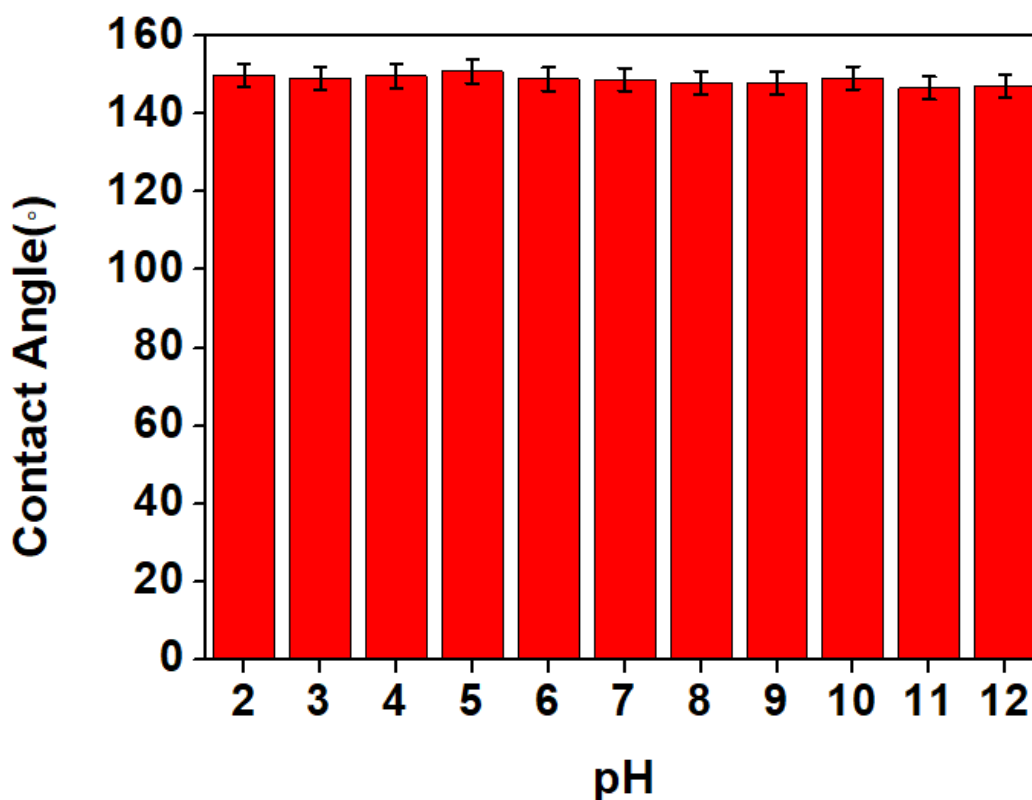


Σχήμα 24 : Γωνίες επαφής UiO-66-OLEATE -Fe₃O₄ με υδατικά διαλύματα διαφορετικών τιμών pH .



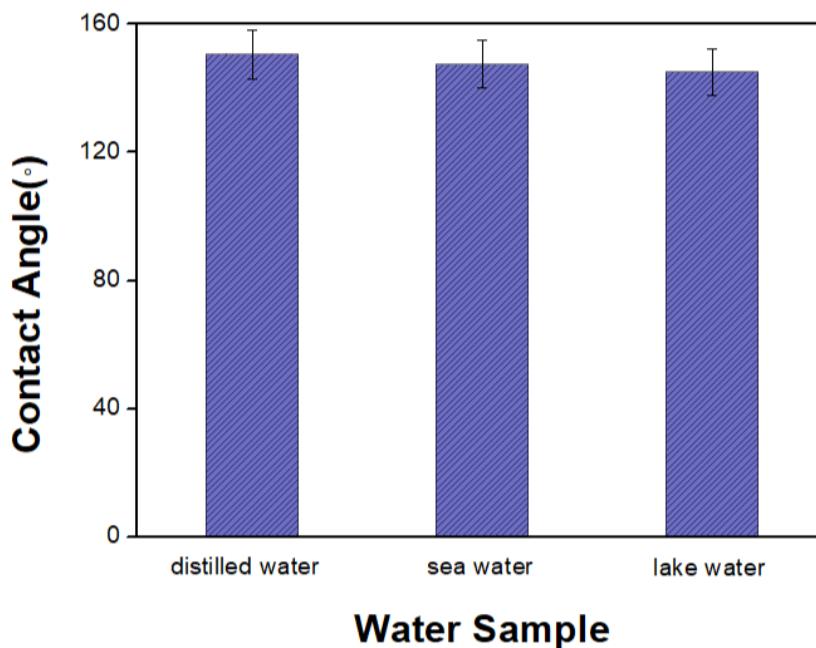
Σχήμα 25: Γωνίες επαφής UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ με διαφορετικά είδη νερού

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 26) απεικονίζονται οι γωνίες επαφής του UiO-66-OLEATE-COTTON με υδατικά διαλύματα με διαφορετικό pH. Όπως φαίνεται το υλικό μπορεί να διατηρεί τον υπέρ-υδρόφοβο χαρακτήρα του καθώς η γωνία διεπαφής του υλικού σε κάθε διάλυμα με διαφορετική τιμή pH είναι μεγαλύτερη από τις 150° .



Σχήμα 26: Γωνίες επαφής UiO-66-OLEATE -COTTON με υδατικά διαλύματα διαφορετικών τιμών pH.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί παρακάτω (Σχήμα 27), το UiO-66-OLEATE-COTTON διατηρεί την υδροφοβικότητα του και σε διαφορετικά υδάτινα περιβάλλοντα (πόσιμο νερό, νερό λίμνης και θαλασσινό νερό).

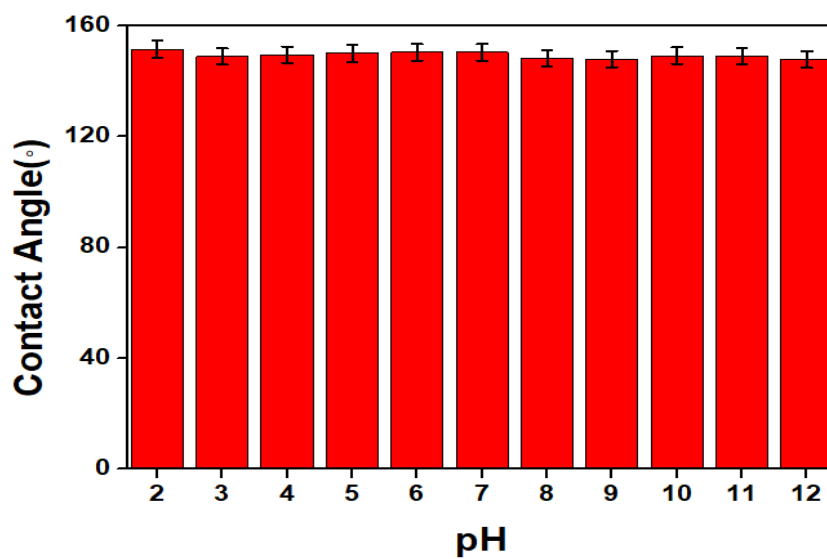


Σχήμα 27: Γωνίες επαφής *UiO-66-OLEATE-COTTON* με διαφορετικά είδη νερού.

3.5.3 Έλεγχος σταθερότητας του υδρόφοβου χαρακτήρα των υλικών **ZIF-8-OLEATE**, **ZIF-8-OLEATE -Fe₃O₄** και **ZIF-8-OLEATE-COTTON**

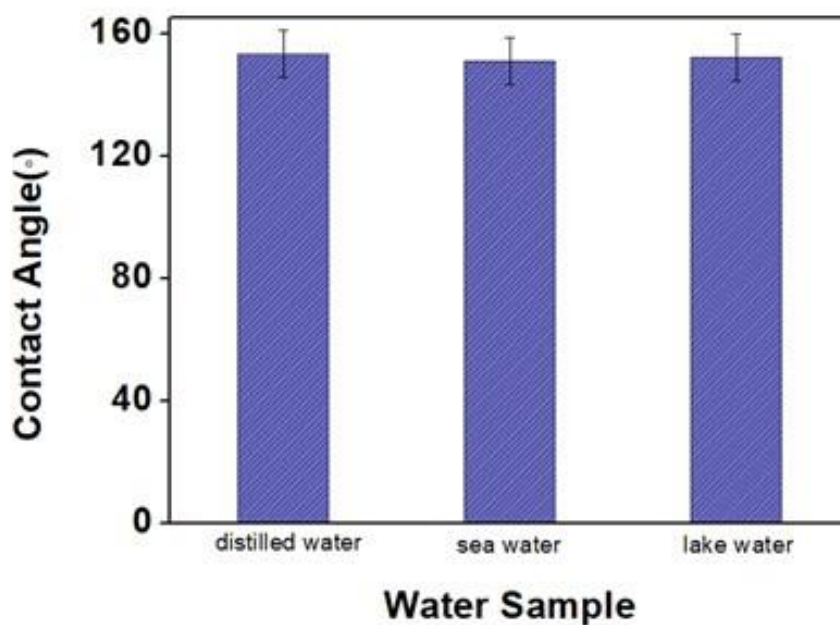
Ανάλογες μελέτες ως προς τη σταθερότητα του υδρόφοβου χαρακτήρα πραγματοποιήθηκαν για τα υδρόφοβα τροποποιημένα μέταλλο – οργανικά πολυμερή **ZIF-8-OLEATE**, **ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄**, καθώς και για το **ZIF-8-OLEATE-COTTON**.

Το υδρόφοβο MOF **ZIF-8-OLEATE** παρουσιάζει υπέρ-υδρόφοβο χαρακτήρα (>150°) σε υδάτινα περιβάλλοντα με ακραίες τιμές pH οι οποίες κυμαίνονται από 2 έως 12 (Σχήμα 28).



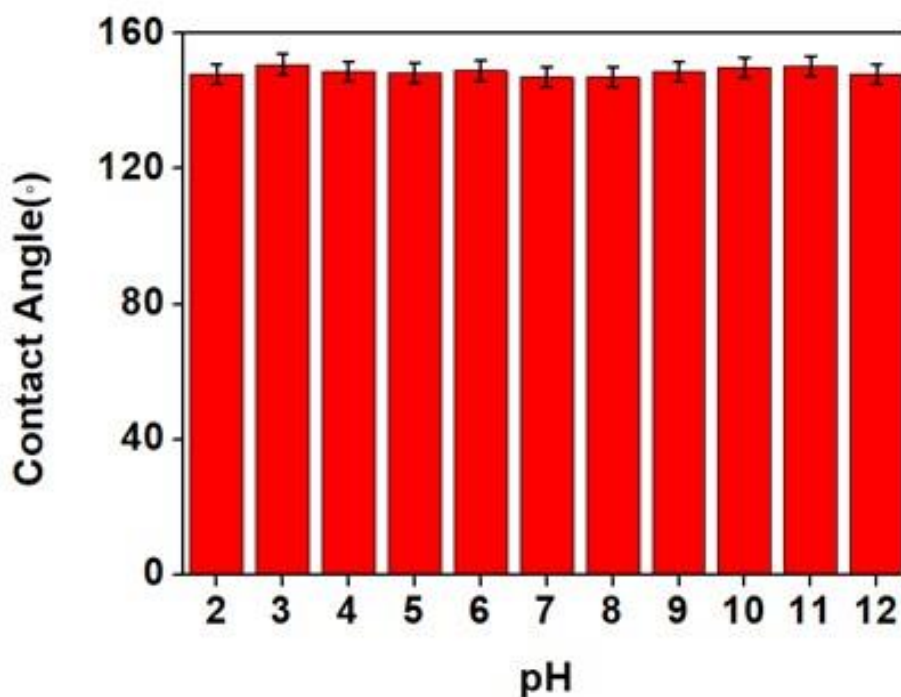
Σχήμα 28: Γωνίες επαφής ZIF-8-OLEATE με υδατικά διαλύματα διαφορετικών τιμών pH.

Η υδροφοβικότητα του υλικού διατηρείται και σε διαφορετικά είδη νερού (Σχήμα 29).

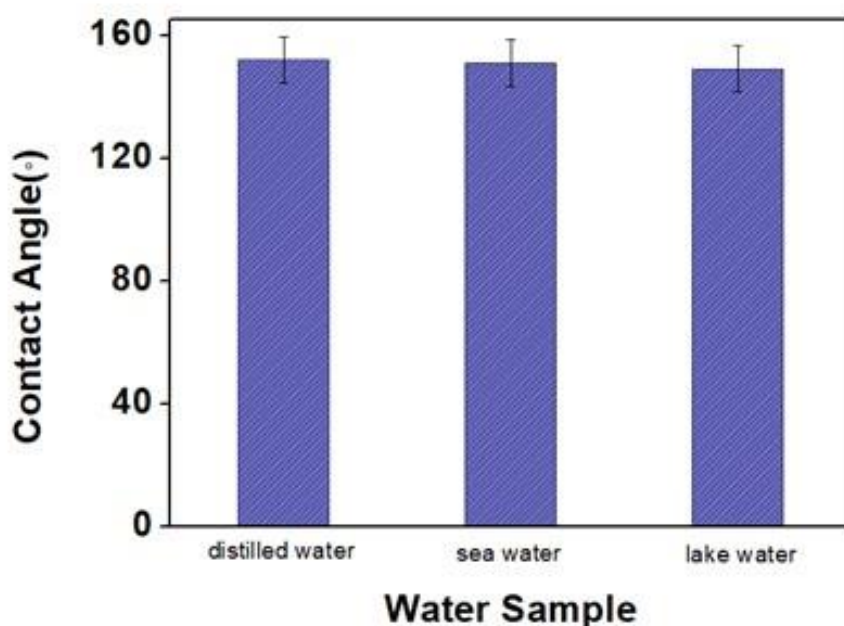


Σχήμα 29 : Γωνίες επαφής ZIF-8-OLEATE με διαφορετικά είδη νερού.

