



Università
degli Studi
di Ferrara

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN CHIMICA

Anno accademico
2021/2022

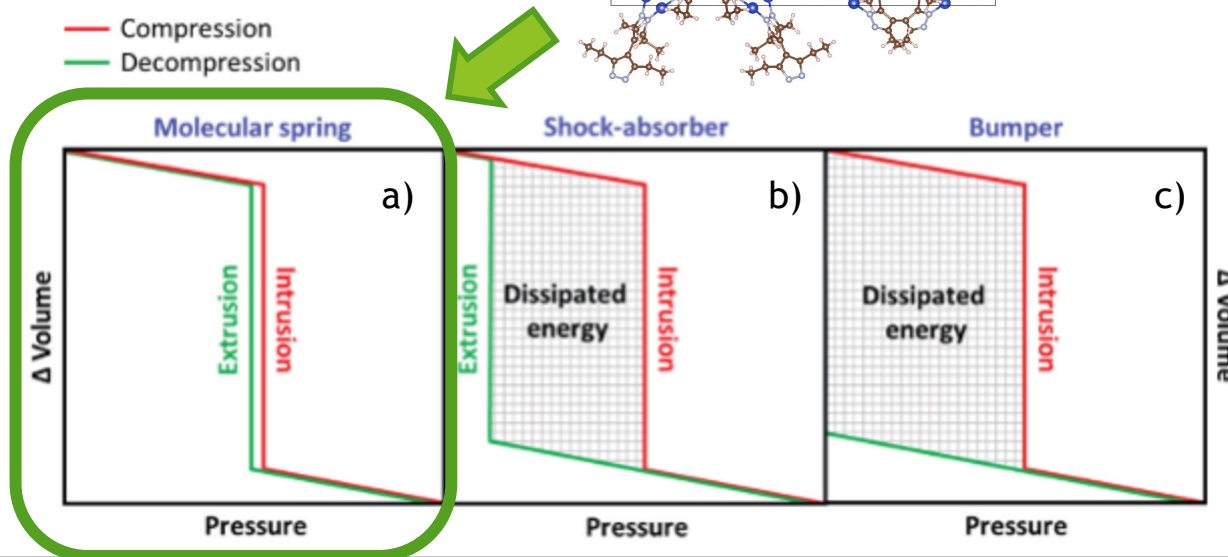
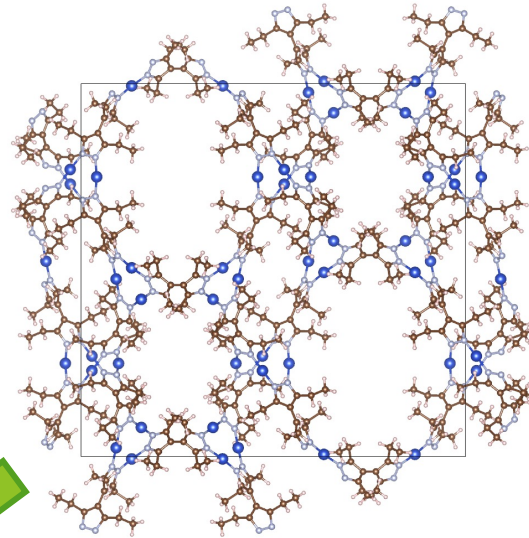
***EFFETTO DELLA TEMPERATURA SUL MECCANISMO E SULLA CINETICA
DI INTRUSIONE DI ACQUA IN METAL-ORGANIC FRAMEWORKS IDROFOBI***

Relatore: *Professor Simone Meloni*

Correlatore: *Dr. Sebastiano Merchiori*

Laureanda: *Daria Ballardini*

Metal-organic frameworks



Schema di un ciclo di intrusione/estrazione.

