

Hiilidioksidin suoraan ilmasta talteenotto amino-triatsoli ligandeihin
pohjautuvilla metalliorgaanisilla verkkorakenteilla

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

30.12.2021

Antti Marttinen

Tiivistelmä

Metalliorgaanisiin verkkorakenteisiin (engl. metal-organic framework; MOF) liittyvä tutkimus on kasvanut viime vuosina merkittävästi niin kansainvälisellä kuin kansallisellakin tasolla. Yhdistekohtaisesti MOF-materiaaleilla on havaittu olevan erittäin mielenkiintoisia fysikaaliskemiallisia ja rakenteellisia ominaisuuksia, joita voidaan mahdollisesti hyödyntää laajalajaisesti erilaisissa lähitulevaisuuden käytännön sovellutuksissa esimerkiksi kemian ja tekniikan aloilla. Hyvänä esimerkkinä intensiivisesti tutkittavasta sovellusalasta on hiilidioksidin talteenotto kiinteiden MOF-pohjaisten adsorbenttimateriaalien avulla. Ne ovat osoittautuneet erittäin potentiaalisiksi sorbenteiksi hiilidioksidin (CO₂) talteenotossa, yhdisteiden omatessa suuren huokoisuuden ja sitä kautta suuren reaktiivisen ominaispinta-alan. Hiilidioksidin talteenotossa päätavoitteena on hillitä ilmastonmuutosta ottamalla talteen hiilidioksidipäästöjä pistelähteistä (energiantuotantolaitokset, teollisuus) tai suoraan ympäröivästä ilmasta (engl. direct air capture; DAC). Talteen otettua hiilidioksidia voidaan hyödyntää esimerkiksi polttoaineiden valmistuksessa tai se voidaan varastoida maanalaisiin varastoihin, jolloin hiilidioksidia saadaan poistettua ilmakehästä pysyvästi. Hiilinegatiivisen emissiotaseen saavuttamiseksi talteenottoprosessista aiheutuvien CO₂-kokonaispäästöjen täytyy olla pienempiä kuin prosessin kokonaistalteenotto sen elinkaarena.

Pistelähde talteenottoprosesseissa hiilidioksidi otetaan talteen pistelähteiden tuottamista savukaasuista, jolloin prosessi voi parhaimmillaan olla hiilineutraali. DAC-talteenotto prosesseista sen sijaan ei aiheudu päästöjä, jos prosessiin tarvittava sähkö tuotetaan uusiutuvilla energianlähteillä ja näin ollen prosessin hiilinegatiivisuus on mahdollista. DAC-talteenotto on kuitenkin vielä pääasiassa kehitysvaiheessa ja sen nykyiset kustannukset ovat vielä merkittävästi perinteisiä talteenottotekniikoita suuremmat. Tämän takia tutkimusta tarvitaan mm. entistä tehokkaampien ja prosessikestävyydeltään parempien sorbenttimateriaalien kehitystyössä, sekä sorptioprosessien optimoinnissa. MOF-yhdisteisiin perustuvaa hiilidioksidin DAC-talteenottoa on tutkittu toistaiseksi lähinnä pienissä mittakaavoissa (mg- ja g-skaalat), mutta näiden tutkimusten perusteella on havaittu merkittävää potentiaalia ja talteenottokapasiteettien kasvua perinteisiin epäorgaanisiin talteenottomateriaaleihin verrattuna. Yksi keskeisimmistä haasteista MOF-yhdisteiden teollisen mittakaavan hyödyntämisessä on ollut niiden valmistuksen huono skaalautuvuus teollisiin mittakaavoihin. Tähänkin ongelmaan on kehitteillä ratkaisuja, mutta DAC-talteenoton suuren mittaluokan, niin fysikaaliskemialliset kuin tuotannollisetkin haasteet, edellyttävät DAC-talteenottotekniikoihin liittyvän tutkimuksen lisäämistä maailmanlaajuisesti.

Tutkielman kokeellisen osan tavoitteena oli valmistaa uusia MOF-yhdisteitä pohjautuen kahteen amino-triatsoli ligandiin ja karakterisoida syntetisoitujen yhdisteiden hiilidioksidin talteenotto-ominaisuuksia. MOF-yhdisteiden valmistukseen käytettiin pääasiassa prekursoriligandeista valmistettuja ligandisuoloja (esim. nitraatti, heksafluorosilikaatti), minkä avulla pyrittiin lisäämään ligandien liukoisuutta ja reaktiivisuutta MOF-materiaalien synteeseissä. Reaktioissa käytettyjen lähtöaineiden (ligandi- ja metallisuolat) ollessa pääosin vesiliukoisia, synteetit tehtiin vesifaasissa, jolloin synteesimenetelmästä saatiin ekologisempi ja mahdollisesti muodostuneista MOF-rakenteista lähtökohtaisesti vedenkestäviä. Kokeellisen työn tuloksena valmistettiin 10 uutta MOF-yhdistettä ja kolme koordinaatiokompleksia, jotka karakterisoitiin yksikideröntgendiffraktometrisesti. Näistä viiden MOF-yhdisteen termistä käyttäytymistä ja hiilidioksidin talteenotto-ominaisuuksia tutkittiin termogravimetrisesti. Syntetisoiduista yhdisteistä, MOF-rakenne **7** osoittautui rakenteellisilta ja CO₂-talteenotto-ominaisuuksiltaan parhaimmaksi. Lisäksi sen valmistaminen osoittautui hyvin yksinkertaiseksi, toistettavaksi ja skaalautuvaksi. Yhdisteen 3D-MOF kiderakenne koostui amino-triatsolijohdannaisesta, apuligandina käytetystä 5-sulfoisofaalihaposta sekä kupari(II)noodeista, jotka muodostivat tuotteen parhaimmillaan n. 5 minuutin reaktioseoksen lämmityksellä. Yhdisteen maksimi CO₂-talteenottokapasiteetiksi määritettiin 0,94 mmol/g.

Esipuhe

Tämä opinnäytetyö suoritettiin Jyväskylän yliopiston, kemian laitoksen, epäorgaanisen kemian osastolla vuoden 2021 aikana. Työn ohjaajana toimi yliopistonlehtori Manu Lahtinen, jonka tutkimusryhmän osana työ tehtiin. Tutkielmassa keskityttiin metalliorganisiin verkkorakenteisiin (engl. metal-organic framework; MOF) ja niillä tehtävään hiilidioksidin talteenottoon, pääpainona suoraan ilmasta talteenotto (engl. direct air capture; DAC). Aluksi tutkielmassa käydään läpi yleisesti MOF-yhdisteiden rakenteita, ominaisuuksia ja sovelluksia. Sitten siirrytään hiilidioksidin nykyisiin eri talteenottomenetelmiin ja niiden mekanismeihin. Tämän jälkeen käsitellään tarkemmin MOF-rakenteiden osuutta hiilidioksidin suoraan ilmasta talteenotossa. Kirjallisen osan lopuksi kerrotaan MOF:ien analytiikasta ja niiden ominaisuuksien tutkimusmenetelmistä. Tämän jälkeen siirrytään kokeelliseen osaan, jossa tehdyn tutkimuksen tavoitteet, menetelmät, suoritus ja tulokset kerrotaan. Aihe rajattiin tutkimusryhmän sen hetkisen tutkimusprojektin, oman kiinnostuksen ja tutkimusalan yhteiskunnallisen merkityksen perusteella.