Το ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄ εξετάστηκε σε ανάλογες συνθήκες ως προς την σταθερότητα του και βρέθηκε ότι διατηρεί τον υδρόφοβο χαρακτήρα του (Σχήμα 30) σε ακραία όξινη και βασική συνθήκες (pH=2- pH =12), καθώς και στα διαφορετικά υδάτινα περιβάλλοντα (Σχήμα 31). Το σημαντικό αποτέλεσμα σε κάθε περίπτωση ήταν η διατήρηση της γωνίας διεπαφής του υλικού σε τιμή πάνω από τις 150°.

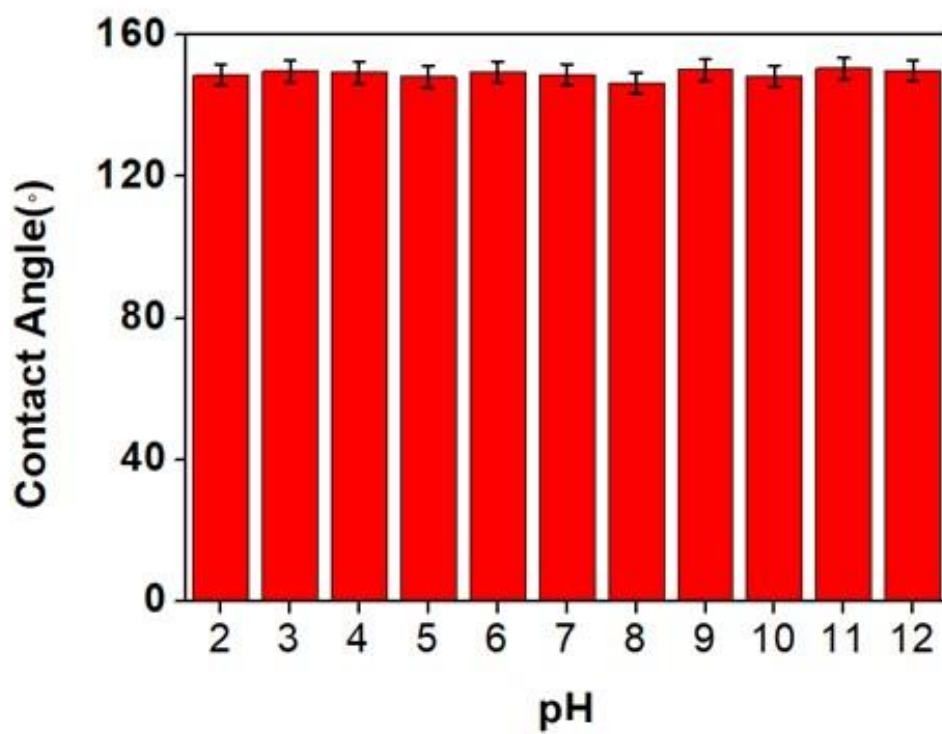


Σχήμα 30: Γωνία επαφής ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄ σε διαφορετικές τιμές pH.

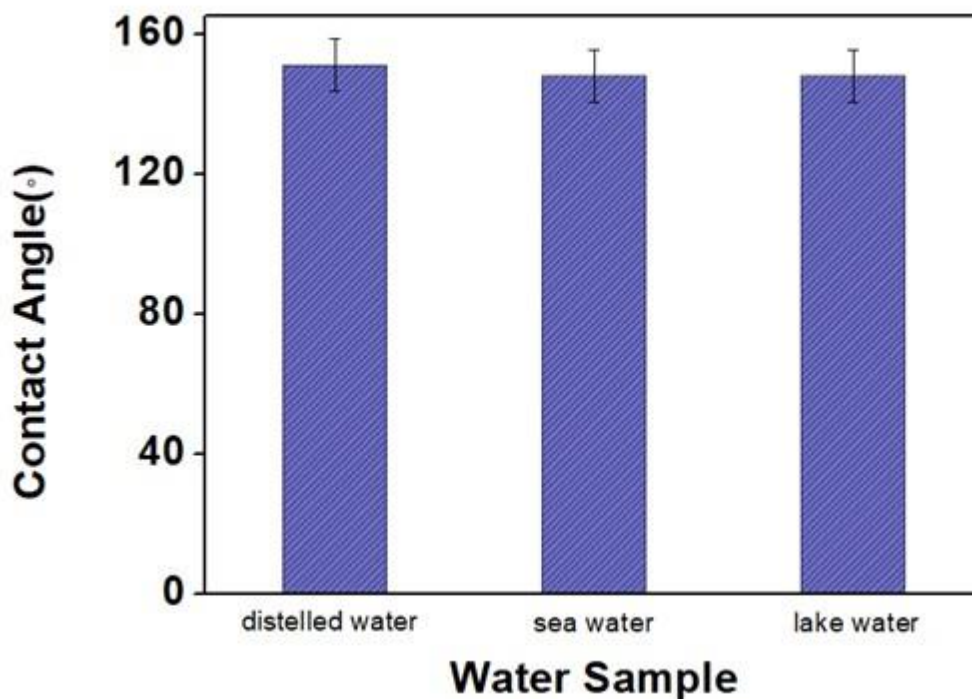


Σχήμα 31: Γωνία επαφής ZIF-8-OLEATE-Fe₃O₄ με διαφορετικά είδη νερού

Με σκοπό την αύξηση της μηχανικής αντοχής του υλικού και την διεύρυνση των εφαρμογών που μπορούν να αξιοποιηθούν τα υδρόφοβα υλικά που συντέθηκαν εναποθετήθηκαν σε υφασμάτινο υπόστρωμα και ελέγχθηκε η διατήρηση του υδρόφοβου χαρακτήρα σε όξινες και βασικές συνθήκες (Σχήμα 32) καθώς και σε διαφορετικά είδη νερού (Σχήμα 33). Όπως φαίνεται και στα επόμενα διαγράμματα τα υδρόφοβα υλικά διατηρούν τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους καθώς και την γωνία επαφής με το νερό σε τιμές άνω των 150°.



Σχήμα 32: Γωνία επαφής ZIF-8-OLEATE-COTTON σε διαφορετικές τιμές pH.



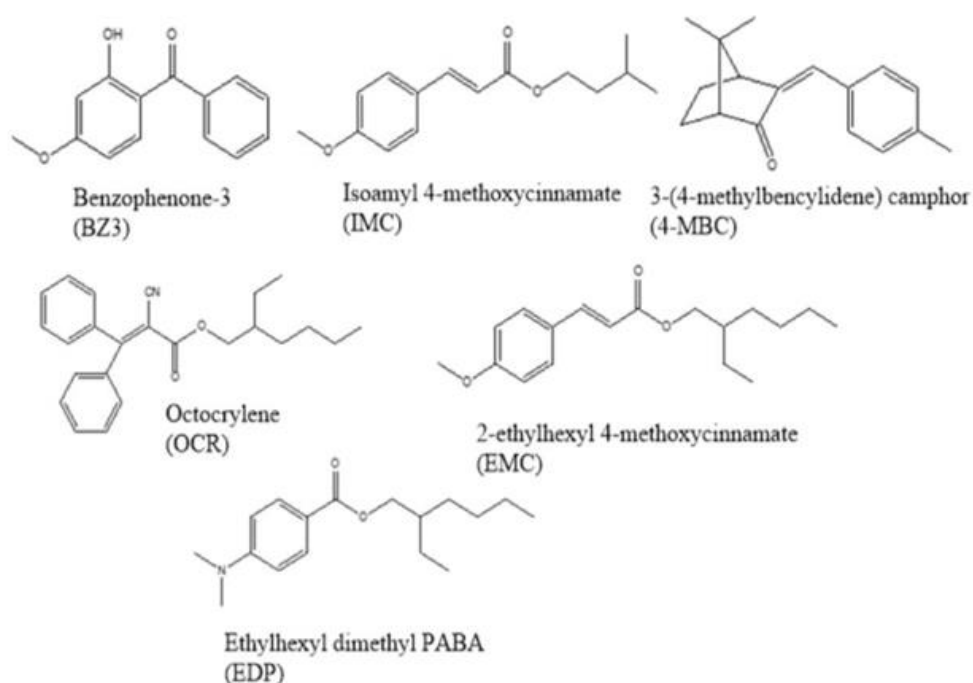
Σχήμα 33 :Γωνία επαφής ZIF-8-OLEATE-COTTON με διαφορετικά είδη νερού.

3.7 Απομάκρυνση αντηλιακών ενώσεων με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

Η ανάπτυξη τροποποιημένων υδρόφοβων μέταλλοργανικών πολυμερών παρουσιάζει ιδιαίτερα έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν υδροφοβικότητα και σημαντικό πορώδες. Ο συνδυασμός των παραπάνω ιδιοτήτων τα καθιστά ιδανικά για πληθώρα πρακτικών εφαρμογών. 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 (CO₂, CH₄) παρουσία υγρασίας καθώς και η εκλεκτική ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός (π.χ. μέσω φωταύγειας) υδρόφοβων μορίων. Ο αριθμός των υδρόφοβων-υπερυδρόφοβων MOFs που έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία είναι

σχετικά μικρός. Τα υλικά 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 μεταπτυχιακής διατριβής μελετήσαμε την εφαρμογή των υπερυδρόφοβων UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ για απομάκρυνση από το νερό οργανικών ενώσεων (UV filters) που χρησιμοποιούνται σε αντηλιακά. Οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν για τις ενώσεις: Βενζοφαινόνη-3 (BZ3), 4-ισοαμυλ μεθοξικινναμωμικό (IMC), 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφορά (4-MBO), Οκτοκρυλένιο, (OCR), 2-αιθυλεξυλ 4-(OCR), 2-αιθυλεξυλ 4-μεθοξικινναμωμικό (EMC) και αιθυλεξυλ διμεθυλ PABA (EDP) (Εικόνα 36).



Εικόνα 40: Χημικές δομές των αντηλιακών που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα ρόφησης.

Επιπρόσθετα εξετάσαμε και την συμπεριφορά του αρχικού MOF UiO-66 χωρίς την κατεργασία με τον υποκαταστάτη OLEATE, ώστε να υπάρχει ως δείγμα αναφοράς για τις αντίστοιχες υδρόφοβες ενώσεις. Τα αποτελέσματα βρέθηκαν ιδιαίτερα ικανοποιητικά τόσο για την ταχύτητα της ρόφησης των οργανικών ενώσεων από το νερό όσο και για τα ποσοστά ρύπων που έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν.

3.7.1 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης Βενζοφαινόνης-3 (BZ-3)

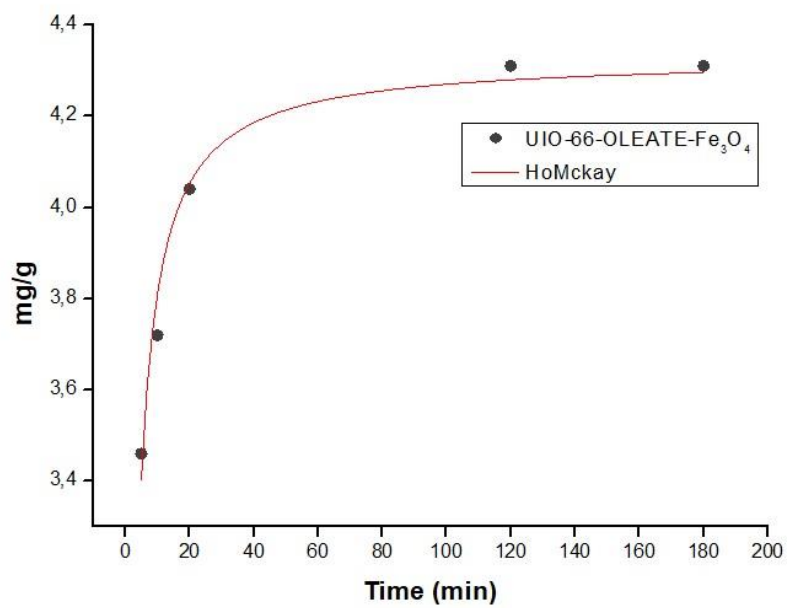
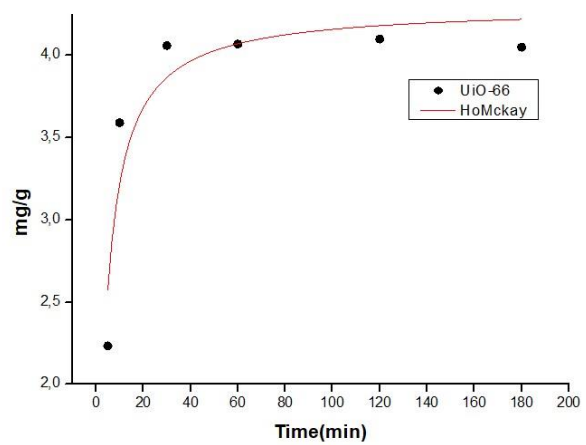
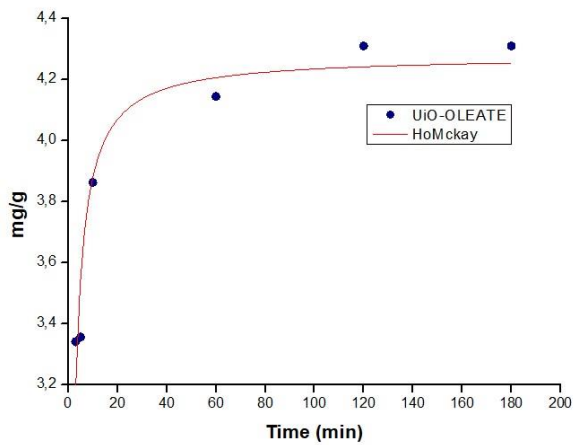
3.7.1.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Βενζοφαινόνης-3 (BZ-3) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

Για τον σκοπό της κινητικής μελέτης της ρόφησης της βενζοφαινόνης παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 4,31ppm και μελετήθηκε η ρόφηση για διαφορετικά χρονικά διαστήματα (5min, 10min, 20min ,30min, 60min, 120min, 180min).