- a) Il sistema si comporta come una molla, isteresi trascurabile (batteria meccanica)
- b) Shock-absorber, isteresi pronunciata (assorbimento di energia)
- c) Intrusione irreversibile con assenza di estrusione (paraurti)

Legge di Young-Laplace:

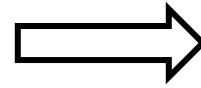
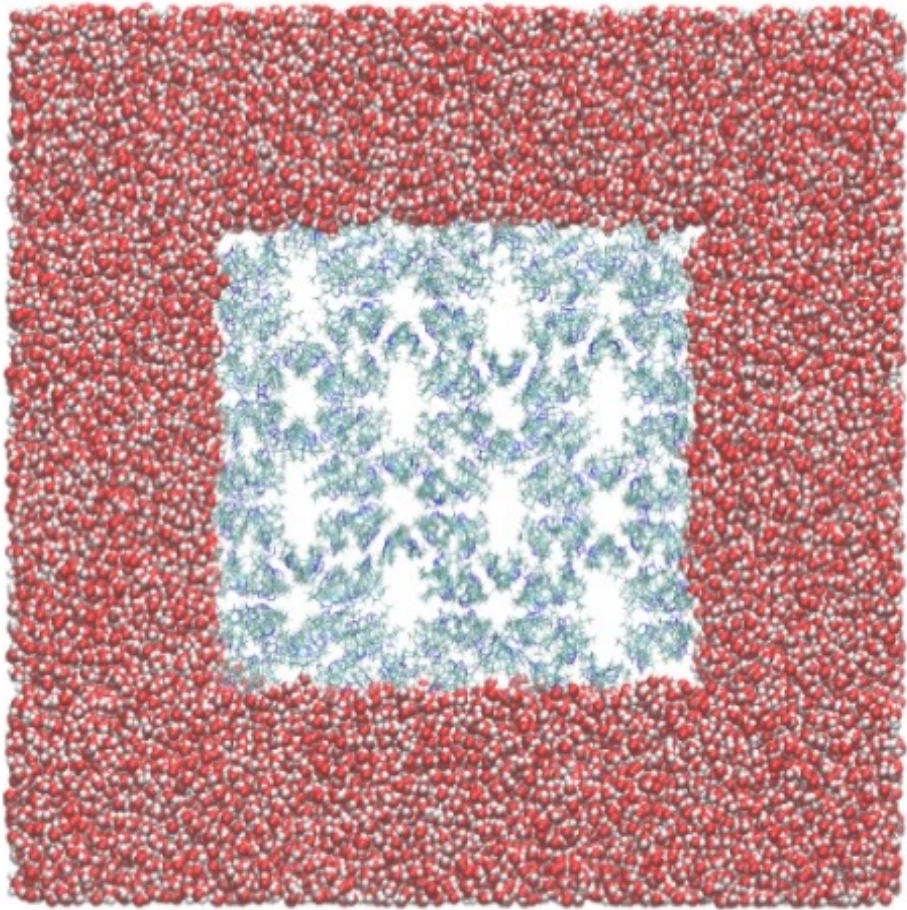
$$P_{\text{int}} = \frac{-2\gamma \cos(\vartheta)}{r}$$

γ = tensione superficiale

ϑ = angolo di contatto solido-liquido

r = raggio caratteristico del poro del solido

Descrizione del sistema

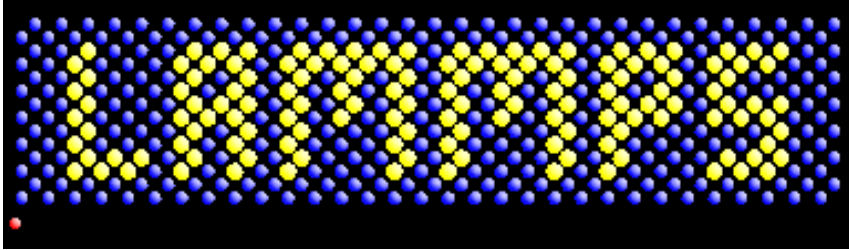


Come avviene il meccanismo di intrusione? Che effetto hanno i parametri fisici controllabili (P,T)?

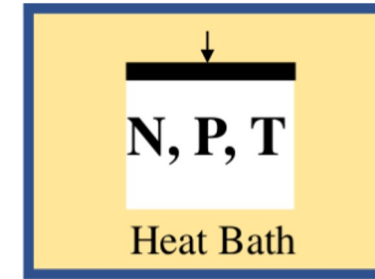
*Cu₂tebpz (tebpz=3, 3', 5, 5'-tetraetil-4, 4'-bipirazolato)
immerso in una box d'acqua*

Dinamica molecolare

Codice usato per condurre simulazioni di dinamica molecolare:



Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator



Isobaric-Isothermal

Ensemble adeguato per lavorare in condizioni analoghe a quelle sperimentali

Energia potenziale del sistema:

$$U = U(R) = \sum_{bonds} k_b (r_i - r_0)^2 + \sum_{angles} k_\theta [1 + \cos(n_i \phi_i + \delta_i)] + \sum_{dihedral} k_\omega (\omega_i - \omega_0)^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$$

Interazioni di non legame

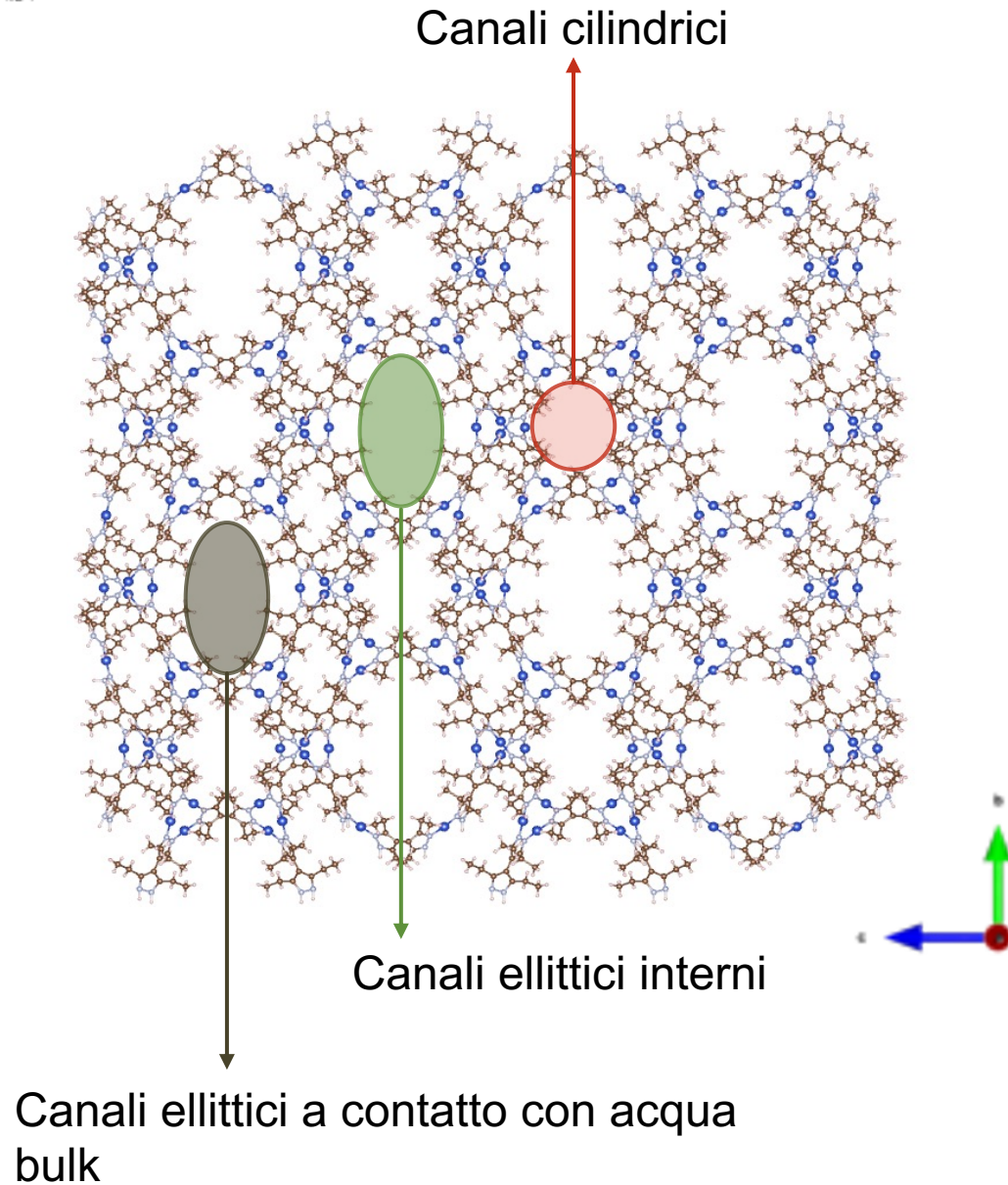
Interazioni di legame

Potenziale di Lennard-Jones

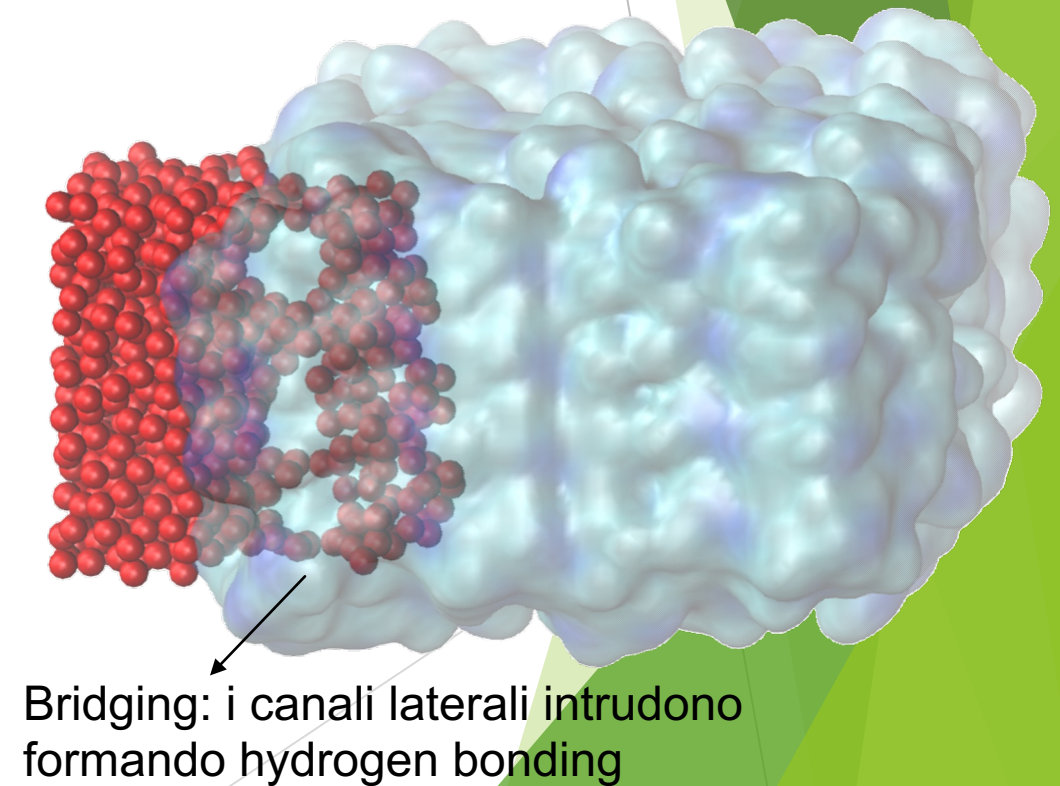
Interazioni elettrostatiche

Derivando trovo le **forze** agenti