Tutkielman työstäminen aloitettiin tammikuussa 2021 ja kokeellisen osan laboratoriotyöskentely sijoittui maaliskuun ja syyskuun väliselle ajalle. Tutkielmaa kirjoitettiin laboratoriotyöskentelyn ohessa, mutta pääosin kirjoittaminen tapahtui ennen kokeellisen osan aloittamista tammi-helmikuussa ja sen jälkeen syys-joulukuussa. Kirjallisuusaineiston hakuun käytettiin Reaxys-, Google Scholar-, ja JYKDOK-hakupalveluita.

Haluan kiittää tutkimuksessa ja laboratoriotyössä avustaneita väitöskirjatutkijoita Samu Forsblomia ja Shreya Mahajania. Erityisesti haluan kiittää tutkielman ohjaajana toiminutta Manu Lahtista, mielenkiintoisesta tutkimusaiheesta ja innostavasta ohjauksesta. Kiitos myös lähisukulaisilleni ja ystävilleni, korvaamattomasta avusta tutkielman kirjoittamisen ja opintojeni aikana.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe.....	v
Käytetyt lyhenteet	viii
1 Johdanto.....	1
1.1 Ilmastonmuutos ja kasvihuonekaasut	2
2 Metalliorgaaniset verkkorakenteet (MOF)	5
2.1 Rakenne ja ominaisuudet.....	6
2.2 Rakenteiden syntetiikka.....	9
2.2.1 Vaihtoehtoiset synteesimenetelmät	11
2.3 Funktionalisointi ja postsyntetiikka.....	15
2.4 Useiden ligandien MOF-rakenteet.....	18
2.5 Dynaamiset MOF-rakenteet.....	21
3 Hiilidioksidin talteenoton mekanismit ja tekniikat.....	23
3.1 Fysisorptio	24
3.2 Kemisorptio	25
3.3 Pistelähteistä talteenotto	27
3.4 Suoraan ilmasta talteenotto (DAC).....	29
4 Talteenotto MOF-yhdisteillä DAC-olosuhteissa	32
4.1 Talteenottoon vaikuttavat tekijät	32
4.2 MOF-yhdisteiden tehokkuus talteenotossa.....	34
4.3 Talteenoton skaalautuvuus	37
4.4 Tulevaisuuden tavoitteet.....	39
5 MOF-yhdisteiden analytiikka	41
5.1 Rakenneanalytiikka	42
5.2 Sorptioanalyysit.....	43
5.3 Materiaalikestävyys analyysit.....	44
6 Yhteenveto.....	46
Kokeellinen osa.....	49
7 Tutkimuksen tavoitteet	49
8 Synteesit ja koejärjestelyt	50
8.1 Ligandisynteesit.....	51
8.1.1 Ligandien suolat	52
8.2 Ei-solvotermiset MOF-synteesimenetelmät	57

8.3	Solvotermiset MOF-synteesimenetelmät.....	58
9	Karakterisoinnit ja synteesitulokset.....	59
9.1	Ligandi 1 ja sen nitraattisuola.....	60
9.2	Ligandin 1 heksafluorosilikaattisuola.....	73
9.3	Ligandi 2 ja sen natriumsuola.....	77
9.4	Synteesituotteiden PXRD-tulokset.....	83
10	Termogravimetriset analyysit ja sorptio mittaukset.....	90
10.1	Termogravimetristen analyysien tulokset.....	91
10.2	CO ₂ -talteenotto mittausten tulokset.....	95
11	Yhteenveto.....	102
	Kirjallisuusluettelo.....	105
	Liitteet.....	110

Käytetyt lyhenteet

BDC	1,4-bentseenidikarboksyylihappo (1,4-benzenedicarboxylic acid)
BECCS	hiilen talteenotto ja varastointi bioenergian tuotannossa
BET	Brunauer-Emmett-Teller-teoria
CCUS	hiilen talteenotto, hyödyntäminen ja varastointi (carbon capture, utilization and storage)
CSD	Cambridgen rakennetietokanta (Cambridge Structural Database)
DAC	hiilidioksidin suoraan ilmasta talteenotto (direct air capture)
DACS	hiilidioksidin suoraan ilmasta talteenotto ja varastointi
DEA	dietanoliamiini
DFT	tiheysfunktionaaliteoria (density functional theory)
DMF	dimetyyliformamidi
DSC	differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (differential scanning calorimeter)
DTA	differentiaalinen terminen analyysi
EN	etyleenidiamiini
ICDD-PDF	kansainvälisen diffraktiodatakeskuksen jauhediffraktiotietokanta (International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File)
IEA	kansainvälinen energiajärjestö (international energy agency)
IPPC	hallitustenvälinen ilmastonmuutospaneeli (intergovernmental panel on climate change)
MEA	monoetanoliamiini
MMEN	<i>N,N</i> -dimetyylietyleenidiamiini
MOF	metalliorganainen verkkorakenne (metal organic framework)
OMS	metallin vapaa koordinaatiopaikka (open metal site)
PEI	polyetyleneeni-imiini
POP	huokoinen orgaaninen polymeerirakenne (porous organic polymer)

PTMSP	poly-1-(trimetyylisilyyli)-1-propyyini
PXRD	jauheröntgendiffraktio (powder X-ray diffraction)
SBU	sekundäärinen rakenneyksikkö (secondary building unit)
SCXRD	yksikideröntgendiffraktio (single-crystal X-ray diffraction)
STY	tuotteen saanto reaktioseoksen tilavuutta ja aikaa kohden (space-time-yield)
TEPA	tetraetyleenipentamiini
TGA	termogravimetrinen analyysi
TSA	lämpötilan muutokseen perustuva adsorptio-/desorptioprosessi (temperature swing adsorption)
TVSA/TPSA	lämpötila- ja painemuutokseen perustuva adsorptio-/desorptioprosessi (temperature vacuum/pressure swing adsorption)