Τα δεδομένα που πήραμε από τις μετρήσεις προσομοιώθηκαν με τα κινητικά μοντέλα την εξίσωση 1ης τάξεως Lagergen και την εξίσωση ψευδό-2ης τάξεως HoMckay και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα για κάθε υλικό. Παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο HoMckay είναι εκείνο που περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για τα υλικά UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ (Σχήμα 34). Αυτό αποκαλύπτει ότι η χημική ρόφηση είναι ο πρωταρχικός μηχανισμός απομάκρυνσης,⁴⁸ που αποδίδεται σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, δεσμούς H και αλληλεπιδράσεις π-π stacking. Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα 3. Όπως φαίνεται από αυτά τα δεδομένα, παρόλο που τα μέγιστα ρόφησης είναι ίδια για τα 3 υλικά, η σταθερά ταχύτητας είναι διπλάσια ως τετραπλάσια για τα υπερύδροφοβα UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ και UiO-66-OLEATE σε σχέση με την σταθερά ταχύτητας ρόφησης για το υδρόφιλο UiO-66. Αυτό δείχνει ότι ο υδρόφοβος χαρακτήρας των υλικών βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες ρόφησης.

Πίνακας 3 : Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (Ho- Mckay ψευδό-2^{ης} τάξης) των κινητικών δεδομένων ρόφησης Βενζοφαινόνης-3 για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

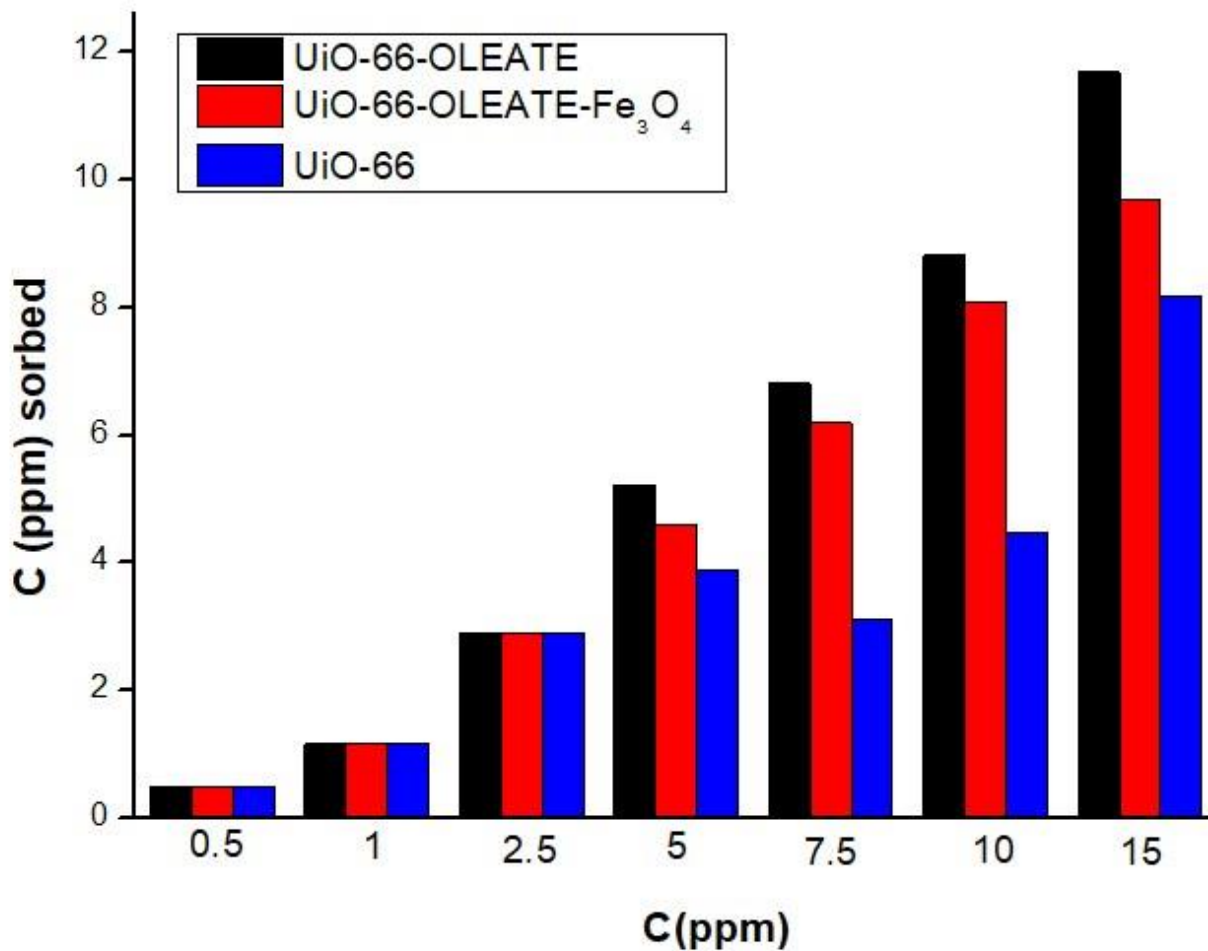
KINETIC MODEL BENZOPHENONE-3 (BZ-3)	HoMckay (2 nd Order)		
	q _t	K ₂ (mg/min)	R ²
UiO-66	4.19 ± 0.069	0.02 ± 0.01	0.85
UiO-66-OLEATE	4.29 ± 0.02	0.08 ± 0.04	0.90
UiO-66-OLEATE- Fe ₃ O ₄	4.31 ± 0.04	0.044 ± 0.01	0.96



Σχήμα 34: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης Βενζοφαινόνης-3 που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ με την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης HoMckay

3.7.1.2 Μελέτη Απομάκρυνσης Βενζοφαινόνης-3 (BZ-3) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ σε διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων .

Τα αποτελέσματα της μελέτης ρόφησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις Βενζοφαινόνης-3 έδειξαν ότι η ρόφηση για τα υδρόφοβα υλικά UiO-66-OLEATE, UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ καθώς και το αρχικό MOF UiO-66, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως σημείο αναφοράς (για την σύγκριση των αποτελεσμάτων) ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι για τα πειράματα με τις πιο μικρές αρχικές συγκεντρώσεις 0.5-2.5 ppm τα μέγιστα ποσά ρόφησης ήταν πολύ παρόμοια για τα 3 υλικά. Ωστόσο, για τις πιο μεγάλες συγκεντρώσεις (5-15 ppm) φαίνεται ξεκάθαρα ότι η ροφητική ικανότητα των υπερυδρόφοβων υλικών είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη ικανότητα του υδρόφιλου υλικού. Αυτό υπογραμμίζει την συνεισφορά των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων στη ρόφηση της Βενζοφαινόνης-3 (Σχήμα 35).



Σχήμα 35: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της Βενζοφαινόνης-3 που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

3.7.2 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης 4-Ισοαμυλ-Μεθοξικιναμικού (IMC)

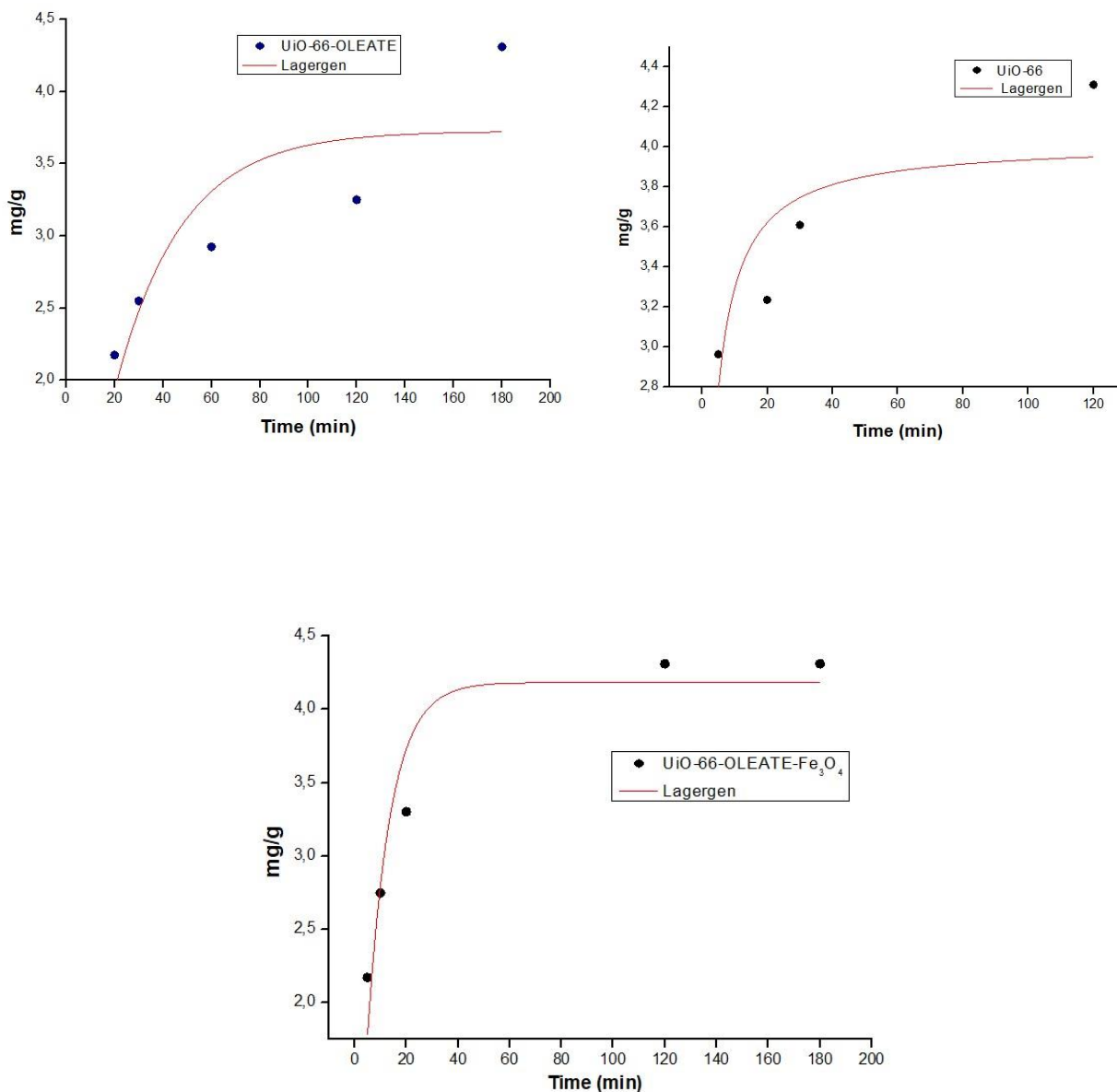
3.7.2.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 4-Ισοαμυλ-Μεθοξικιναμικού (IMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄

Από τις μελέτες για το 4-ισοαμυλ-μεθοξυκιναμωμικό παρατηρήσαμε ότι στα πρώτα 90 λεπτά της κινητικής μελέτης από την αρχική συγκέντρωση 4.31ppm της IMC έχουν απομακρυνθεί τα 3.84 ppm της από το αρχικό υλικό UiO-66, 3.94 ppm από το UiO-66-OLEATE και 4.18 ppm από το UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

Τα δεδομένα που πήραμε από τις μετρήσεις προσομοιώθηκαν με τα δύο κινητικά μοντέλα, την εξίσωση 1ης τάξεως Lagergen και την εξίσωση ψευδό-2ης τάξεως HoMcKay. Παρατηρήσαμε ότι το μοντέλο Lagergen(Σχήμα 36) είναι εκείνο που προσομοιάζει καλύτερα τα δεδομένα και για τα τρία υλικά, τα οποία απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα 4.

Πίνακας 4 : Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergen) των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 4-Ισοαμυλ-Μεθοξυκιναμωμικού (IMC) για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

KINETIC MODEL Isoamyl 4- methoxycinnamate	Lagergen		
	q _t	K ₁ (mg/min)	R ²
UiO-66	4.02 ± 0.03	0.11 ± 0.07	0.52
UiO-66- OLEATE	3.72 ± 0.03	0.036 ± 0.01	0.63
UiO-66- OLEATE- Fe ₃ O ₄	4.18 ± 0.20	0.111 ± 0.02	0.86

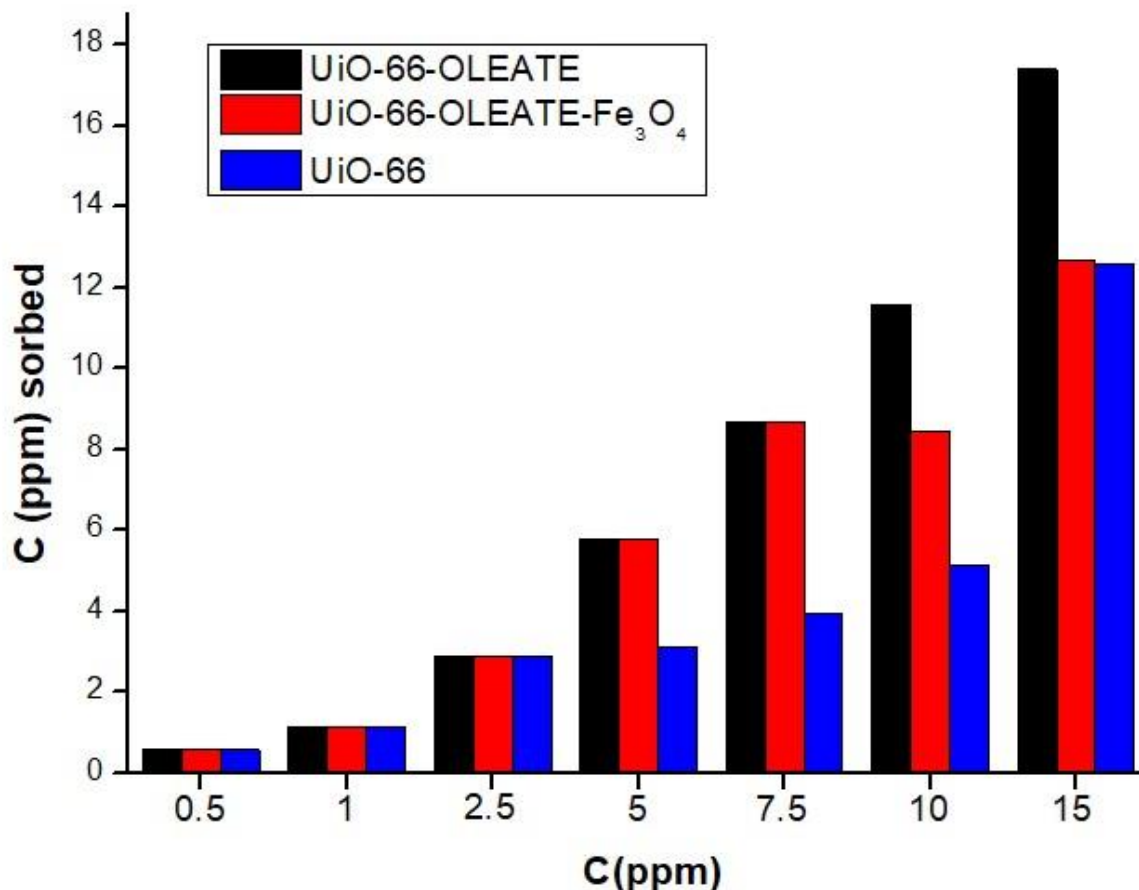


Σχήμα 36: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης της IMC που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ με την εξίσωση 1^{ης} τάξης.

