



Università
degli Studi
di Ferrara

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FERRARA

Dipartimento di Scienze Chimiche, Farmaceutiche ed Agrarie

Corso di Laurea triennale in Chimica (L-27)

OTTIMIZZAZIONE ESOGENICA DEI PROCESSI DI INTRUSIONE ED ESTRUSIONE DI ACQUA IN METAL-ORGANIC FRAMEWORKS IDROFOBICI

Relatore:

Prof. Simone Meloni

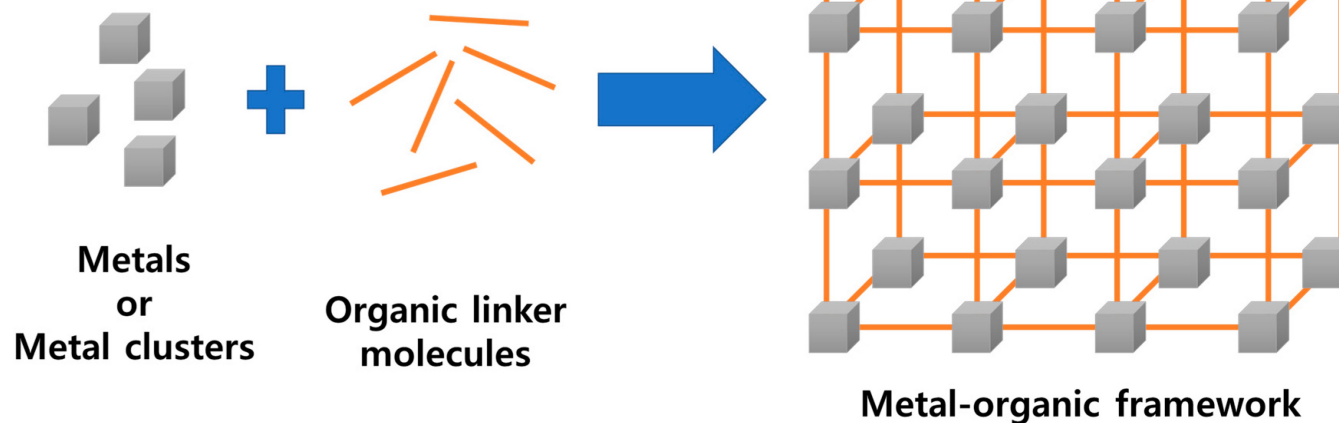
Laureanda:

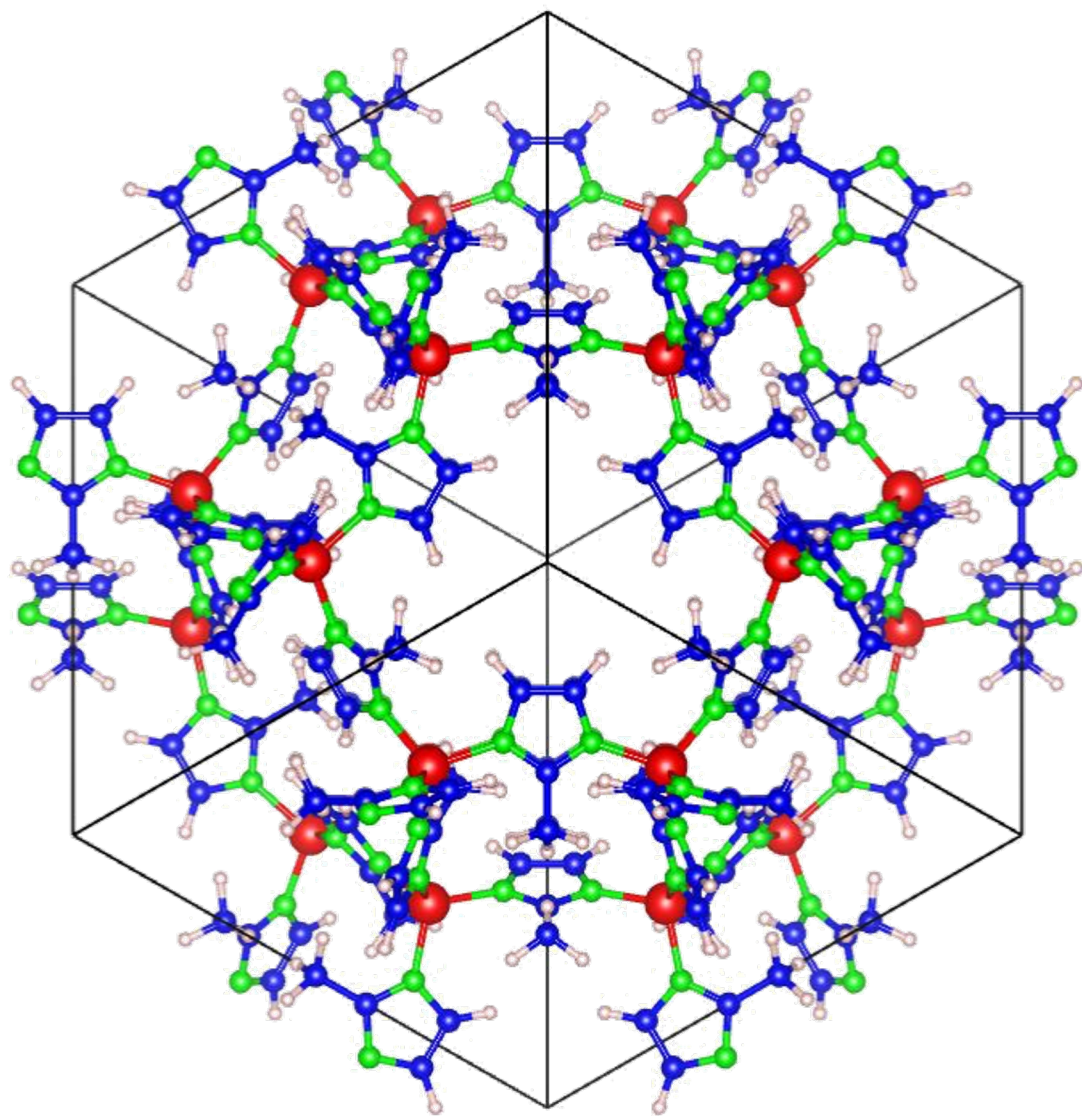
Alice Piantavigna

Anno Accademico 2021/2022

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

- Cristalli porosi
- Complessi di coordinazione con leganti organici
- Grande variabilità
- Separazione di gas
- Ammortizzatori e batterie meccaniche
- Ottimizzazione delle caratteristiche