1 Johdanto

Ilmastonmuutos on yksi ihmiskunnan ja maapallon merkittävimmistä uhista. Globaalin väestömäärän kasvaessa ja infrastruktuurien alati laajetessa uusille maantieteellisille alueille, ihmiskunnan aiheuttamat kasvihuonepäästöt ovat dramaattisesti muuttaneet luonnollisen kasvihuoneilmaston vaikutusta. Teollisen vallankumouksen jälkeisen ajan valtaisesti lisääntyneet päästömäärät ilmakehään ovat aiheuttaneet sekä suoria että välillisiä vaikutuksia, joiden seurauksena voimme havaita useita merkittäviä ei-toivottuja muutoksia maa-ilmakehässämme, kuten ilmakehän lämpeneminen, jäätiköiden sulaminen ja hiilidioksidin vapautuminen merivedestä. Merkittävin ihmiskunnan toiminnasta ilmakehään vapautuvista ja ilmakehää lämmittävistä kasvihuonekaasuista on hiilidioksidi, jonka pitoisuus ilmakehässä on 416 ppm^1 , joka on ennätyslukema, kun tarkastellaan viimeistä 800 000 vuoden ajanjaksoa maapallolla.² Viimeisen vuosikymmenen aikana havaittujen ilmastollisten muutosten (mm. myrskyjen voimistuminen, pidentyneet kuivuusjaksot, poikkeukselliset sateet) herättelemänä maailmalla on ryhdytty monenlaisiin toimiin päästöjen vähentämiseksi mm. kehittämällä energijärjestelmiä, korvaamalla fossiilisia energialähteitä uusiutuvilla ja kasvattamalla metsäpinta-alaa. Kansainvälinen energijärjestö (IEA) ja hallitusten välinen ilmastonmuutospaneeli (IPCC) ovat raporteissaan osoittaneet hiilen talteenotto-, hyödyntämis- ja varastointiteknologiat (CCUS) yhdeksi välttämättömäksi menetelmäksi tavoitteessa saavuttaa globaali hiilineutraalisuus vuosisadan loppuun mennessä.³⁻⁵

Hiilen talteenottoteknologioilla tarkoitetaan talteenottoa suoraan ilmasta (DAC) ja suurista pistelähteistä, kuten lämmön-/sähköntuotantolaitoksista tai raskasteollisuudesta (esim. metallisulatot, betonitehtaat). Talteen otettu hiili voidaan joko hyödyntää polttoaineiden tai kemikaalien valmistuksessa tai varastoida pysyvästi maanalaisiin tyhjennettyihin öljyvarastoihin, pohjavesikerrostumiin tai mineralisoituna maaperään. Talteenottoteknologiat ovat pääasiassa keskittyneet hiilidioksidin pistelähteisiin niiden suurten CO_2 -pitoisuuksien ja päästövolyymien takia. Pistelähteisiin soveltuvien sorbenttien kehitystyö on myös, edellä mainituista syistä, kaikkein pisimmälle edennyttä ja pohjautuu käytössä olevaan liuostekniikkaan amiinipitoisilla vesiliuoksilla (engl. amine scrubbing). DAC-teknologiat ovat kuitenkin viime vuosina herättäneet erityistä kiinnostusta monilla eduillaan pistelähde talteenottoon verrattaessa. Suurimpana DAC-teknologian etuna on sen käyttömahdollisuudet hajautettuna sijaintipaikasta riippumatta, skaalautuen hyvin pienistä modulaarisista yksiköistä aina suuriin pistelähteiden yhteydessä sijaitseviin talteenottolaitoksiin. Tämä on merkittävä ominaisuus, sillä noin puolet maailmanlaajuisista

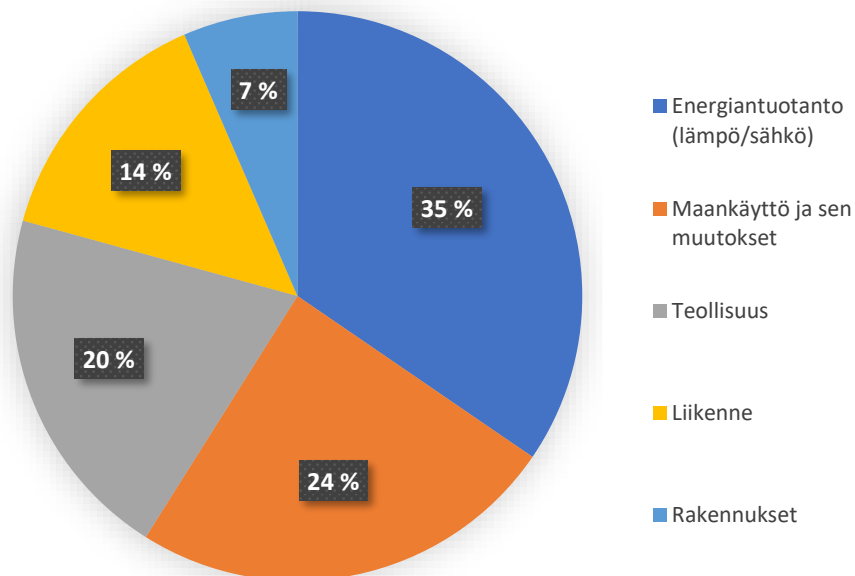
hiilidioksidiemissioista aiheutuu muualta kuin pistelähteistä. Metalliorgaanisten verkkorakenteiden (MOF) soveltuvuutta CO₂-sorbentiksi on viime vuosina tutkittu sekä pistelähteiden että DAC-olosuhteiden näkökulmasta. Kirjallisuuden perusteella useiden MOF-sorbenttien on todettu olevan hyvin potentiaalisia talteenottomateriaaleja aiemmin käytettyihin materiaaleihin nähden (mm. huokoiset metallioksidit, zeoliitit) muun muassa niiden paremman talteenottokapasiteetin, regeneroitavuuden, monimuotoisten rakenteiden, yksinkertaisten valmistusmenetelmien ja kemiallisen muokattavuuden vuoksi.^{3,4,6}

1.1 Ilmastonmuutos ja kasvihuonekaasut

Auringon säteily ja ilmakehä mahdollistavat elämälle suotuisan ilmaston maapallolla. Suurin osa auringon lyhyen aallonpituuden säteilystä (näkyvä valo ja UV-säteily) absorboituu maan pintaan, meriin tai ilmakehään ja kolmasosa heijastuu takaisin avaruuteen. Maapallon pinnasta lähtevä säteily on kuitenkin pääasiassa pidemmän aallonpituuden infrapunasäteilyä. Ilmakehän kasvihuonekaasut kuten vesihöyry, hiilidioksidi, metaani ja dityppioksidi päästävät näkyvän aallonpituuden säteilyä lävitseen hyvin, mutta absorboivat infrapunasäteilyä tehokkaasti. Kasvihuonekaasut absorboivat maanpinnalta lähtevää infrapunasäteilyä ja emittoivat sitä ympärilleen, jolloin ilmakehä ja maan pinta taas lämpenevät. Tämän luonnollisen kasvihuoneilmiön ansiosta maapallo on noin 35 °C lämpimämpi kuin ilman sitä ja siten ilmiö on yksi elämän perusedellytyksistä maapallolla. Teollisesta vallankumouksesta lähtien (1750-luku) kasvaneet antropogeeniset (ihmisperäiset) kasvihuonekaasu päästöt ovat kuitenkin vahvistaneet kasvihuoneilmiötä. Päästöjen kertymisen seurauksena maapallon ilmastolle ja ekosysteemeille on tapahtunut merkittäviä muutoksia, joista keskeisimpänä seurauksena voidaan havaita ilmaston lämpeneminen.⁷