3.7.2.2 Μελέτη Απομάκρυνσης 4-Ισοαμυλ-Μεθοξικιναμικού (IMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

Τα αποτελέσματα της μελέτης ρόφησης για τα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων για την 4-Ισοαμυλ-Μεθοξικιναμικού έδειξαν, όπως και στα πειράματα με τη Βενζοφαινόνη-3, ότι για τα πειράματα με τις πιο μικρές αρχικές συγκεντρώσεις 0.5-2.5 ppm τα μέγιστα ποσά ρόφησης ήταν πολύ

παρόμοια για τα 3 υλικά. Ωστόσο, για τις πιο μεγάλες συγκεντρώσεις (5-15 ppm) φαίνεται ξεκάθαρα ότι η ροφητική ικανότητα των υπερυδρόφοβων υλικών είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη ικανότητα του υδρόφιλου υλικού. Αυτό υπογραμμίζει μια ακόμη φορά την συνεισφορά των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων στη ρόφηση (Σχήμα 37).



Σχήμα 37: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της IMC που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

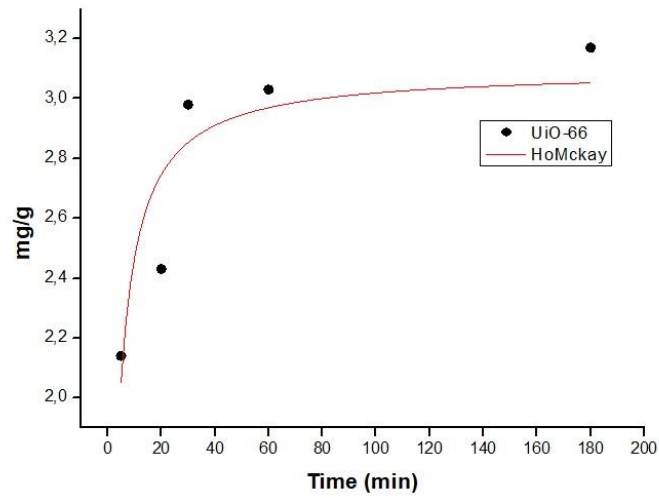
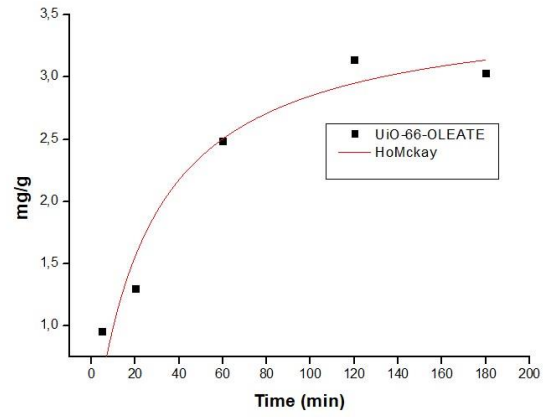
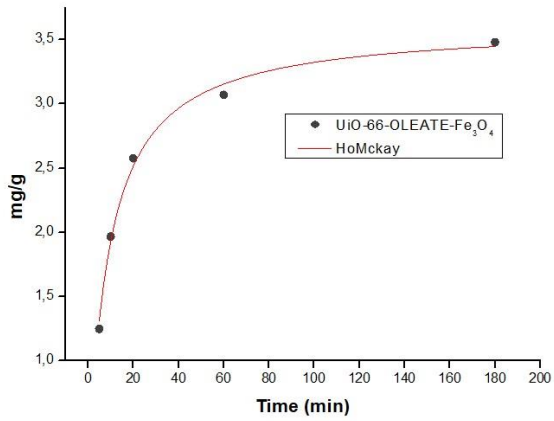
3.7.3 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενο) Καμφοράς (4- MBC)

3.7.3.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενο) Καμφοράς (4- MBC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα πολυμερή UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

Από τις μελέτες για την αντηλιακή ένωση 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενό) Καμφορά (4- MBC) παρατηρήσαμε ότι το μοντέλο της ψευδο-2^{ης} τάξεως εξίσωσης HoMckay προσομοιάζει καλύτερα (Σχήμα 38) τα δεδομένα και για τα τρία υλικά, τα οποία απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα 5.

Πίνακας 5: Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (ψευδο-2ης τάξεως HoMckay) των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενό) Καμφοράς (4- MBC) για τα τροποποιημένα υδροφοβα/υπερυδροφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

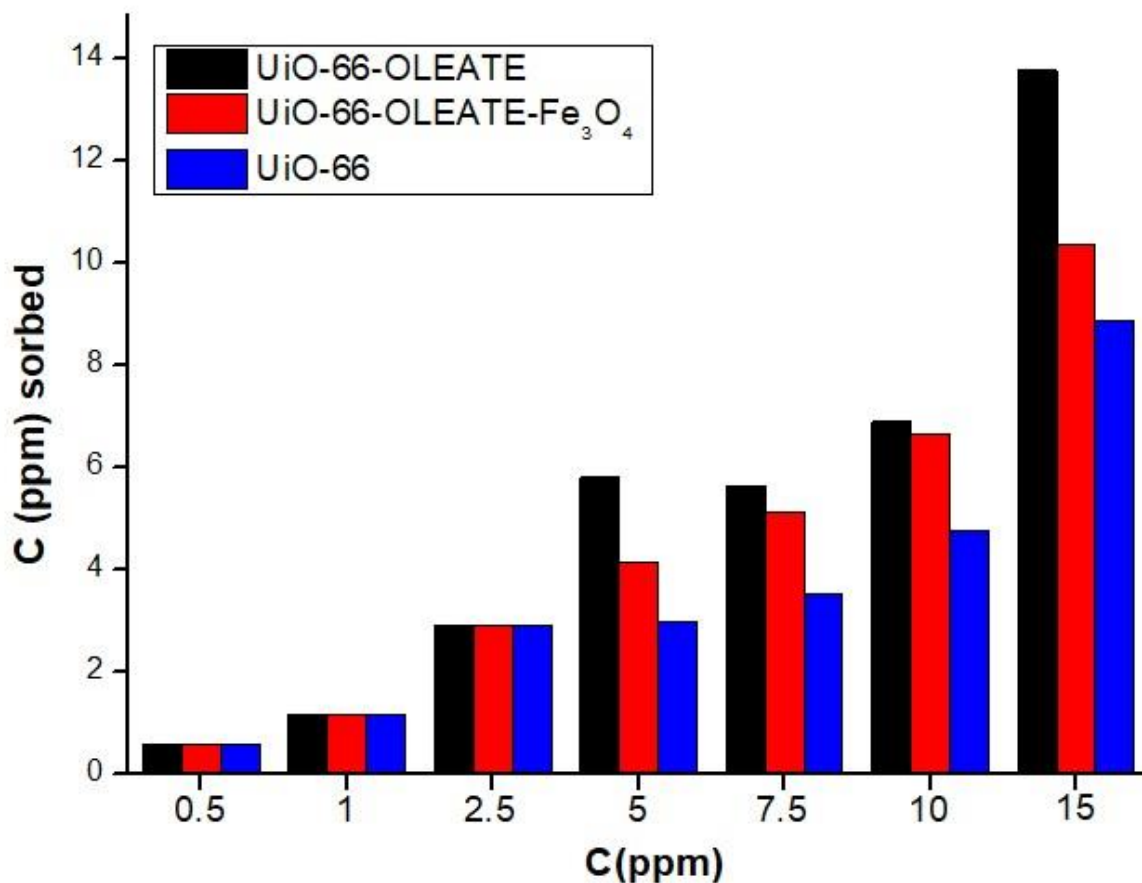
KINETIC MODEL	HoMckay (2 nd Order)		
	q _t	K ₂ (mg/min)	R ²
UiO-66	3.09 ± 0.11	0.126 ± 0.04	0.77
UiO-66-OLEATE	3.59 ± 0.37	0.01 ± 0.005	0.91
UiO-66-OLEATE- Fe ₃ O ₄	3.613 ± 0.07	0.031 ± 0.002	0.99



Σχήμα 38: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενο) Καμφοράς (4- MBC) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ με την εξίσωση ψευδό-δεύτερης τάξης HoMckay.

3.7.3.2 Μελέτη Απομάκρυνσης 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενο) Καμφοράς (4- MBC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄

Τα αποτελέσματα της μελέτης ρόφησης για τα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων για την αντηλιακή ένωση 3-(4-Μεθυλβενκυλιδενο) Καμφοράς (4- MBC) ήταν παρόμοια, όπως και με τις προηγούμενες ενώσεις. Συγκεκριμένα, στις πιο μικρές αρχικές συγκεντρώσεις 0.5-2.5 ppm τα μέγιστα ποσά ρόφησης ήταν πολύ παρόμοια για τα 3 υλικά. Ωστόσο, για τις πιο μεγάλες συγκεντρώσεις (5-15 ppm) φαίνεται ξεκάθαρα ότι η ροφητική ικανότητα των υπερυδρόφοβων υλικών είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη ικανότητα του υδρόφιλου υλικού (Σχήμα 39).



Σχήμα 39: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της 4- MBC που λήφθηκαν για τα UIO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

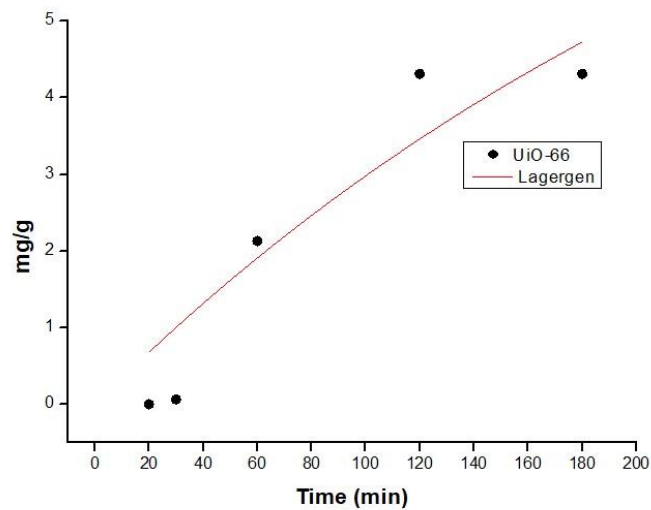
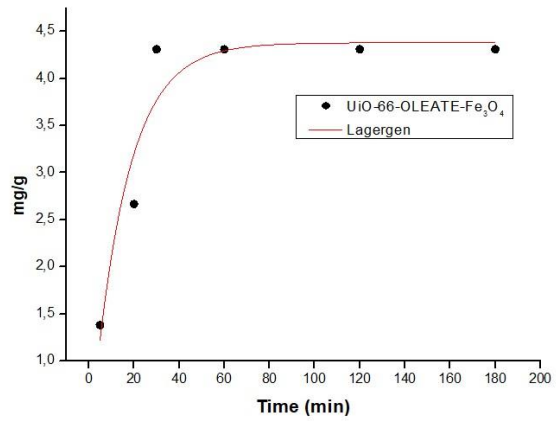
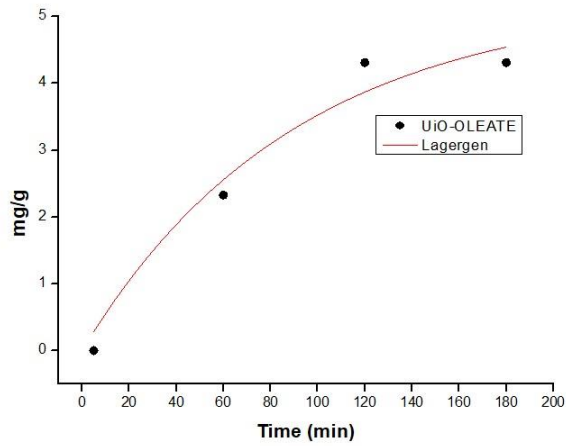
3.7.4 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης Οκτοκρυλενίου (OCR)

3.7.4.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Οκτοκρυλενίου (OCR) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

Από τις μελέτες για την αντηλιακή ένωση οκτοκρυλενίου (OCR) παρατηρήσαμε ότι το μοντέλο Lagergen (Σχήμα 40) είναι εκείνο που προσομοιάζει καλύτερα τα δεδομένα και για τα τρία υλικά, τα οποία απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα 6.