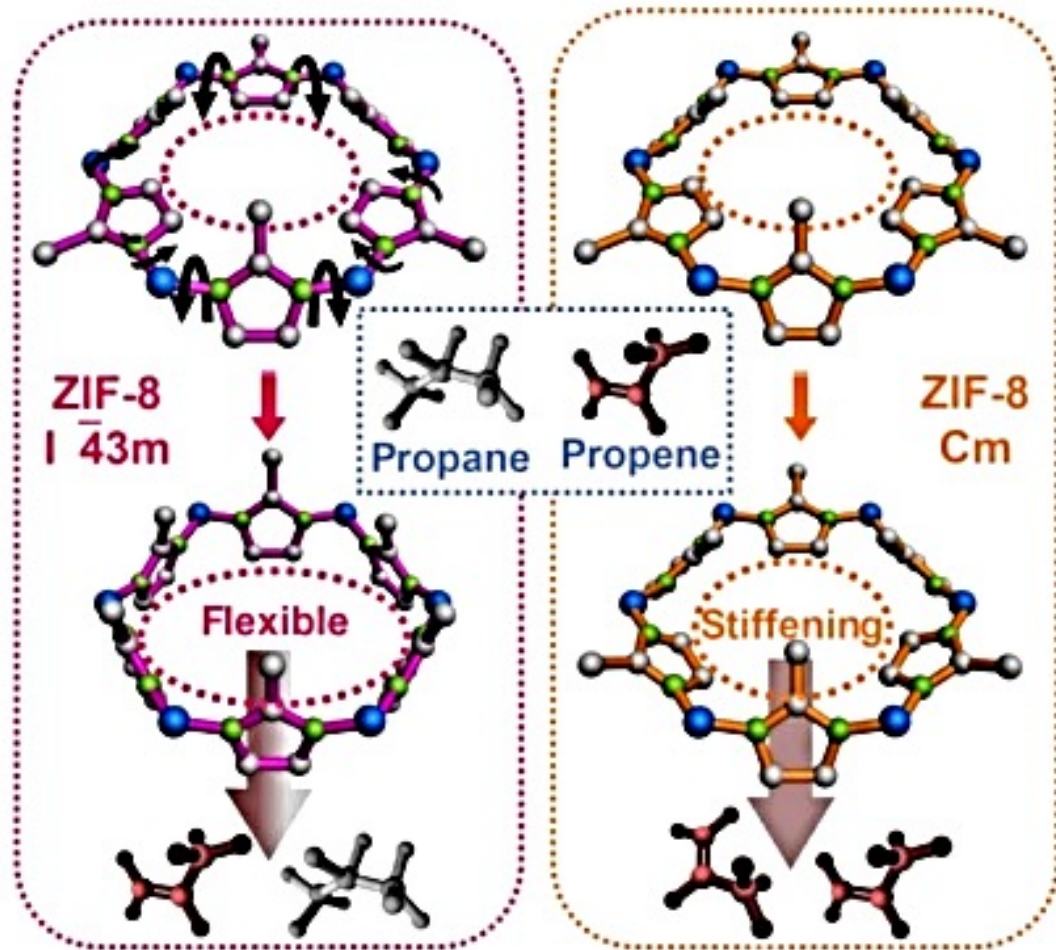




ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK: ZIF-8

- Centri metallici di Zinco tetra-coordinati con 2-metilimidazoli
- Aperture pseudo-esagonali
- Meccanismo *swinging*

Due forme dello ZIF-8



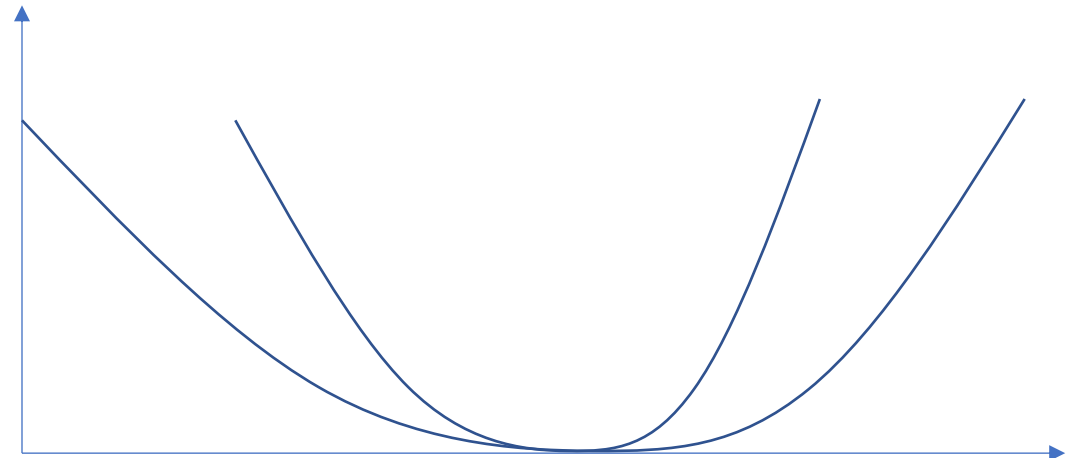
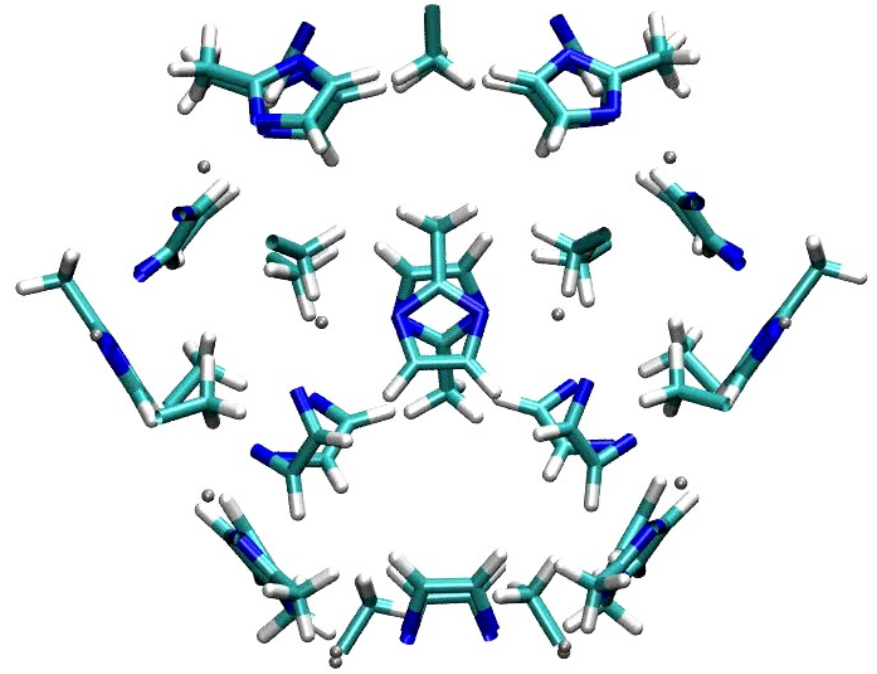
- ZIF-8 soft e stiffened
- Differenza efficacia del meccanismo swinging