Kasvihuonekaasujen lisääntyneet päästöt johtuvat ensisijaisesti fossiilisten polttoaineiden käytöstä energiantuotannossa, teollisuusprosesseissa sekä ajoneuvojen polttoaineena. Myös maankäytön muutokset, kuten maa- ja metsätalous sekä muu maankäyttö ovat toimialoina merkittäviä päästölähteitä. Kuvasta 1 nähdään globaalit emissiolähteet sektoreittain vuodelta 2010. Näistä 49 GtCO₂e (e = ekvivalenttia) kasvihuonekaasu päästöistä 32 Gt (65 %) oli fossiilisten polttoaineiden käytöstä aiheutuvia hiilidioksidipäästöjä.⁵ Vuonna 2019 päästöt olivat jakautuneet hyvin samalla tavalla, mutta kokonaispäästöt olivat kasvaneet vielä noin 10 GtCO₂e.⁸ Fossiilisten polttoaineiden käytön osuus (64 %) energiantuotannossa on säilynyt lähes muuttumattomana muutaman viime vuosikymmenen aikana. Samalla kun uusiutuvien energianlähteiden hyödyntäminen on kasvanut,

niin myös globaali energian kysyntä on kasvanut. Kasuvia energiavaatimuksia varten energiantuotantoa fossiilisilla polttoaineilla on lisätty 70 %:lla vuoteen 2000 verrattuna. Kivihiilellä ja maakaasulla tuotetaan yli puolet (58 %) maailman energiasta. Tämä johtuu fossiilisten polttoaineiden monikäyttöisyydestä energian tuotannossa, niihin liittyvien infrastruktuurien kehityksestä, sekä niiden edullisuudesta ja suuresta tarjonnasta maailman markkinoilla. Fossiilisten polttoaineiden korvaaminen uusiutuvilla energianlähteillä energiantuotannossa on haastava ja hidas prosessi, uusiutuvien energianlähteiden osittain rajallisten tuotanto-olosuhteiden takia, sekä toistaiseksi hitaasti kehittyvien ja fossiilista energiantuotantoa selvästi kalliimpien teknologisten ratkaisujen takia. Esimerkiksi aurinkovoimalla tuotetun energian määrä voi olla maantieteellisestä sijainnista riippuen talvikuukausina vain kymmenesosa kesään verrattuna ja tuulivoimalla tuotettu energia on täysin sää- ja paikkariippuvaista. Uusiutuvan energian varastointitekniikat eivät ole vielä riittävän kehittyneitä verrattuna fossiilisiin polttoaineisiin, mikä tekee niiden hyödyntämisestä jaksottaista, ja lisäksi tekniset ratkaisut uusiutuvan tasausenergiatuotannon (esim. tuuleton, pilvinen päivä) osalta ovat vielä puutteellisia.⁹



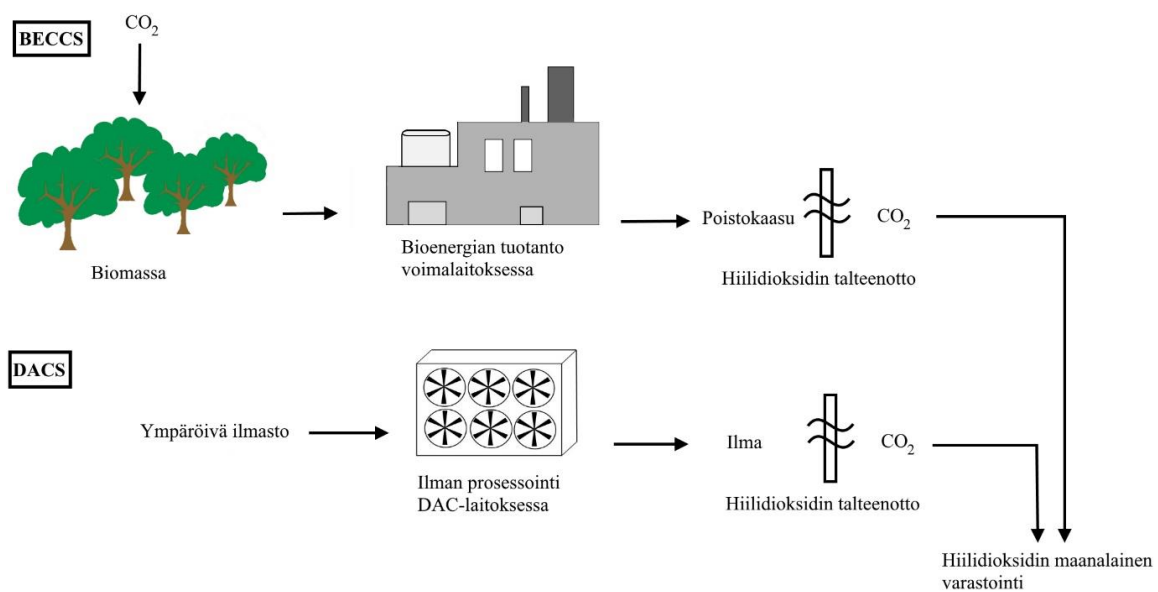
Kuva 1: Globaalien kasvihuonekaasujen jakautuminen sektoreittain (2010). Lähde: IPCC⁵

Ilmastonmuutosta vastaan on kehitetty ratkaisuja sen hillitsemiseen ja sopeutumiseen. Hillitsemistoimilla tarkoitetaan keinoja vähentää emissioita esimerkiksi energiajärjestelmien uudistamisella. Sopeutumistoimilla tarkoitetaan yhteiskuntien ja ekosysteemien haavoittuvuuksien vähentämistä ja varautumista mahdollisiin tulevaisuuden riskeihin. Kolmas vaihtoehto on muokata