Πίνακας 6: Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergen) των κινητικών δεδομένων ρόφησης του Οκτοκρυλενίου (OCR) για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

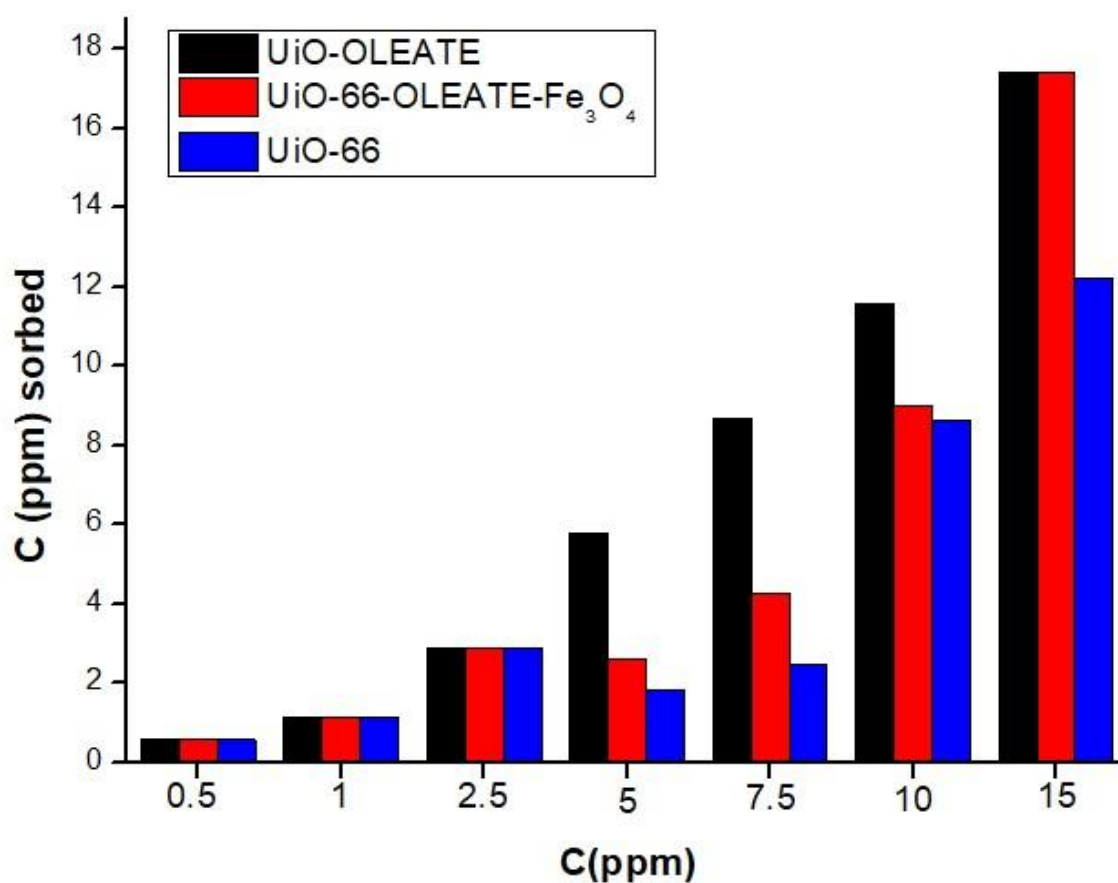
KINETIC MODEL OCTOCRYLENE	Lagergen		
	q _t	K ₁ (mg/min)	R ²
UiO-66	10.23	0.0034	0.83
UiO-66- OLEATE	5.25 ± 1.14	0.01 ± 0.005	0.95
UiO-66- OLEATE- Fe ₃ O ₄	4.37 ± 0.23	0.065 ± 0.01	0.90



Σχήμα 40: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης του οκτοκρυλενίου (OCR) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ με την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης HoMcKay.

3.7.4.2 Μελέτη Απομάκρυνσης Οκτοκρυλενίου (OCR) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

Τα αποτελέσματα της μελέτης ρόφησης για την αντηλιακή ένωση οκτοκρυλενίου έδειξαν και πάλι ότι στις πιο μικρές αρχικές συγκεντρώσεις 0.5-2.5 ppm τα μέγιστα ποσά ρόφησης ήταν πολύ παρόμοια για τα 3 υλικά, ενώ στις πιο μεγάλες συγκεντρώσεις (5-15 ppm) η ροφητική ικανότητα των υπερυδρόφοβων υλικών είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη ικανότητα του υδρόφιλου υλικού (Σχήμα 41).



Σχήμα 41: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης του Οκτοκρυλενίου (OCR) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

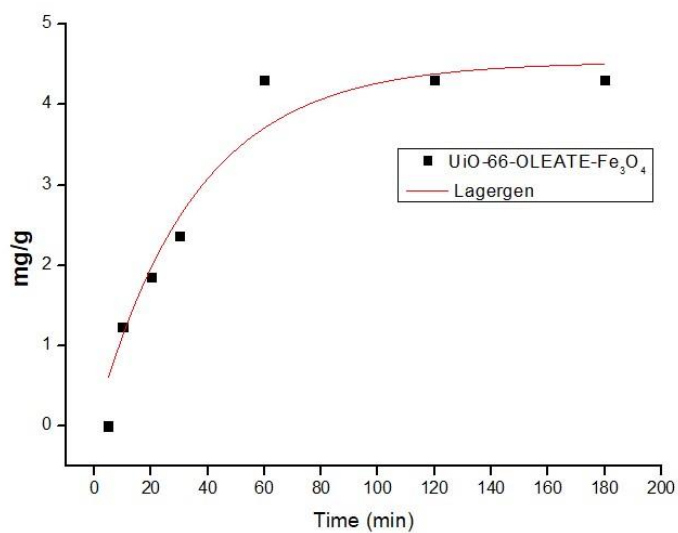
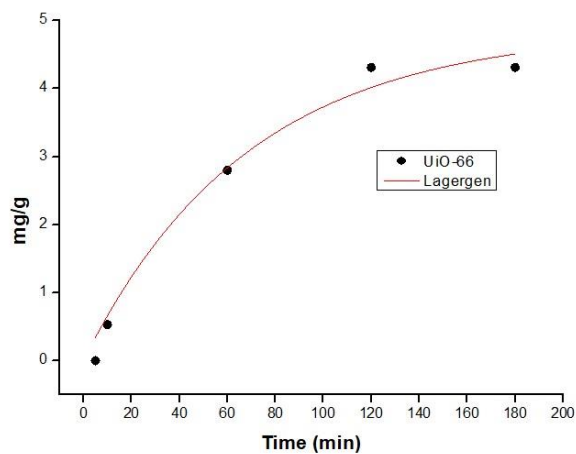
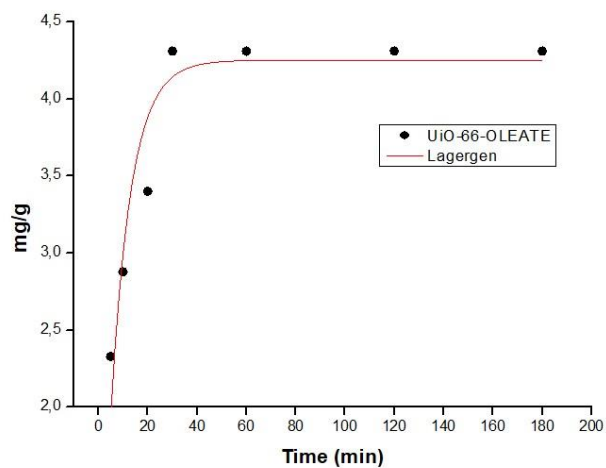
3.7.5 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκινναμωμικού (EMC)

3.7.5.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκινναμωμικού (EMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄

Από τις μελέτες για την αντηλιακή ένωση 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκινναμωμικού (EMC) παρατηρήσαμε ότι το μοντέλο Lagergen (Σχήμα 42) είναι εκείνο που προσομοιάζει καλύτερα τα δεδομένα και για τα τρία υλικά, τα οποία απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα 7.

Πίνακας 7 : Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergen) των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκινναμωμικού (EMC) για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

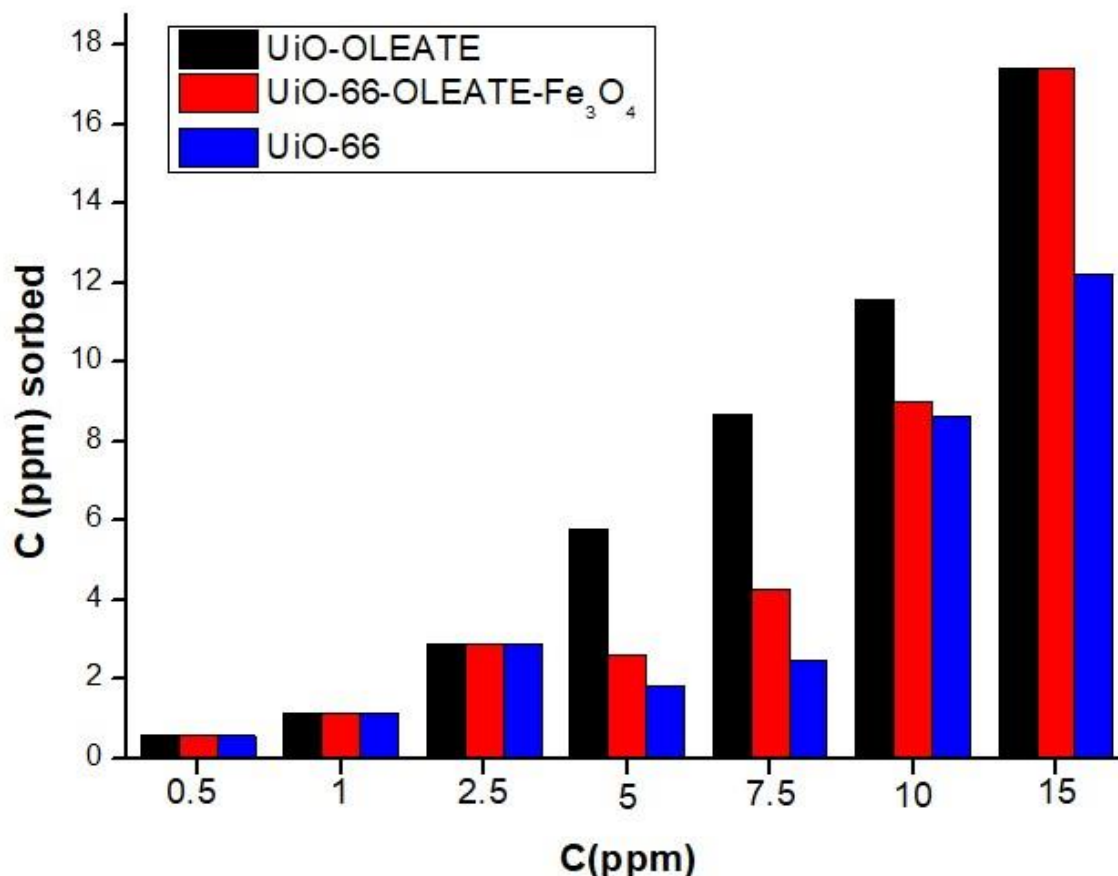
KINETIC MODEL 2-ETHYLHEXYL 4- METHOXYCINNAMATE	Lagergen		
	q _t	K ₁ (mg/min)	R ²
UiO-66	4.86 ± 0.48	0.0146 ± 0.003	0.97
UiO-66-OLEATE	4.25 ± 0.15	0.122 ± 0.01	0.87
UiO-66-OLEATE- Fe ₃ O ₄	4.52 ± 0.32	0.028 ± 0.005	0.94



Σχήμα 42: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης της 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκιναμωμικού (EMC) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ με την εξίσωση πρώτης τάξεως Lagergen.

3.7.5.2 Μελέτη Απομάκρυνσης 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκινναμωμικού (EMC) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄

Τα αποτελέσματα της μελέτης ρόφησης διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων για την αντηλιακή ένωση 2- αιθυλεξυλ 4-μεθοξυκινναμωμικού έδειξαν ακόμα μια φορά ότι στις πιο μικρές αρχικές συγκεντρώσεις 0.5-2.5 ppm τα μέγιστα ποσά ρόφησης ήταν πολύ παρόμοια για τα 3 υλικά, ενώ στις πιο μεγάλες συγκεντρώσεις (5-15 ppm) φαίνεται ξεκάθαρα ότι η ροφητική ικανότητα των υπερυδρόφοβων υλικών είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη ικανότητα του υδρόφιλου υλικού (Σχήμα 43).



Σχήμα 43: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της 2-Αιθυλεξυλ 4-Μεθοξυκινναμωμικού (EMC) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

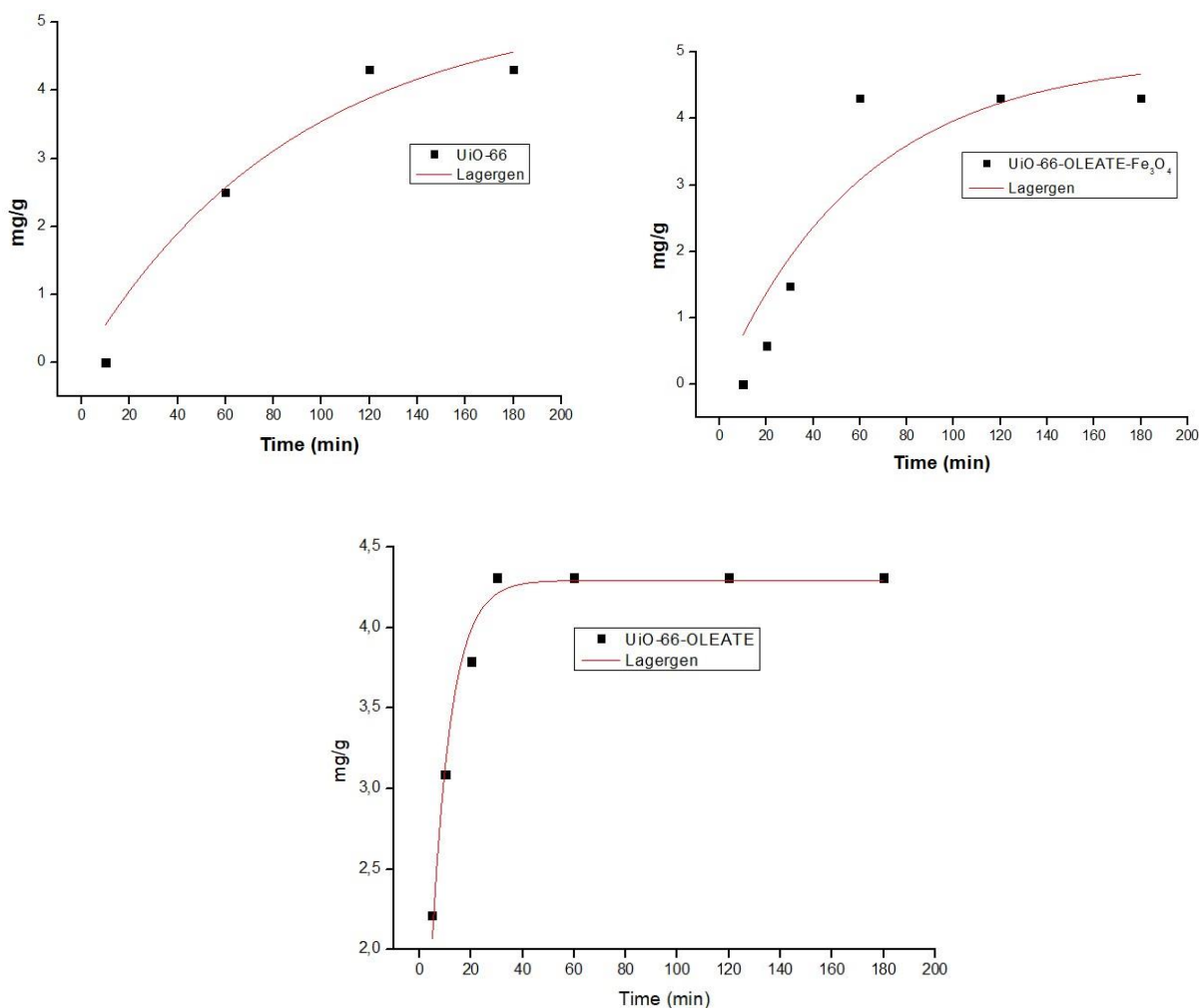
3.7.6 Μελέτη της απομάκρυνσης της αντηλιακής ένωσης Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP)

