



University of Zagreb

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Valentina Martinez

Mechanochemical strategies for synthesis and modification of functional metal-organic frameworks

DOCTORAL DISSERTATION

Krunoslav Užarević, Scientific Adviser, Ph.D.
Assoc. Prof. Igor Dejanović, Ph.D.

Zagreb, 2024



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Valentina Martinez

Mehanokemijske strategije za sintezu i modifikaciju funkcionalnih metalo- organskih mreža

DOKTORSKI RAD

dr.sc. Krunoslav Užarević, znanstveni savjetnik
izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, 2024

SAŽETAK

MEHANOKEMIJSKE STRATEGIJE ZA SINTEZU I MODIFIKACIJU FUNKCIONALNIH METALO-ORGANSKIH MREŽA

Valentina Martinez
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Metalo-organske mreže (MOF) među najistraživanijim su poroznim materijalima zbog prilagodljivosti njihovih fizikalno-kemijskih svojstava kroz modifikacije u strukturi i širokog potencijala primjene. Mehanokemijska sinteza MOF-ova održiva je i često nadmoćnija alternativa otopinskoj sintezi MOF-ova. Stoga je cilj ovog rada bio unaprijediti mehanokemijske strategije za sintezu i modifikaciju MOF-ova i njihovih nekonvencionalnih derivata korištenjem dvije dobro istražene grupe MOF-ova, ZIF-8 i MOF-74. To je uključivalo razvoj kontrolirane mehanokemijske sintetske strategije za enkapsulaciju funkcionalnih gostiju u MOF-ove, koristeći enkapsulaciju Buckminsterfullerena u ZIF-8 kao modelni sustav. Nadalje, istraživana je priprema kristalnih i amorfnih faza multivarijantnih MOF-ova, bimetalnih cink-bakarnih MOF-74 materijala različitim sintetskim putevima, uključujući mehanokemijsku amorfizaciju. Rezultati su pokazali da odabir sintetske strategije značajno utječe na fizikalna i kemijska svojstva te na moguću primjenu istraženih MOF-ova.

Ključne riječi: amorfizacija/ enkapsulacija/ funkcionalni materijali/ mehanokemija/
multivarijantni MOF

ABSTRACT

MECHANOCHEMICAL STRATEGIES FOR SYNTHESIS AND MODIFICATION OF FUNCTIONAL METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Valentina Martinez
Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Metal-organic frameworks (MOF) are among the most researched porous materials due to the tunability of their physico-chemical properties through structural changes and broad application potential. Mechanochemical MOF synthesis is a sustainable and often superior alternative to solution MOF synthesis. Therefore, this work aimed to advance mechanochemical strategies for the synthesis and modification of MOFs and their unconventional derivatives by using two well-investigated MOF classes, ZIF-8 and MOF-74. It involved the development of the controllable mechanochemical synthetic strategy for the encapsulation of functional guests into MOFs, using Buckminsterfullerene-into-ZIF-8 encapsulation as a model system. Moreover, it explored the preparation of both crystalline and amorphous phases of multivariate MOFs, bimetallic zinc-copper MOF-74 materials through diverse synthetic pathways, including mechanochemical amorphisation. The results have demonstrated that the selection of the synthetic strategy employed significantly impacts the physical and chemical characteristics and the possible applications of explored MOFs.

Keywords: amorphisation/ encapsulation/ functional materials/ mechanochemistry/
multivariate MOF/