ilmakehää, poistamalla kasvihuonekaasuja negatiivisten emissioiden teknologioilla tai tehostamalla luonnollisia hiilinieluja. Tällä hetkellä vallitsee yhteisymmärrys siitä, että kasvihuonekaasujen poistaminen on välttämätön toimenpide ilmastonmuutosta vastaan. Vaikka globaali hiilineutraalius saavutettaisiin siirtymällä kokonaan uusiutuviin energialähteisiin, niin ilmakehään jo päätyneet kasvihuonekaasut silti aiheuttaisivat merkittävää ilmaston lämpenemistä vielä pitkään nykyisillä pitoisuuksilla. Esimerkiksi hiilidioksidin elinikä hiilisyklissä voi olla satoja tai tuhansia vuosia. Metsien istuttaminen on ehkäpä yksinkertaisin menetelmä hiilidioksidipitoisuuksien vähentämiseksi, mutta sekään ei ole täydellinen ratkaisu. Puiden kasvu on hidas prosessi ja hiilinieluna toimivien metsien hiilidioksidin talteenotto-kyky saavuttaa huippunsa vasta noin 30–40 vuoden iässä, jonka jälkeen kapasiteetti laskee puiden vanhetessa ja keloutuessa. On myös huomioitava, että CO₂:n sitoutuminen on riippuvainen puulajeista, olosuhteista, ravinteiden saatavuudesta ja niin edelleen. Metsien istuttamisessa on myös riskinä, että ne vähentävät maanpinnan albedoa (kykyä heijastaa valoa takaisin avaruuteen) tai että luonnonkatastrofit ja ilmaston lämpenemisestä aiheutuva orgaanisen aineksen nopeampi biohajoaminen, tekevät niistä hiililähteitä, joista CO₂:n ohella vapautuu myös vielä voimakkaampaa kasvihuonekaasua, metaania. Lisäksi on paljon maantieteellisiä alueita, joihin metsiä ei voi, tai ei ole ekologisesti järkevää istuttaa. Esimerkkinä voidaan mainita suuret aavikkoalueet ja tundravyöhykkeet, joissa kasvillisuuden kasvuolosuhteet ovat erittäin epäedullisia esim. lämpötilan, valoisuuden tai veden saannin osalta. Myös yksipuolinen puulajien käyttö voi köyhdyttää lajistojen biodiversiteettiä. Toisaalta metsien istuttaminen on muihin teknologisiin talteenottomenetelmiin nähden huomattavan edullista (1–100 \$/tCO₂).¹⁰

BECCS- (hiilen talteenotto ja varastointi bioenergian tuotannossa) ja DACS-tekniikat (hiilen talteenotto ja varastointi suoraan ilmasta) edustavat teknologisia negatiivisiin emissioihin pyrkiviä ratkaisuja. Näiden tekniikoiden yksinkertaistetut toimintaperiaatteet on esitetty kuvassa 2. BECCS-tekniikassa bioenergian tuotannosta aiheutuvat hiilipäästöt otetaan talteen ja varastoidaan esimerkiksi tyhjennettyihin öljyvarastoihin tai pohjavesikerrostumiin. Biomassan sitoessa hiiltä ilmakehästä, BECCS:llä voidaan saavuttaa negatiivisia emissioita, jos biomassan poltosta vapautuvia päästöjä varastoidaan enemmän kuin mitä energiantuotantolaitoksen toiminnasta vapautuu. BECCS:ssä on kuitenkin ongelmana biomassan haasteellisuus energianlähteenä. Biomassan kasvattaminen vaatii paljon maapinta-alaa ja se kilpailee ruoantuotannon kanssa. Biomassan prosessointiin tarvitaan myös paljon energiaa sen korkean hiili- ja vesipitoisuuden takia. DACS-tekniikassa hiilidioksidi otetaan talteen suoraan ilmasta ja voidaan teknisestä ratkaisusta riippuen varastoida esim. pitkäaikaisiin geologisiin mineraalikerrostumiin, loppuun käytettyihin öljylähteisiin tai kaivoksiin. Tällöin päästöjä

vähennetään suoraan ilmakehästä, mutta prosessin emissioneegatiivisuuden saavuttamiseksi talteenotto- ja varastointiprosessien CO₂-emissiot on pyrittävä minimoimaan. DACS:ssa etuna on, että talteenottolaitoksia voidaan sijoittaa lähelle varastointipaikkaa ja sen ympäristövaikutukset ovat vähäisiä. Haittapuolina vielä tällä hetkellä ovat talteenoton energiatarve ja prosessin korkeat kokonaiskustannukset (400–1000\$/tCO₂). Valistuneiden arvioiden mukaan DACS:lla olisi mahdollista, pelkästään Yhdysvalloissa, poistaa ilmakehästä vuosittain n. 13 Gt CO₂:a, joka osaltaan toimii erinomaisena motivaattorina uusien ja entistä parempien talteenottomateriaalien kehitystyölle.¹⁰



Kuva 2: Yksinkertaistettu kaaviokuva hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin periaatteista bioenergian tuotannossa (BECCS) ja suoraan ilmasta talteenotossa (DACs). Mukailtu lähteestä¹⁰.

2 Metalliorgaaniset verkkorakenteet (MOF)

Metalliorgaaniset verkkorakenteet (MOF) ovat huokoisten, kiderakenteeltaan periodisten, koordinaatioyhdisteiden ryhmä. Ne ovat kiteisiä aineita, jotka voidaan luokitella myös laajempiin koordinaatiopolymeerien tai epäorgaanisten/orgaanisten hybridimateriaalien luokkiin. Viime vuosina niiden perus- ja soveltava tutkimus on kiihtynyt merkittävästi. Tämä on seurausta yhdisteiden mielenkiintoisten rakenteellisten ja fysikaaliskemiallisten ominaisuuksien kirjosta ja niiden laajasta soveltuvuuspotentiaalista eri sovellusaloilla. MOF:ien potentiaalisia käyttökohteita ovat esimerkiksi katalyyysi, kaasujen talteenotto ja varastointi, veden puhdistus, lääkekuljetus sekä kemiallinen sensoriteknikka.¹¹ Kiderakenteeltaan ne ovat samankaltaisia kuin alumiinisilikaateista koostuvat

zeoliitit. Zeoliitit ovat kiderakenteeltaan huokoisia, säännöllisiä, epäorgaanisia yhdisteitä ja niiden käyttöä CO₂:n talteenottotekniikoissa on myös tutkittu. Mutta toisin kuin lähinnä tetraedriseen metallikoordinaation perustuvat zeoliitit, MOF-yhdisteet voivat olla metallikoordinaatio geometrioiltaan, kemialliselta koostumukseltaan ja muilta fysikaaliskemiallisilta ominaisuuksiltaan zeoliitteja merkittävästi monipuolisempia. Termiseltä ja kemialliselta stabiilisuudeltaan MOF:it eivät kuitenkaan vielä yllä zeoliittien tasolle, mutta tältäkin osin materiaalien ominaisuudet ovat kehittyneet tutkimuksien edetessä. MOF:ien kehityskulku voidaan jakaa käytännössä kolmeen "sukupolveen", joiden myötä myös yhdisteiden ominaisuuksia, stabiilisuus mukaan lukien, on saatu parannettua. Ensimmäisen sukupolven huokosrakenteet romahtavat peruuttamattomasti, kun rakennetta tukevat liuotinmolekyylit poistuvat rakenteen huokosista. Toisen sukupolven rakenteet omaavat jäykän, stabiilin rakenteen, joka säilyy muuttumattomana ilman liuotintakin.¹¹⁻¹³ Kolmannen sukupolven yhdisteet ovat uusimpia ja ne omaavat dynaamisen rakenteen, joka pystyy palautuvasti muuttamaan huokosrakenteen kokoa tai muotoa ulkoisen ärsykkeen (esimerkiksi lämmön, vierasmolekyylin tai valon) johdosta ilman, että rakenne hajoaa.^{11,14}