3.7.6.1 Κινητική Μελέτη Απομάκρυνσης Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

Από τις μελέτες για την αντηλιακή ένωση Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) παρατηρήσαμε ότι το μοντέλο Lagergen (Σχήμα 44) είναι εκείνο που προσομοιάζει καλύτερα τα δεδομένα και για τα τρία υλικά, τα οποία απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα 8.

Πίνακας 8 : Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις (1^{ης} τάξεως Lagergen) των κινητικών δεδομένων ρόφησης της Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) για τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

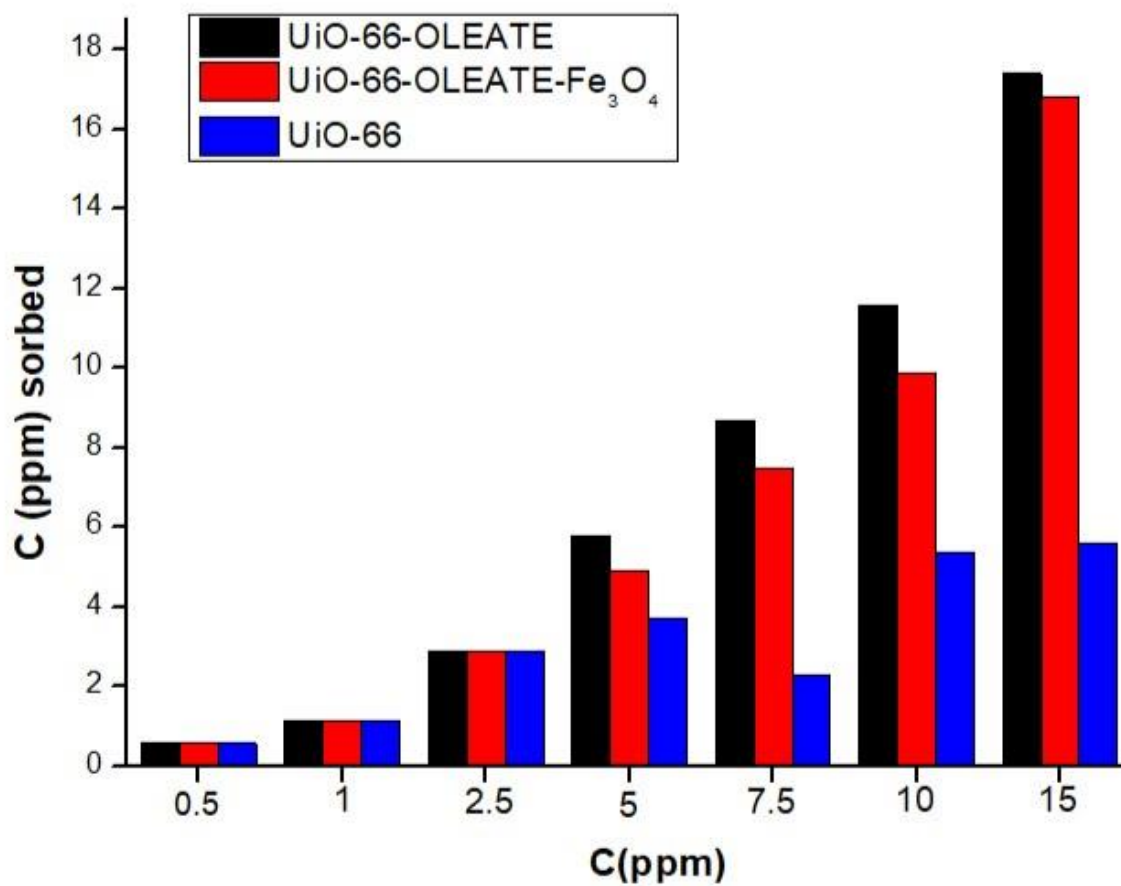
KINETIC MODEL ETHYLHEXYL DIMETHYL PABA (EDP)	Lagergen		
	q _t	K ₁ (mg/min)	R ²
UiO-66	5.26 ± 1.33	0.01 ± 0.006	0.93
UiO-66- OLEATE	4.29 ± 0.06	0.131 ± 0.008	0.97
UiO-66- OLEATE- Fe ₃ O ₄	4.92 ± 1.104	0.016 ± 0.008	0.81



Σχήμα 44: Προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης της Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄ με την εξίσωση πρώτης τάξεως Lagergen

3.7.6.2 Μελέτη Απομάκρυνσης Αιθυλεξυλ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) με τα τροποποιημένα υδρόφοβα/υπερυδρόφοβα MOF UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

Τα αποτελέσματα της μελέτης ρόφησης για την αντηλιακή ένωση αιθυλεξυλ διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) έδειξαν, όπως και για τις προηγούμενες ενώσεις, ότι στις πιο μικρές αρχικές συγκεντρώσεις 0.5-2.5 ppm τα μέγιστα ποσά ρόφησης ήταν πολύ παρόμοια για τα 3 υλικά, ενώ για τις πιο μεγάλες συγκεντρώσεις (5-15 ppm) φαίνεται ξεκάθαρα ότι η ροφητική ικανότητα των υπερυδρόφοβων υλικών είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη ικανότητα του υδρόφιλου υλικού (Σχήμα 45).



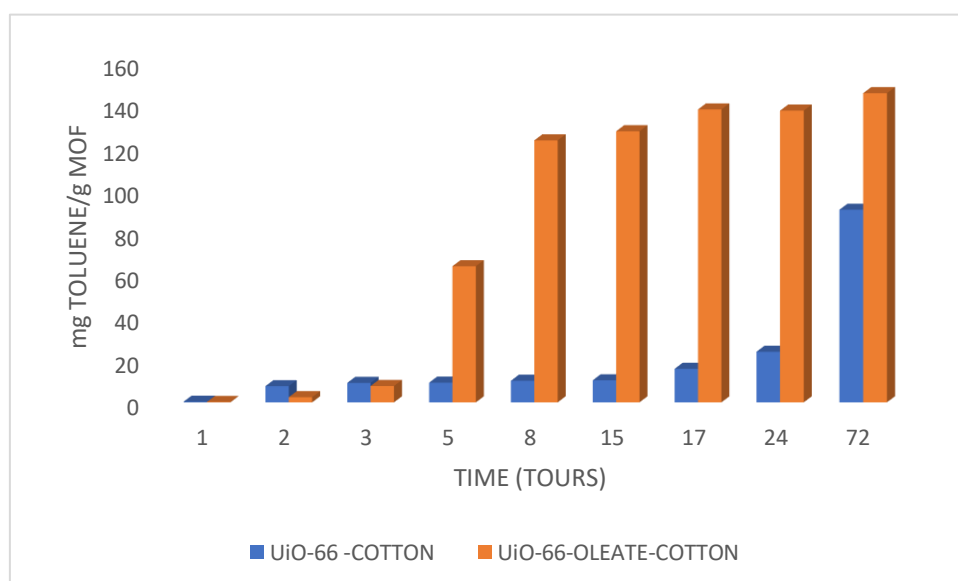
Σχήμα 45: Διαγράμματα απεικόνισης της ρόφησης της Αιθυλεξολ Διμεθυλ ΡΑΒΑ (EDP) που λήφθηκαν για τα UiO-66, UiO-66-OLEATE και UiO-66-OLEATE-Fe₃O₄.

3.8 Μετρήσεις Ρόφησης τολουολίου

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας μελετήθηκε επίσης η ικανότητα ρόφησης καθαρού τολουολίου από τα υδρόφοβα ακινητοποιημένα MOFs UiO-66-OLEATE-COTTON, ZIF-8-OLEATE-COTTON και τα αντίστοιχα αρχικά υδρόφιλα υλικά UiO-66-COTTON και ZIF-8-COTTON. Η ποσότητα του μέταλλο οργανικού πολυμερούς που υπάρχει πάνω σε κάθε ύφασμα υπολογίστηκε στα 10mg. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg τολουολίου ανά g του MOF. Επιπρόσθετα μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα ρόφησης του οργανικού διαλύτη παρουσία υγρασίας, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακόμη εξετάστηκε η ικανότητα ρόφησης των υδρόφοβων υλικών σε διαφορετικές θερμοκρασίες (30°C, 40°C, 60°C, 80°C) στις 17 ώρες ρόφησης. Τέλος τα υδρόφοβα υλικά μελετήθηκαν και ως προς την ικανότητα τους να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για την ρόφηση του τολουολίου παραπάνω από μία φορές. Τα αποτελέσματα των διαφορετικών ροφήσεων για τα UiO-66-OLEATE-COTTON, UiO-66-COTTON και ZIF-8-OLEATE και ZIF-8-COTTON φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.

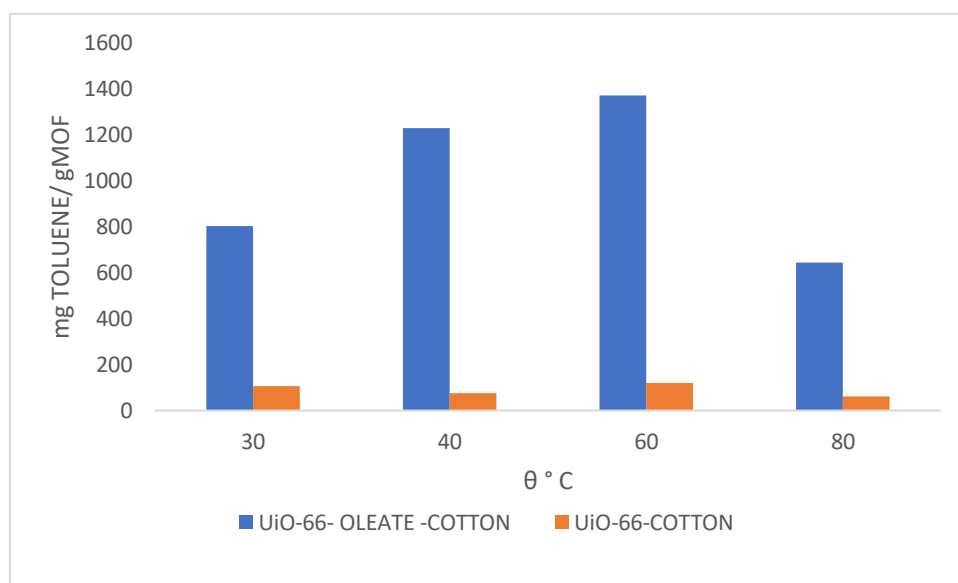
3.8.1 Ρόφηση τολουολίου σε αέρια κατάσταση από τα υλικά UiO-66-OLEATE-COTTON και UiO-66-COTTON

Τα αποτελέσματα ρόφησης τολουολίου για τα υλικά UiO-66-OLEATE-COTTON και UiO-66-COTTON ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά όσον αναφορά την ρόφηση του οργανικού διαλύτη σε αέρια κατάσταση. Παρατηρήσαμε ότι η υδρόφοβη τροποποίηση του υλικού είχε ως αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση της προσροφημένης ποσότητας τολουολίου από το MOF. Πιο συγκεκριμένα σε χρονικό διάστημα ρόφησης 17 ωρών το υδρόφοβο UiO-66-OLEATE-COTTON έχει την ικανότητα να προσροφά 137mg/g MOF σε αντίθεση με το αρχικό UiO-66-COTTON που προσρόφησε τολουόλιο σε ποσότητα ίση με 16 mg/g MOF (Σχήμα: 46).