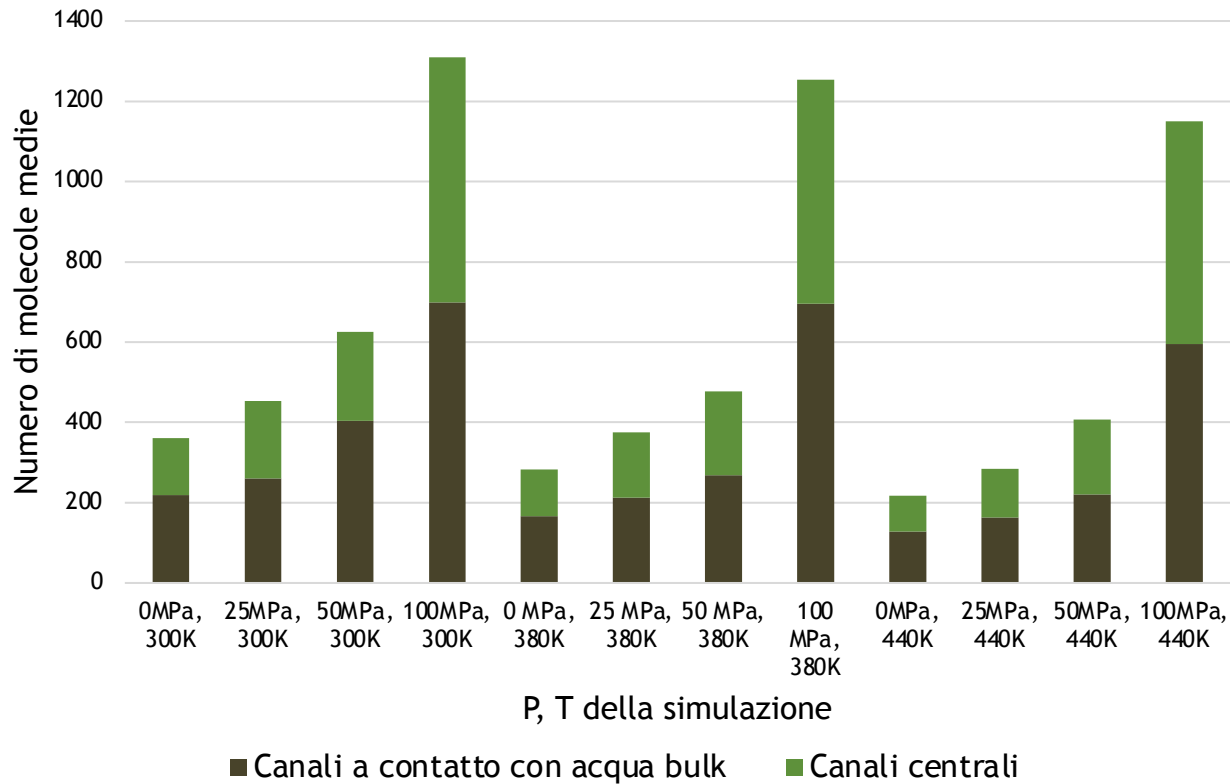
Risultati



Intrusione dell'acqua tramite tecnica Brute Force (pressione elevata rispetto alle condizioni sperimentali, 100MPa vs 25MPa)



Effetto della temperatura

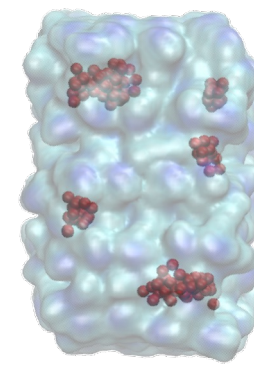


Rappresentazione grafica del numero di molecole medie nei canali del MOF differenziate per i due tipi di canali ellittici

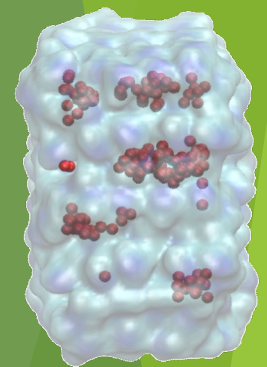
$$\Delta\rho^{bulk} \approx 9\%$$

$$\Delta\rho^{int} \approx 16\%$$

a)



b)

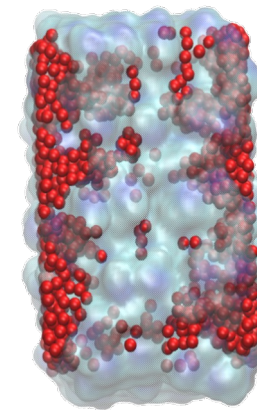


Confronto di molecole di acqua presenti nei canali di Cu₂tebpz a 50MPa (pre intrusione)

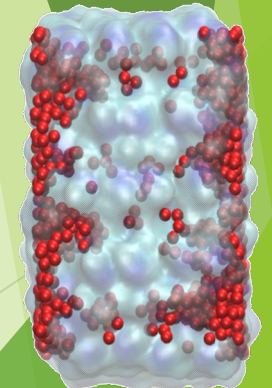
a) a 300K

b) a 440K

a)



b)



Intrusione di acqua in Cu₂tebpz a 100MPa (tecnica **Brute Force**)

a) a 300K

b) a 440K

Conclusioni

- ▶ Non tutti i canali del MOF vengono intrusi allo stesso modo, ma il processo avviene tramite un **meccanismo a valanga**
- ▶ La presenza di bridging dimostra l'intrusione dei pori laterali che va ad abbassare l'idrofobicità del MOF
- ▶ Pur avendo caratteristiche confrontabili con i canali ellittici i pori cilindrici non vengono intrusi
- ▶ L'aumentare della temperatura diminuisce eccezionalmente la densità dell'acqua intrusa



Università
degli Studi
di Ferrara

Grazie per l'attenzione!