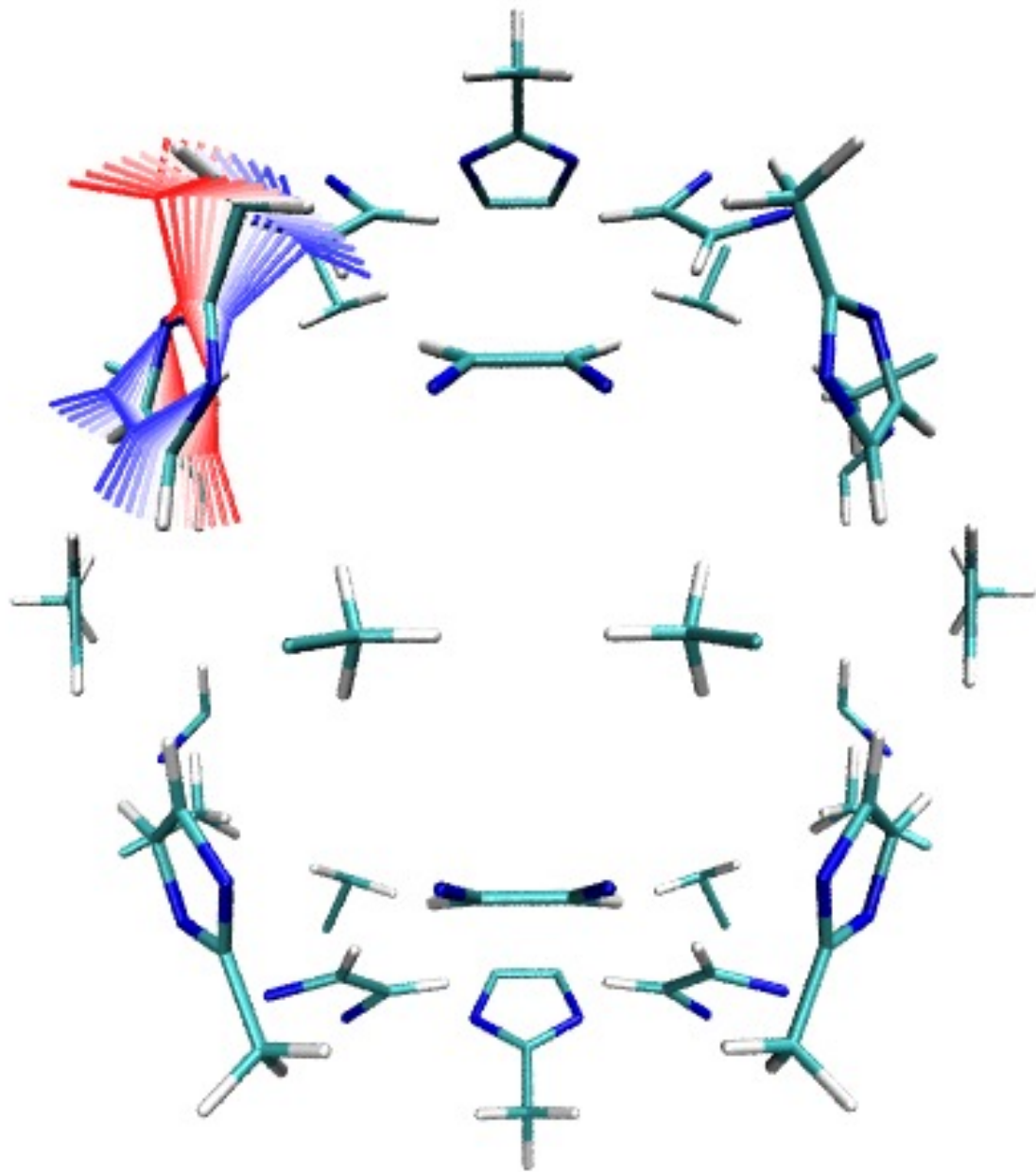
S. Zhou et al., *Paralyzed membrane: Current-driven synthesis of a metal-organic framework with sharpened propene/propane separation*, Science Advances 4, eaau1393, (2018).