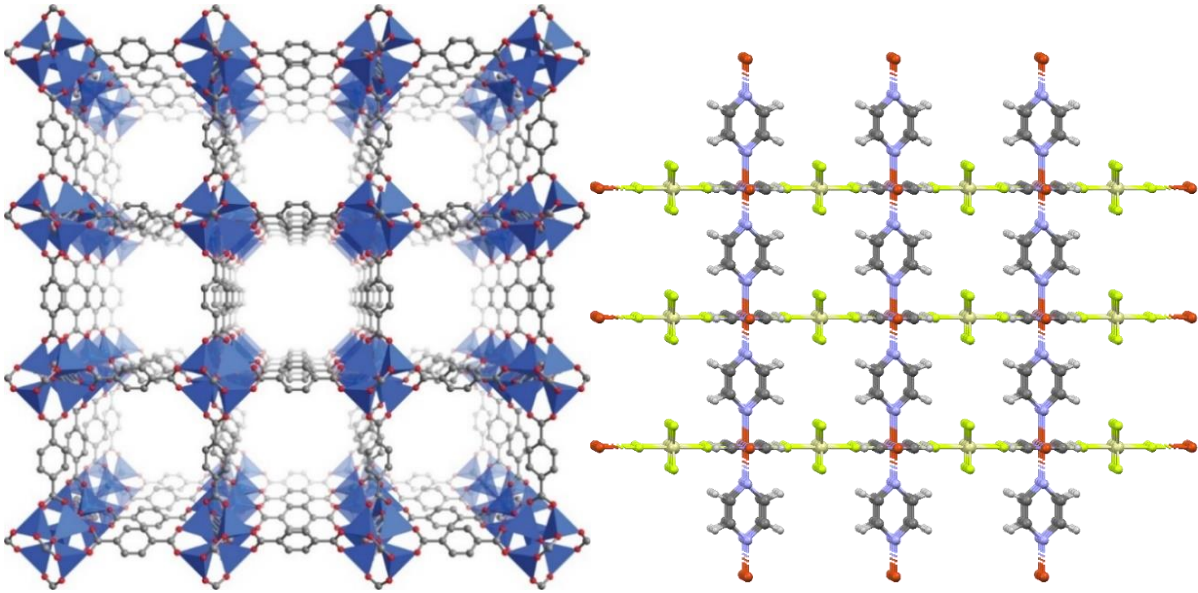
2.1 Rakenne ja ominaisuudet

MOF:it koostuvat orgaanisista ligandeista, jotka ovat koordinoituneet metalliatomeihin. Metallit ovat yleensä siirtymämetalleja (myös maa-alkalimetalleja ja lantanoideja on käytetty)^{6,12} ja ne muodostavat rakenteen koordinatiiviset solmukohdat eli noodit. Noodimetallien koordinaatioympäristöjä kutsutaan myös sekundäärisiksi rakenneyksiköiksi (SBU). SBU käsittää metallin tai metalliklusterin ja ligandien sidosatomien/-ryhmien välisen geometrian ja sitä voidaan hyödyntää MOF-rakenteiden suunnittelussa. SBU-yksiköiden geometriat riippuvat metallin hapetusasteesta, sen koordinaatioluvusta (eli siihen koordinoituneiden sidosatomien määrästä) sekä ligandien funktionaalisista ryhmistä. Lisäksi metalliklusterien tapauksessa, täytyy ottaa huomioon useiden metalliatomien yhteiset vuorovaikutukset. Näiden ominaisuuksien kombinaatioista saadaan monia eri geometrioita ja variaatioiden määrä vielä kasvaa, kun itse noodimetalli vaihdetaan johonkin toiseen. Ligandit taas yhdistävät MOF-rakenteissa nämä noodit toisiinsa luoden säännöllisen, verkkomaisen rakenteen. Erilaisia orgaanisia ligandeja tunnetaan valtaisa määrä, mutta suurimmassa osassa MOF-yhdisteistä ligandin ja metallin väliseen kovalenttiseen koordinaatiosidokseen osallistuva atomi on typpi tai happi. Ligandien täytyy olla monihampaisia (eli sisältää vähintään kaksi sidosatomia/-ryhmää), jotta ne voivat yhdistää noodeja polymeerisesti toisiinsa. Toisaalta monihampainen ligandi ei lähtökohtaisesti voi olla kelatoiva metallia kohtaan, koska sen seurauksena polymeerisen rakenteen sijasta voi muodostua diskreetti metallikoordinaatiokompleksi. Toisaalta

kelatoitumista voidaan käyttää hyödyksi MOF-rakenteissa muodostamaan kestävämpiä SBU-yksiköitä, mutta tällöin ligandissa täytyy olla kelatoivan ryhmän lisäksi polymeeristä sitoutumista mahdollistavia ryhmiä, tai rakenteen muodostuminen täytyy varmistaa sopivan sekundääriligandin avulla. Ligandien mittasuhteita muuttamalla voidaan muodostaa isoretikulaarisia MOF-rakenteita eli saman topologian, mutta eri huokoskoon omaavia rakenteita. Ligandin funktionaalisia ryhmiä tai substituentteja vaihtamalla taas voidaan muuttaa huokosten sisäpintojen kemiallisia ominaisuuksia sekä selektiivisyyttä vierasmolekyylejä kohtaan.¹¹⁻¹³

MOF:ien huokoisuus on yksi niiden merkittävimmistä ominaisuuksista. Ligandien ja nooiden väliin muodostuu kanavisto, jonka läpi vierasmolekyylit voivat kulkeutua ja sitoutua huokospinnan kemiallisesti tai fysikaalisesti aktiivisiin kohtiin. Kanavien kokonaistilavuus on useilla MOF-yhdisteillä vähintään 50 % koko kiderakenteen tilavuudesta, joka osaltaan on mahdollistanut yhdisteiden soveltuvuuden erilaisiin molekyylien talteenottosovelluksiin. Suuren huokostiheyden myötä MOF-yhdisteiden ominaispinta-alat voivat olla erittäin suuria. Suurimmillaan MOF-yhdisteen ominaispinta-alaksi on määritetty 10 000 m² / g, joka vastaa suunnilleen jalkapallo- tai suurien urheilukenttien kokoa. Yhdessä suuren ominaispinta-alan ja rakenteen huokoisuuden kautta MOF:it ovat talteenottokapasiteeteiltaan parhaimpien yhdisteiden joukossa ja selkeästi epäorgaanisia sorbentteja, kuten zeoliitteja tehokkaampia materiaaleja.¹¹⁻¹³

