

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Της Φοιτήτριας Γαϊτάνου Δήμητρας, θα γίνει την

Τρίτη 10/03/2020 και ώρα 11:00

στην αίθουσα Φ2 Φυσικού του Κτιρίου του Τμήματος Φυσικής

Θέμα Διπλωματικής:

«Porphyrin and Aluminum porphyrin-based porous polymer networks for carbon dioxide capture and conversion»

Abstract

During the past decades, environmental issues have attracted a lot of research and technological interest due to the climate changes, global warming and limitations of the energy resources. The rising levels of CO₂ emissions which cause global warming, demand the development of novel processes based on advanced materials for CO₂ capture and conversion. Porous organic polymers with appropriate properties, including large surface areas, narrow pore size distribution, high chemical and thermal stability and functional groups are excellent candidates for potential applications in CO₂ capture and conversion. In this work, we present the synthesis of porous polymer networks based on porphyrin (Po) and aluminum porphyrin (Al-Po) moieties. The development of the porous polymeric materials is based on the synthesis of a tetra-methacrylate porphyrin cross-linker. The porous porphyrin network was synthesized by free-radical polymerization of the tetra-methacrylate porphyrin derivative using azobisisobutyronitrile (AIBN) as the initiator. Next, the aluminum porphyrin-based network (Al-Po) was synthesized by the metalation of the Po network using dimethylaluminum chloride. After drying the networks under supercritical CO₂ conditions, the morphology of the Po and Al-Po networks was characterized by scanning electron microscopy (SEM), while the successful network metalation was verified by Attenuated Total Reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy and by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The porous Po network showed a high BET surface area of 622 m²g⁻¹, while that of the Al-Po network was lower at 167 m²g⁻¹. Furthermore, the porous Po network showed higher CO₂ absorption in comparison with the Al-Po network, 1.54 mmol/g and 0.64 mmol/g, respectively at 273 K. The catalytic performance of both polymeric networks, Po and Al-Po, was investigated for the cycloaddition of CO₂ in epichlorohydrin using tetrabutylammonium bromide as a co-catalyst. The conversion of epichlorohydrin to the carbonate derivative was determined by proton nuclear magnetic resonance (¹H - NMR) spectroscopy. The experimental results showed a high catalytic activity of Al-Po with a 93% conversion at 100°C, 1 atm and 24 h reaction time, while the Po network exhibited a similar good performance with 88% conversion under the same reaction conditions. The catalytic conversion of epichlorohydrin to the cyclic carbonate was found to increase with the reaction temperature.

Σύντομη περιγραφή:

Τις τελευταίες δεκαετίες, τα περιβαλλοντικά θέματα έχουν προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των έντονων κλιματικών αλλαγών, της υπερθέρμανσης του πλανήτη και των περιορισμένων ενεργειακών πόρων. Τα αυξανόμενα επίπεδα εκπομπών CO₂ που προκαλούν την υπερθέρμανση του πλανήτη απαιτούν την ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων βασισμένων σε προηγμένα υλικά για τη δέσμευση και χρήση του CO₂. Τα πορώδη οργανικά πολυμερή που μεταξύ των άλλων παρουσιάζουν μεγάλη επιφάνεια, στενή κατανομή πόρων, υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, και χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες είναι εξαιρετικά υποψήφια υλικά για πιθανές εφαρμογές στη δέσμευση CO₂ και τη μετατροπή του σε χρήσιμα προϊόντα. Στην εργασία αυτή, ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση πορωδών πολυμερικών πλεγμάτων που αποτελούνται από (I) ομάδες πορφυρίνης (Po) και (II) μεταλλιομένης με αργίλιο πορφυρίνης (Al-Po). Η ανάπτυξη των πολυμερικών πορωδών υλικών βασίστηκε στη σύνθεση ενός τετρα-μεθακρυλικού παραγώγου της πορφυρίνης που χρησιμοποιήθηκε ως τετρα-δραστικός διασταυρωτής. Το πορώδες πολυμερικό πλέγμα πορφυρίνης (Po) συντέθηκε με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών του τετρα-μεθακρυλικού παραγώγου της πορφυρίνης χρησιμοποιώντας το αζω-δισοβουτυλονιτρίλιο (AIBN) ως εκκινήτη. Επίσης συντέθηκε το πολυμερικό πλέγμα της πορφυρίνης του αργιλίου (Al-Po) μέσω αντίδρασης μεταλλοποίησης της Po στο πλέγμα με χλωριούχο διμεθυλαργίλιο. Μετά από την ξήρανση των πλεγμάτων υπό υπερκρίσιμες συνθήκες με διοξείδιο του άνθρακα χαρακτηρίστηκε η μορφολογία τους

με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ενώ η επιτυχής μεταλλίωση επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση και με φασματοσκοπία ακτίνων-X με ενεργειακή διασπορά (EDS). Το πολυμερικό πλέγμα της Po παρουσίασε υψηλή επιφάνεια BET 622 m²g⁻¹ ενώ το Al-Po έδειξε χαμηλότερη επιφάνεια BET 167 m²g⁻¹ μετά από ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες με διοξείδιο του άνθρακα. Επιπλέον το πολυμερικό πλέγμα της Po έδειξε υψηλότερη προσρόφηση CO₂ σε σύγκριση με αυτό του Al-Po, 1,54 mmol/g και 0,64 mmol/g στους 273 K, αντίστοιχα. Στη συνέχεια μελετήθηκε η καταλυτική δράση των πλεγμάτων της Po και της Al-Po στην αντίδραση κυκλοπροσθήκης του CO₂ σε επιχλωρυδρίνη χρησιμοποιώντας ως συν-καταλύτη το βρωμιούχο τετραβουτυλαμμώνιο. Η μετατροπή της επιχλωρυδρίνης προς το κυκλικό ανθρακικό παράγωγο προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίων (H¹-NMR). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν υψηλή καταλυτική απόδοση του πολυμερικού πλέγματος της Al-Po με μετατροπή 93% στους 100 °C, 1 atm και 24 ώρες αντίδρασης, ενώ το πολυμερικό πλέγμα της Po παρουσίασε παρόμοια αποτελέσματα με 88% μετατροπή στις ίδιες συνθήκες. Οι καταλυτικές αντιδράσεις έδειξαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η μετατροπή της επιχλωρυδρίνης προς το προϊόν.