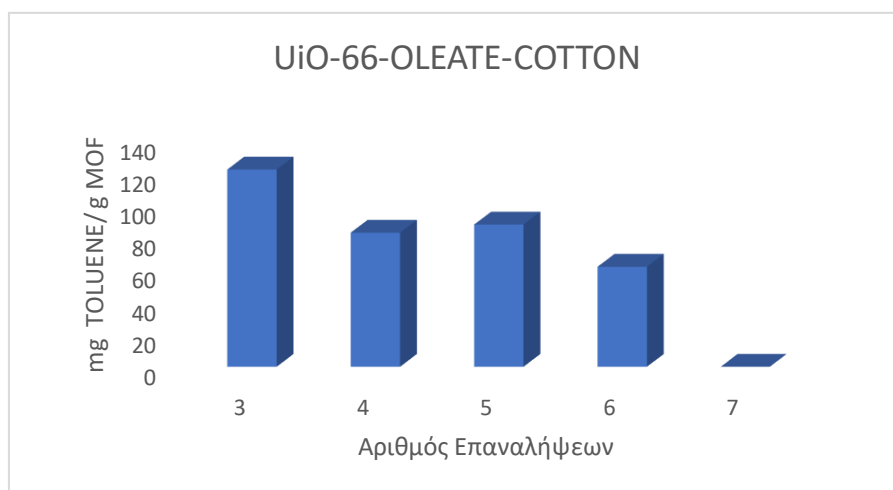
Σχήμα 46 : Αποτελέσματα ρόφησης τολουολίου για τα *UiO-66-OLEATE-COTTON* και *UiO-66-COTTON*

Τα αποτελέσματα ρόφησης για τις διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν επίσης αύξηση του ποσοστού ρόφησης του οργανικού διαλύτη από το υδρόφοβο υλικό *UiO-66-OLEATE-COTTON* συγκριτικά με το αρχικό *UiO-66-COTTON*. Οι μετρήσεις για τις διαφορετικές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν στο χρονικό διάστημα των 17 ωρών. Από τα δεδομένα λάβαμε το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη θερμοκρασία για την ρόφηση του τολουολίου είναι οι 60 °C , 1370 mg/g MOF και 120 mg /g MOF για το υδρόφοβο και το αρχικό υλικό αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 47.



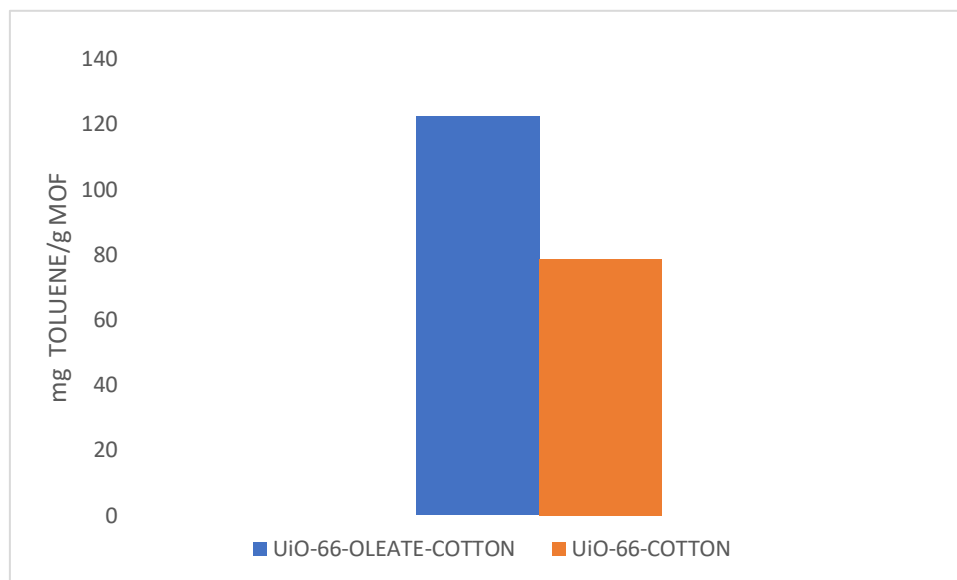
Σχήμα 47 : mg toluol/ g MOF σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας για τα υλικά *UiO-66-COTTON* και *UiO-66-OLEATE-COTTON*.

Ένα από τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα που λάβαμε από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ήταν η ικανότητα επαναχρησιμοποίησης του υλικού *UiO-66-OLEATE-COTTON* έως 6 φορές όπως παρατηρούμε στο σχήμα 48:



Σχήμα 48 : Αριθμός επαναλήψεων χρήσης του υδρόφοβου UiO-66-OLEATE-COTTON.

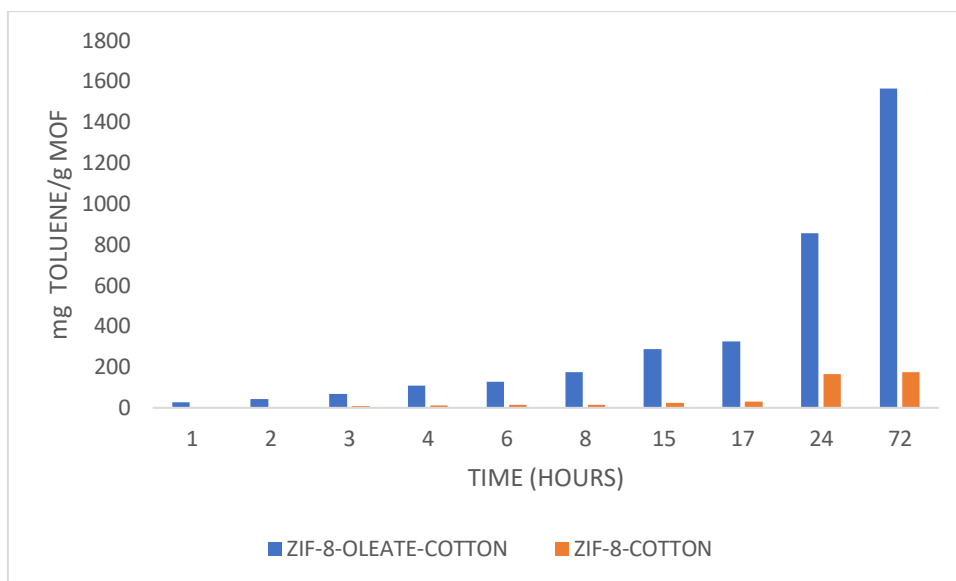
Επιπρόσθετα φάνηκε πως το υδρόφοβο υλικό UiO-66-OLEATE-COTTON έχει την ικανότητα να προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα τολουολίου (122mg /g MOF) σε σχέση με το αρχικό υλικό UiO-66-COTTON (78mg / g MOF) παρουσία υγρασίας (Σχήμα :49).



Σχήμα 49 : Ανταγωνιστική ρόφηση τολουολίου παρουσία νερού για τα UiO-66-OLEATE-COTTON και UiO-66-COTTON.

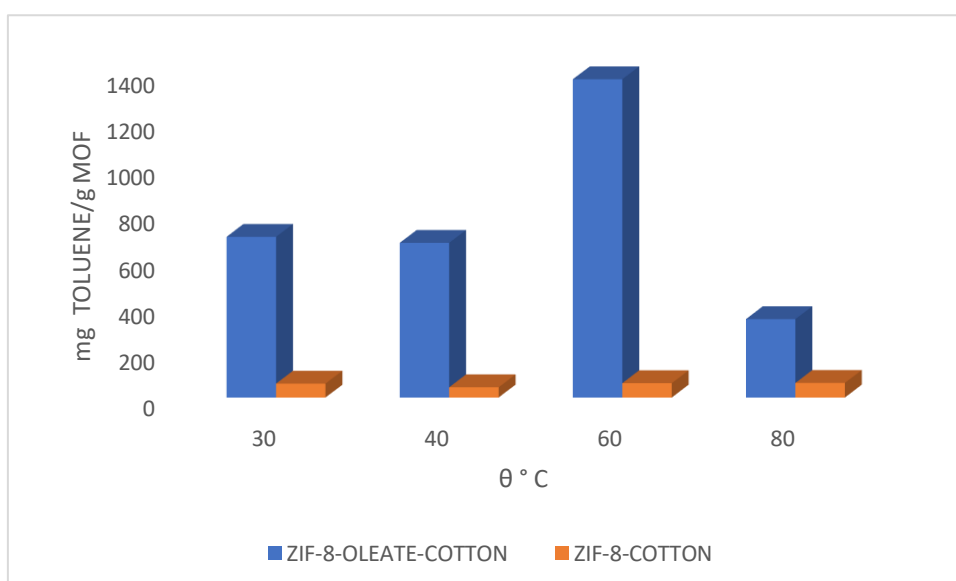
3.8.2 Ρόφηση τολουολίου σε αέρια κατάσταση από τα υλικά ZIF-8-OLEATE-COTTON και ZIF-8-COTTON

Τα αποτελέσματα ρόφησης τολουολίου για τα υλικά ZIF-8-OLEATE-COTTON και ZIF-8-COTTON ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά όσον αναφορά την ρόφηση του οργανικού διαλύτη σε αέρια κατάσταση. Παρατηρήσαμε ότι η υδρόφοβη τροποποίηση του υλικού είχε ως αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση της προσροφημένης ποσότητας τολουολίου από το MOF. Πιο συγκεκριμένα σε χρονικό διάστημα ρόφησης 24 ωρών το υδρόφοβο ZIF-8-OLEATE-COTTON έχει την ικανότητα να προσροφά 856 mg/g MOF σε αντίθεση με το αρχικό ZIF-8-COTTON που προσρόφησε τολουόλιο σε ποσότητα ίση με 164 mg/g MOF (Σχήμα: 50).



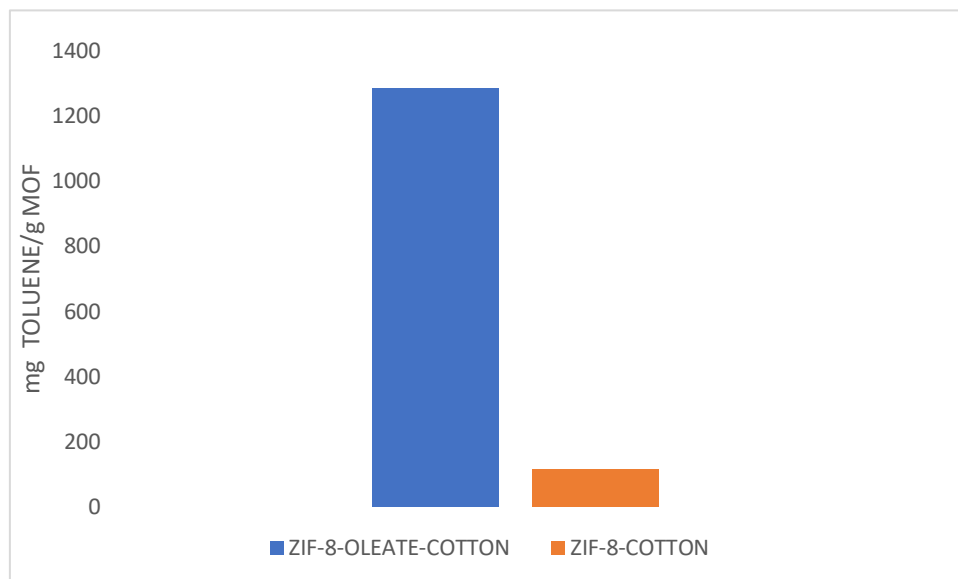
Σχήμα 50 : Αποτελέσματα ρόφησης τολουολίου για τα *ZIF-8-OLEATE-COTTON* και *ZIF-8-COTTON*

Τα αποτελέσματα ρόφησης για τις διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν επίσης αύξηση του ποσοστού ρόφησης του οργανικού διαλύτη από το υδρόφοβο υλικό *ZIF-8-OLEATE-COTTON* συγκριτικά με το αρχικό *ZIF-8-COTTON*. Οι μετρήσεις για τις διαφορετικές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν στο χρονικό διάστημα των 17 ωρών. Από τα δεδομένα λάβαμε το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη θερμοκρασία για την ρόφηση του τολουολίου είναι οι 60 °C, 1372 mg/g MOF και 62 mg/g MOF για το υδρόφοβο και το αρχικό υλικό αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα (Σχήμα 51).



Σχήμα 51 : mg toluene/ g MOF σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας για τα *ZIF-8-OLEATE-COTTON* και *ZIF-8-COTTON*.

Επιπρόσθετα φάνηκε πως το υδρόφοβο υλικό ZIF-8-OLEATE-COTTON έχει την ικανότητα να προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα τολουολίου (1283mg /g MOF) σε σχέση με το αρχικό υλικό UiO-66-COTTON (114mg / g MOF) παρουσία υγρασίας (Σχήμα :52).



Σχήμα 52 : Ανταγωνιστική ρόφηση τολουολίου παρουσία νερού για τα ZIF-8-OLEATE-COTTON και ZIF-8-COTTON.

Το υλικό ZIF-8-OLEATE-COTTON δεν καθίσταται ικανό να επαναχρησιμοποιηθεί για πειράματα ρόφησης τολουολίου.