Kuvassa 3 on esitetty MOF-yhdisteiden MOF-5 ja SIFSIX-3-Cu kiderakenteet. MOF-5 koostuu tetraedrisesti koordinoituneista Zn-atomeista ja 1,4-bentseenidikarboksylaatti-ligandeista (BDC). Rakenteen noodeina ei kuitenkaan toimi pelkkä Zn-atomi, vaan Zn₄O-klusteri, joka on myös rakenteen SBU-yksikkö. Klusteri koostuu yhdestä hapesta, johon neljä sinkkiatomeja on sitoutunut. Nämä klusterit sitten koordinoituvat sinkkiatomeistaan kuuden ligandin karboksylaatti-ryhmän happiatomeihin, joiden välityksellä muodostuu kolmiulotteinen kidesymmetrialtaan kuutiollinen verkkorakenne.⁶ SIFSIX-3-Cu koostuu Cu-atomeista, pyratsiini-ligandeista sekä sekundäärinä ligandeina toimivista heksafluorosilikaatti-anioneista. Kupariatomit toimivat rakenteen noodeina ja ne ovat koordinoituneet neljän pyratsiinin typpi-atomeihin muodostaen kaksiulotteisia tasoja. Nämä tasot yhdistyvät toisiinsa, kun kuparit koordinoituvat myös kahteen SiF₆-anioniin muodostaen kolmiulotteisen kidesymmetrialtaan tetragonisen verkkorakenteen.¹⁵



Kuva 3: Vasen: MOF-5 yhdisteen kidepakkautuminen. Siniset tetraedrit kuvaavat ZnO_4 -yksiköitä (sinkki tetraedrin keskellä, hapet kulmissa), harmaat pallot hiiliatomeita ja punaiset pallot happiatomeita.⁶ Oikea: SIFSIX-3-Cu yhdisteen kidepakkautuminen. Harmaat pallot kuvaavat hiiliatomeita, valkeat vetyatomeita, siniset typpi-atomeita, oranssit kupariatomeita, vaaleanvihreät fluoriatomeita ja vaaleankeltaiset piiatomeita.¹⁵

Kuten edellä todettiin zeoliitit, huokoiset orgaaniset polymeerirakenteet (POP), ja aktiivihiili-johdannaiset ovat esimerkkejä materiaaleista, jotka ovat ominaisuuksiltaan lähimpänä MOF:eja, niiden ollessa myös huokoisia, alhaisen tiheyden ja kohtuullisen suuren ominaispinta-alan omaavia materiaaleja, mutta niiden välillä on myös merkittäviä eroavaisuuksia. Yleisesti ottaen MOF:eilla on suurimmat huokostilavuudet ja ominaispinta-alat, mutta ne ovat termiseltä / kemialliselta stabiilisuudeltaan muita materiaaleja pääsääntöisesti heikompia. Tämä johtuu osittain MOF-yhdisteiden suuremmasta huokoisuudesta verrattuna zeoliitteihin ja kovalenttisten sidoksien suuremmasta vahvuudesta POP- ja aktiivihiilijohdannaisissa koordinaatiosidoksiin verrattuna. Jotkin zeoliitit ja MOF:it ovat hyvin hydrofiilisiä tai ne voivat kemiallisesti hajota hydrolysoitumisen seurauksena kosteissa olosuhteissa, kun taas POP:it sekä aktiivihiilijohdannaiset ovat usein luonteeltaan hydrofobisia. Materiaalien fobista luonnetta voidaan kuitenkin tapauskohtaisesti muuttaa synteesisuunnittelulla tai postsynteettisellä muokkauksella, varsinkin MOF:ien tapauksessa. CO_2 :n talteenottoon suunnitelluista materiaaleista MOF:it ovat vielä tällä hetkellä kalleimpia valmistaa, mutta niiden suureksi eduksi muihin materiaaleihin nähden voidaan lukea korkeat talteenottokapasiteetit, joita ei ole voitu muilla materiaaleilla saavuttaa. Huokosrakenteen lisänä MOF-yhdisteeseen on mahdollista muodostaa ns. aktiivisia metallikeskuksia, jotka voivat edistää

hiilidioksidin adsorptiota vuorovaikuttamalla sen kanssa itse tai ligandin/funktionaalisen ryhmän yhteisvaikutuksen kautta.^{16,17}

2.2 Rakenteiden syntetiikka

Parin vuosikymmenen aikana MOF:ien synteesimenetelmät ovat kehittyneet merkittävästi, niin perinteisten liuosfaasi reaktio-olosuhteiden kuin vaihtoehtoistenkin valmistusmenetelmien osalta. Solvotermisen synteesin sijasta yhdisteitä voidaan valmistaa sähkökemian, mikroaalto-avusteisen lämmityksen, mekanokemian tai sonikaation avulla. Synteesien olosuhteet voivat myös vaihdella huoneenlämmössä sekoitettavasta vesifaasista, orgaanisilla liuottimilla korkeassa lämpötilassa ja paineessa tehtäviin solvotermisiin reaktioihin. Menetelmäkehityksestä huolimatta uusien rakenteiden syntetiikka perustuu edelleen pääasiassa yritysten ja erehdysten kautta tehtävään tuotekartoitukseen. Synteesien suunnittelussa voidaan käyttää apuna tietoa metallien suosimista koordinaatioympäristöistä, mahdollisista topologioista, ligandien funktionaalisuuksista ja SBU-yksiköiden rakenteista.¹⁸ Uuden yhdisteen suunnittelussa voidaan hyödyntää myös retikulaarikemian periaatteita, jossa MOF-yhdisteen topologinen rakenne säilyy, mutta huokosrakenteen mittasuhteet muuttuvat muuttamalla ainoastaan ligandin mittasuhteita, mutta säilyttäen sen koordinoivien ryhmien keskinäisen orientaation. Tästä voidaan mainita esimerkkinä mm. retikulaariset sarjat, jossa tereftaalihapon sijasta käytetään happoja, joissa kasvatetaan *para*-asemassa olevien karboksyylihappojen välissä olevien fenyyliyhmiin määrää.¹³

Suunnittelusta huolimatta on huomioitava, että MOF-rakenteet muodostuvat itsejärjestymisen kautta, jolloin funktionaalisten ryhmien sijoittuminen ja rakenteen kanavien muodot määräytyvät kemiallisten vuorovaikutusten mukaan ja voivat kaikesta ennakoivasta suunnittelusta huolimatta muodostaa ennalta arvaamattomia rakennemuotoja tai tuoteseoksia. Myös synteesimenetelmän valinnalla tai reaktio-olosuhteiden varioinnilla voi olla suuria vaikutuksia valmistetun yhdisteen lopulliseen rakenteeseen, saantoon, kiteiden partikkelikokoon, reaktioaikaan ja skaalautuvuuteen.¹⁸ Synteesimenetelmiä sekä olosuhteita voivat rajoittaa myös käytettävissä olevien lähtöaineiden ominaisuudet, kuten keskinäinen reaktiivisuus ja liukoisuus reaktioluottimeen. Synteesiin valitut ligandit voivat toisaalta estää rakenteeltaan tavoitellun MOF:in muodostumisen, jos ne koordinoituvat metalleihin niiden aktiiviseksi ryhmäksi ajatellun ryhmän välityksellä tai ne ovat sitoutumiseltaan liian labiileja. Tästä esimerkkinä voidaan mainita hyvin paljon MOF-syntetiikassa käytetty tereftaalihappo (BDC) ja sen johdannaiset. Karboksyylihapon ohella metalleihin voi