QUALI SONO I MOTIVI MICROSCOPICI
ED ENERGETICI DELL'EFFETTO DELLA
RIGIDITÀ SULLA DIFFICOLTÀ DI
ROTAZIONE DEI LEGANTI?

METODI E PRINCIPII TEORICI

- Density Functional Theory (DFT)
- Quantum ESPRESSO (QE)
- VESTA, Visual Molecular Dynamics (VMD)



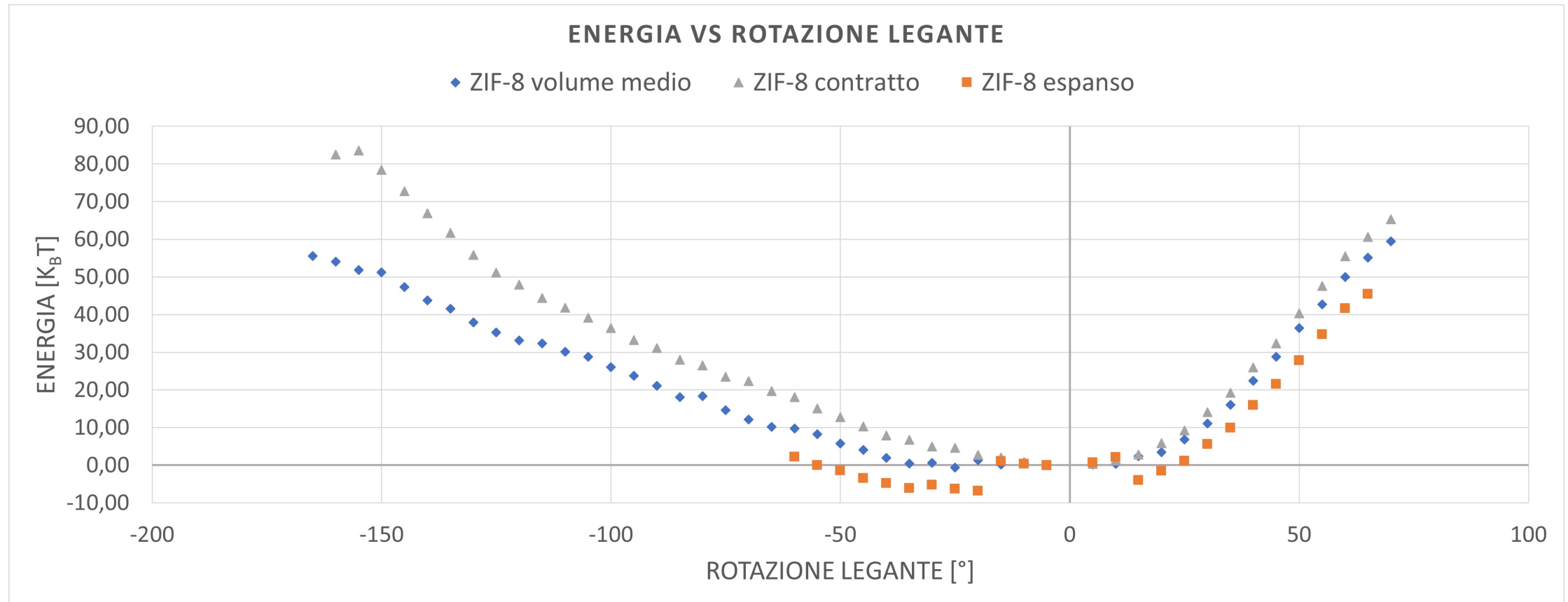


SISTEMA DI PARTENZA

- Singola cella di ZIF-8 cubico, soft
- Modellazione del Sistema: 3 celle di volume differente
- Variazione dell'energia durante la rotazione di un legante per i tre casi