4 . ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ασχοληθήκαμε με την σύνθεση και το χαρακτηρισμό υδρόφοβων μέταλλοργανικών πλεγμάτων (MOFs) και την μελέτη των ιδιοτήτων ρόφησης τους για υδρόφοβα οργανικά μόρια. Τα MOFs που τροποποιήθηκαν ήταν τα UiO-66 και ZIF-8, τα οποία είναι από τα πιο γνωστά MOFs και ευρέως μελετημένα. Τα συμπεράσματα της διατριβής είναι τα ακόλουθα:

1. Παρουσιάστηκε μια νέα, γρήγορη, οικολογική και χαμηλού κόστους μέθοδος για την υδρόφοβη τροποποίηση των MOFs. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει την κατεργασία με υδατικό διάλυμα ανιόντος λιπαρού οξέος (ολεϊκό ή λινολεϊκό) σε θερμοκρασία δωματίου για σύντομο χρονικό διάστημα (<2 h).
2. Η ενσωμάτωση του ανιόντος λιπαρού οξέος έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία MOFs με ισχυρά υδρόφοβο χαρακτήρα. Παράλληλα, μπορέσαμε να απομονώσουμε και μαγνητικά ανάλογα με προσθήκη Fe_3O_4 κατά τη διαδικασία της υδρόφοβης τροποποίησης. Τέτοια υλικά παρουσιάζουν το ενδιαφέρον ότι μπορεί να ανακτηθούν από διαλύματα με τη χρήση εξωτερικού μαγνήτη. Από τις μετρήσεις διαβρεξιμότητας που πραγματοποιήσαμε για τα υλικά βρήκαμε τις εξής γωνίες επαφής νερού : UiO-66-LOEATE: 152, UiO-66-OLEATE- Fe_3O_4 : 151, UiO-66-LINOLEATE: 150, UiO-66-LINOLEATE- Fe_3O_4 : 147, ZIF-8-OLEATE:150, ZIF-8-OLEATE- Fe_3O_4 : 150., ZIF-8-LINOLEATE:149, ZIF-8-LINOLEATE- Fe_3O_4 : 151.
3. Επιπρόσθετα ύστερα από την επιτυχή σύνθεση υδρόφοβων MOFs επιτεύχθηκε η ενσωμάτωση των υδρόφοβων MOF σε βαμβακερά υφάσματα, τα οποία είναι πιο εύκολο να χρησιμοποιηθούν σε πρακτικές εφαρμογές λόγω εύκολης ανάκτησης σε σχέση με τα υλικά σε μορφή σκόνης. Τα τροποποιημένα υφάσματα παρουσιάζουν γωνίες επαφής: UiO-66-OLEATE-COTTON : 151, UiO-66-LINOLEATE-COTTON:141, ZIF-8-OLEATE-COTTON :151, ZIF-8-LINOLEATE-COTTON:148.
4. Τα υδρόφοβα UiO-66-OLEATE, UiO-66-OLEATE- Fe_3O_4 και το αρχικό υλικό UiO-66 μελετήθηκαν για την ρόφηση 6 αντηλιακών ενώσεων από υδατικά διαλύματα: της βενζοφαινόνης-3 (BZ3), του 4-ισοαμυλ μεθοξυκιναμωμικού (IMC), της 3-(4-μεθυλβενκυλιδενο) καμφοράς (4-MBO), του οκτοκρυλενίου (OCR), του 2-αιθυλ-4-μεθοξυκιναμωμικού (EMC) και του αιθυλεξυλ διμεθυλ PABA (EDP). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ροφητική ικανότητα των υπερυδρόφοβων υλικών είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή της αρχικής υδρόφιλης ένωσης. Το γεγονός αυτό υπογραμμίζει ότι η ενσωμάτωση υδρόφοβου χαρακτήρα σε MOFs μπορεί να επεκτείνει τις εφαρμογές τους προς την κατεύθυνση απορρύπανσης υδάτων από υδρόφοβες οργανικές ενώσεις.

5. Επιπρόσθετα ο υδρόφοβος χαρακτήρας των MOFs που συντέθηκαν εξετάστηκε και ως προς την σταθερότητα σε ακραίες συνθήκες pH (από 2 έως 12). Τα υλικά κατάφεραν να διατηρούν τον υπέρ- υδρόφοβο χαρακτήρα τους σε αυτές τις συνθήκες. Ακόμη ο υδρόφοβος χαρακτήρας των υλικών διατηρείται και σε διαφορετικούς τύπους νερού, όπως νερό λίμνης και θαλασσινό.
6. Τα υδρόφοβα τροποποιημένα μέταλλο οργανικά πολυμερή τα οποία ακινητοποιήθηκαν σε υφασμάτινα υφάσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ροφητές οργανικών ρύπων σε αέρια κατάσταση. Για το σκοπό αυτόν πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία ελέγχθηκε η ικανότητα ρόφησης καθαρού τολουολίου από τα MOFs UiO-66-OLEATE-COTTON, UiO-66-COTTON, ZIF-8-OLEATE-COTTON και ZIF-8-COTTON. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων βρέθηκε ότι τα υφάσματα με ακινητοποιημένα υδρόφοβα/υπερυδροφόβα MOFs έχουν την ικανότητα να προσροφούν μεγαλύτερες ποσότητες τολουολίου σε σχέση τα αντίστοιχα ακινητοποιημένα μη τροποποιημένα MOFs. Η ενισχυμένη ικανότητα ρόφησης του τολουολίου από τα υδρόφοβα/υπερυδροφόβα MOFs εξηγείται από τις αυξημένες υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις των τροποποιημένων MOFs με το τολουόλιο σε σχέση με τις αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις με τα υδρόφιλα MOFs. Επίσης ήταν δυνατό να γίνει εκρόφιση του τολουολίου και επαναχρησιμοποίηση των ακινητοποιημένων υδρόφοβων/υπερυδροφόβων MOFs για ρόφιση τολουολίου. Είναι σημαντικό επίσης να αναφερθεί ότι τα ακινητοποιημένα υδρόφοβα/υπερυδροφόβα MOFs παρουσιάζουν σημαντική ικανότητα ρόφησης τολουολίου ακόμα και παρουσία υγρασίας. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς σε πραγματικές συνθήκες η παρουσία υγρασίας είναι αναπόφευκτη.

Συνολικά η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μπορεί να αποτελέσει το έναυσμα για περαιτέρω μελέτες τροποποίησης MOFs και για μελέτες ρόφησης τους για ποικιλία υδρόφοβων ρύπων.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 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. Suh and J. Reedijk., Cryst. Eng. Comm., 2012, 14, 3001-3004.
- 3 G. Férey, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 191–214
- 4 Yaghi, Omar M. Kalmutzki, Markus J.Diercks, Christian S.,(2019), Building Units of MOFs, Introduction to Reticular Chemistry , 57-81.
- 5 Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites" από S. K. Elsaidi, M. R. Amirjalayer, M. Tafipolsky, M. Eddaoudi.
- 6 Recent Advances in the Solvothermal Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) Y. Song, L. Xu, J. Hu, L. Zhang, X. Wang.
- 7 Solvent Effects on Metal-Organic Frameworks (MOFs): Opportunities for Shape and Function Control" από J. D. Evans, P. K. Thallapally.
- 8 Furukawa, Hiroyasu, Cordova, Kyle E. O’Keeffe, Michael, Yaghi, Omar M., (2013), The chemistry and applications of metal-organic frameworks, Science, 341.
- 9 Dhankhar, S. S., & Nagaraja, C. M. (2018). *Construction of a 3D porous Co(II) metal-organic framework (MOF) with Lewis acidic metal sites exhibiting selective CO₂ capture and conversion at mild conditions. New Journal of Chemistry.*
- 10 Yang, Shuliang Peng, LiSun, Daniel T.Asgari, Mehrdad Oveisi, Emad Trukhina, Olga Bulut, Safak Jamali, Abbas Queen, Wendy L. (2019), A new post-synthetic polymerization strategy makes metal-organic frameworks more stable, Chemical Science, 10, 4542-4549.
- 11 Yoon, J. W., Kim, A.-R., Kim, M. J., Yoon, T.-U., Kim, J.-H., & Bae, Y.-S. (2019). Low-temperature Cu(I) loading on a mesoporous Metal–Organic framework for adsorptive separation of C₃H₆/C₃H₈ mixtures. Microporous and Mesoporous Materials, 279, 271–277.
- 12 Xie, W., & Wan, F. (2019). *Guanidine post-functionalized crystalline ZIF-90 frameworks as a promising recyclable catalyst for the production of biodiesel via soybean oil transesterification. Energy Conversion and Management, 198, 111922.*
- 13 Férey, G. (2008). *Hybrid porous solids: past, present, future. Chem. Soc. Rev., 37(1), 191–214.*
- 14 Bai, Y., He, G., Zhao, Y., Duan, C., Dang, D., & Meng, Q. (2006). *Porous material for absorption and luminescent detection of aromatic molecules in water. Chemical Communications, (14), 1530.*

- 15 Antwi-Baah, R., & Liu, H. (2018). *Recent Hydrophobic Metal-Organic Frameworks and Their Applications. Materials, 11(11), 2250.*
- 16 Ban, Y., Zhao, M., & Yang, W. (2020). Metal-organic framework-based CO₂ capture: From precise material design to high-efficiency membranes. *Frontiers of Chemical Science and Engineering.*
- 17 Xie, L., Xu, M., Liu, X., Zhao, M., & Li, J. (2020). Hydrophobic Metal–Organic Frameworks: Assessment, Construction, and Diverse Applications. *Advanced Science, 7(4), 1901758.*
- 18 Mukherjee, S., Sharma, S., & Ghosh, S. K. (2019). *Hydrophobic metal-organic frameworks: Potential toward emerging applications. APL Materials, 7(5), 050701.*
- 19 Jayaramulu, K., Geyer, F., Schneemann, A., Kment, Š., Otyepka, M., Zboril, R., ... Fischer, R. A. (2019). *Hydrophobic Metal–Organic Frameworks. Advanced Materials, 1900820.*
- 20 Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols, 13(7), 1521–1538.*
- 21 Jayaramulu, K., Geyer, F., Schneemann, A., Kment, Š., Otyepka, M., Zboril, R., ... Fischer, R. A. (2019). Metal-Organic Frameworks: Hydrophobic Metal-Organic Frameworks (Adv. Mater. 32/2019). *Advanced Materials, 31(32), 1970230.*
- 22 Jayaramulu, K., Geyer, F., Schneemann, A., Kment, Š., Otyepka, M., Zboril, R., ... Fischer, R. A. (2019). Hydrophobic Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials, 1900820.*
- 23 Jayaramulu, K., Geyer, F., Schneemann, A., Kment, Š., Otyepka, M., Zboril, R., ... Fischer, R. A. (2019). *Hydrophobic Metal–Organic Frameworks. Advanced Materials, 1900820.*
- 24 Mukherjee, S., Sharma, S., & Ghosh, S. K. (2019). Hydrophobic metal-organic frameworks: Potential toward emerging applications. *APL Materials, 7(5), 050701.*
- 25 Wu, T., Shen, L., Luebbbers, M., Hu, C., Chen, Q., Ni, Z., & Masel, R. I. (2010). *Enhancing the stability of metal–organic frameworks in humid air by incorporating water repellent functional groups. Chemical Communications, 46(33), 6120.*
- 26 Zhu, M., Hu, P., Tong, Z., Zhao, Z., & Zhao, Z. (2017). Enhanced hydrophobic MIL(Cr) metal-organic framework with high capacity and selectivity for benzene VOCs capture from high humid air. *Chemical Engineering Journal, 313, 1122–1131.*
- 27 Xie, L.-H., Liu, X.-M., He, T., & Li, J.-R. (2018). Metal-Organic Frameworks for the Capture of Trace Aromatic Volatile Organic Compounds. *Chem, 4(8), 1911–1927.*
- 28 Zhao, X., Yang, H., Nguyen, E. T., Padilla, J., Chen, X., Feng, P., & Bu, X. (2018). Enabling Homochirality and Hydrothermal Stability in Zn₄O-Based Porous Crystals. *Journal of the American Chemical Society.*

- 29 Sun, D., Adiyala, P. R., Yim, S.-J., & Kim, D.-P. (2019). Pore Surface Engineering by Decorating Metal-oxo Nodes with Phenylsilane for Versatile Super-Hydrophobic Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Angewandte Chemie*.
- 30 Uemura, T., Yanai, N., & Kitagawa, S. (2009). *Polymerization reactions in porous coordination polymers. Chemical Society Reviews*, 38(5), 1228.
- 31 Ding, N., Li, H., Feng, X., Wang, Q., Wang, S., Ma, L., ... Wang, B. (2016). *Partitioning MOF-5 into Confined and Hydrophobic Compartments for Carbon Capture under Humid Conditions. Journal of the American Chemical Society*, 138(32), 10100–10103.
- 32 K. Koh, J. D. Van Oosterhout, S. Roy, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Chem. Sci.* 2012, 3, 2429.
- 33 Zhang, W., Hu, Y., Ge, J., Jiang, H.-L., & Yu, S.-H. (2014). *A Facile and General Coating Approach to Moisture/Water-Resistant Metal–Organic Frameworks with Intact Porosity. Journal of the American Chemical Society*, 136(49), 16978–16981.
- 34 B. Wang, W. Liang, Z. Guo, W. Liu and *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 336–361.
- 35 T. Jiang, Z. Guo and W. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 1811–1827. 218
- 36 M. O. Adebajo, R.L. Frost, J. T. Klopogge, O. Carmody and S. Kokot, *J. Porous Mater.*, 2003, 10, 159–170.
- 37 Gao, M.-L., Zhao, S.-Y., Chen, Z.-Y., Liu, L., & Han, Z.-B. (2019). Superhydrophobic/Superoleophilic MOF Composites for Oil–Water Separation. *Inorganic Chemistry*.
- 38 Zhu, H., Zhang, Q., Li, B.-G., & Zhu, S. (2017). *Engineering Elastic ZIF-8-Sponges for Oil-Water Separation. Advanced Materials Interfaces*, 4(20), 1700560.
- 39 Yang, C., Kaipa, U., Mather, Q. Z., Wang, X., Nesterov, V., Venero, A. F., & Omary, M. A. (2011). *Fluorous Metal–Organic Frameworks with Superior Adsorption and Hydrophobic Properties toward Oil Spill Cleanup and Hydrocarbon Storage. Journal of the American Chemical Society*, 133(45), 18094–18097.
- 40 Bae, Y.-S., Liu, J., Wilmer, C. E., Sun, H., Dickey, A. N., Kim, M. B., ... Snurr, R. Q. (2014). *The effect of pyridine modification of Ni–DOBDC on CO₂ capture under humid conditions. Chem. Commun.*, 50(25), 3296–3298
- 41 Eßbach, C., Senkovska, I., Unmüssig, T., Fischer, A., & Kaskel, S. (2019). *Selective Alcohol Electrooxidation by ZIF-8 Functionalized Pt/Carbon Catalyst. ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(23), 20915–20922.
- 42 R. Blossey, *Nat. Mater.*, 2003, 2, 301
- 43 J. Zhang, A. Wang and S. Seeger, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 1074–1080.

- 44 A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. 259 H. McKinley and R. E. Cohen, *Science*, 2007, 318, 1618–1622.
- 45 B. P. Dyett, A. H. Wu and R. N. Lamb, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 18380–18394.
- 46 T. Liu and C. J. Kim, *Science*, 2014, 346, 1096–1100. 261.
- 47 Sun, D., Adiyala, P. R., Yim, S.-J., & Kim, D.-P. (2019). Pore Surface Engineering by Decorating Metal-oxo Nodes with Phenylsilane for Versatile Super-Hydrophobic Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Angewandte Chemie*.
- 48 Z. Raji, A. Karim, A. Karam, S. Khalloufi, *Waste* **2023**, 1, 775.