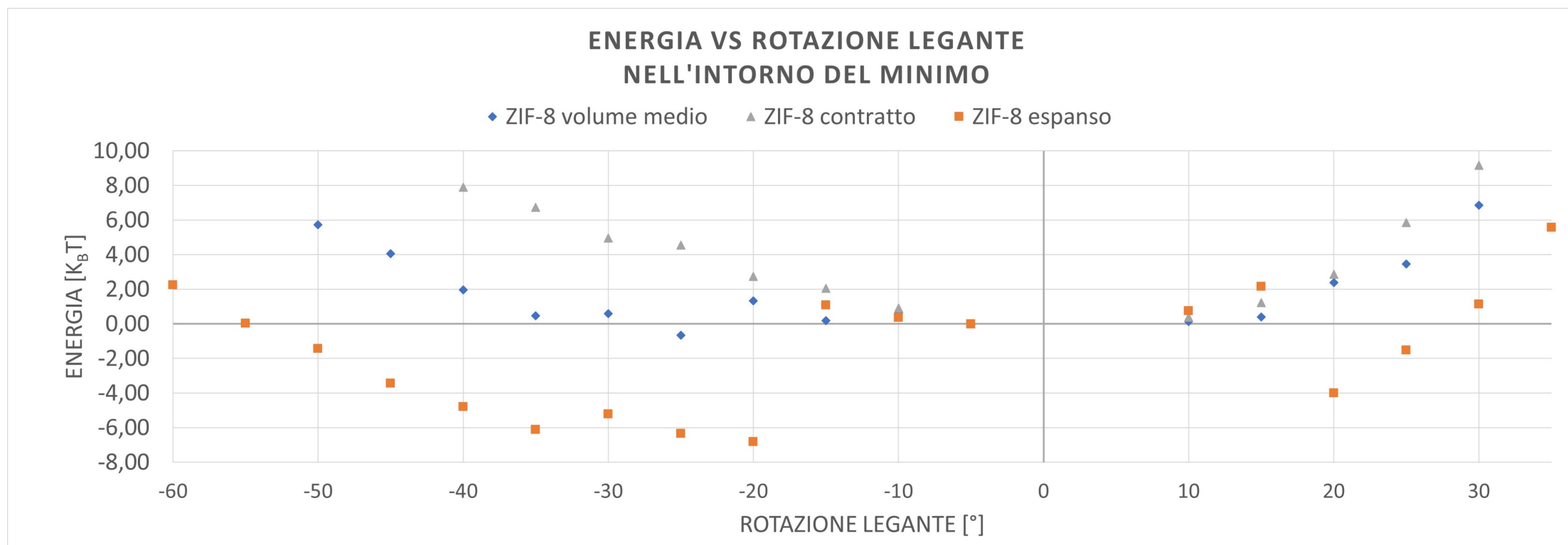
Confronto tra sistema stiffened e soft

- Sistema soft: descritto dall'insieme delle 3 curve
- Sistema stiffened: descritto solo dalla curva a valor medio
- Curve di potenziale del sistema espanso e contratto a confronto con quella del valore del volume medio



L'agevolazione della rotazione nel sistema soft

- La curva della cella **contratta** più stretta
- La curva della cella **espansa** presenta minimi di energia a 15°/20° di rotazione, ΔE di $\sim 8k_B T_{amb}$, apertura gate
- Nello ZIF-8 stiffened il movimento swinging è permesso solo da oscillazioni termiche
- Nello ZIF-8 soft una forza termodinamica durante l'espansione spinge il sistema in una configurazione aperta



Conclusioni

- ZIF-8 stiffened e soft caratterizzati da una differente entità del movimento swinging
- Effetto della rigidità sulla rotazione dei leganti attraverso studio della ΔE vs θ di rotazione di un legante in cella di ZIF-8 a tre volume differenti
- Nello ZIF-8 stiffened la rotazione dei leganti è dovuta solo a oscillazioni termiche
- Nello ZIF-8 soft durante l'espansione è agevolato il movimento grazie a una forza termodinamica che spinge il sistema a due minimi di energia in cui i leganti sono in posizione aperta
- **Stiffening** è un efficace **ottimizzazione esogenica** sugli ZIF per ostacolare **l'intrusione ed estrusione** di materia potendo in questo modo migliorarne le caratteristiche necessarie per applicazioni desiderate