koordinoitua tereftaalihappoon substituoitu ryhmä (esim. OH, NH₂, C=O), tai ks. ryhmä syrjäyttää karboksyylihapon toimien primäärisenä koordinoitujana. Tällöin tavoiteltu MOF-rakenne voi jäädä kokonaan muodostumatta. Yhdisteiden ominaisuuksia voidaan kuitenkin muokata myös primäärisynteesin jälkeen postsynteettisesti. Menetelmä on erityisen käyttökelpoinen silloin, kun MOF:in toiminnallisuuden kannalta tavoiteltu funktionaalinen ryhmä on liian reaktiivinen MOF:in synteesissä. Tällöin se voidaan liittää MOF-rakenteeseen postsynteettisesti kaksifaasireaktion avulla. Samalla menetelmällä funktionaalisia ryhmiä voidaan vaihtaa sekä MOF:in pinnalta, että sen huokosrakenteessa. Muutamissa tapauksissa myös noodimetallin osittainen tai täydellinen vaihtaminen on mahdollista.^{19,20}

Tavanomainen MOF-syntetiikka voidaan jakaa solvo- ja ei-solvotermisiin menetelmiin. Solvotermisillä synteeseillä tarkoitetaan suljetuissa astioissa, korkeassa paineessa ja liuottimen kiehumispisteen ylä-/alapuolella tapahtuvia synteeseireaktioita. Jos liuottimena käytetään vettä, puhutaan hydrotermisestä synteestistä. Ei-solvotermisiin synteeseihin sisältyvät liuottimen kiehumispisteen alapuolelle tai kiehumispisteeseen lämmitetyt (refluksointi) sekä huoneenlämmössä tehdyt reaktiot, jotka eivät ole autogeenisesti paineistuvia. Yksinkertaisimmissa synteeseissä lähtöaineet sekoitetaan keskenään ja muodostuva MOF-yhdiste saostuu. Huoneenlämmössä tehdyillä saostumisreaktioilla on usein etuna niiden lyhyet reaktioajat, vähäinen energiatarve sekä mahdollisuus jatkuvatoimiseen reaktioon. Toisaalta reaktioajat voivat myös tapauskohtaisesti pidentyä reaktion lämmitysenergian puuttumisen seurauksena ja huoneenlämpötilassa valmistetut MOF:it ovat tyypillisesti mikrokiteisiä jauheita. Yleisimmin MOF:ien perustutkimuksessa käytetään solvo-/hydrotermisiä menetelmiä, joilla on usein parempi mahdollisuus tuottaa rakenteiden kiderakennemäärityksen kannalta välttämättömiä yksittäiskiteitä, joiden avulla rakenne määritetään yksikideröntgendiffraktiomenetelmällä. Solvotermisten synteisien huonona puolena on kuitenkin menetelmän suurempi energiatarve, kohtuullisen pitkät reaktioajat (esim. 1-3 vuorokautta) ja epätaloudellisuus reaktioluosten konsentraatioiden ollessa matalia.^{18,21} Näistä syistä solvotermiset synteetit eivät ole välttämättä paras toteutustapa suurempien mittakaavojen synteeseille, jonka seurauksena ei-solvotermisiä ja vaihtoehtoisia synteesimenetelmiä on tutkittu viime vuosina intensiivisesti.²²⁻²⁴

2.2.1 Vaihtoehtoiset synteesismenetelmät

Mikroaaltoavusteinen synteesi on vakiintunut synteesismenetelmä orgaanisessa kemiassa, mutta sitä voidaan hyödyntää myös MOF:ien valmistuksessa. Se perustuu mikroaltoaaltoilun vuorovaikutukseen näytteen ionien, elektronien tai poolisten molekyylien sähköisten varausten kanssa. Kiinteissä näytteissä mikroaallot aiheuttavat sähkövirran synnyn, joka näytteen sähköiseen resistanssiin perustuen lämmittää näytettä. Nestemäisissä näytteissä lämmittävä sähkövirta muodostuu poolisten molekyylien tai ionien yrittäessä järjestyä sähkömagneettisen kentän mukaisesti. Järjestyessään molekyylit/ionit muuttavat orientaatioitaan ja törmäilevät toisiinsa, mikä johtaa nesteen lämpenemiseen. Säteilyn vuorovaikuttaessa suoraan näytteen kanssa, väliaineen kautta johtuvan lämmön sijaan, saadaan aikaan hyvin tasainen, nopea ja energiatehokas lämmitys. Reaktioajat ovat lähes poikkeuksetta lyhyempiä tavanomaisiin synteesismenetelmiin verrattuna ja synteeseihin tarkoitetuilla mikroaltoreaktoreilla, reaktioiden olosuhteita voidaan kontrolloida hyvin tarkasti.¹⁸ Schlesinger *et al.* tutkivat eri synteesismenetelmien merkitystä hyvin tunnetun HKUST-1 MOF:in valmistuksessa. Solvoterminen reaktio kuparinitraatin ja trimesiinihapon kanssa etanoli-vesi liuoksessa on ensimmäinen ja tunnetuin HKUST-1:n synteesisreitti. Schlesinger *et al.* saivat tällaisella 24 h reaktioajan synteesillä tuotettua puhdasta HKUST-1 94 % saannolla, mutta mikroaaltoavusteinen synteesi osoittautui merkittävästi paremmaksi. Samalla etanoli-vesi liuotinseoksella puhtaan HKUST-1:n muodostuminen tapahtui mikroaltouunissa 30 minuutin reaktiolla 96 % saannolla. Kun liuottimena käytettiin dimetyyliformamidia (DMF), reaktiossa muodostui morfologialtaan hieman erilaisia HKUST-1 kiteitä, mutta 10 minuuttia nopeammalla reaktioajalla ja vastaavalla saannolla.²³

Sähkökemiallisessa synteessissä metallisuolojen sijasta käytetään metalli-ioneja, jotka vapautuvat liuokseen liukenemisen avulla. Metallionit liuotetaan anodilta proottiseen liuottimeen, johon myös ligandi sekä elektrolyytti on liuotettu. Proottisen liuottimen käytöllä pyritään ehkäisemään katodin metallipinnoitus, jolloin metalli-ionit muodostavat mieluummin MOF-rakenteen ligandien kanssa. Sähkökemiallisella synteesillä on mahdollista välttää metallisuolojen haitallisten anionien käyttö, valmistaa MOF-yhdisteitä suoraan materiaalien pinnoitteiksi sekä ylläpitää jatkuvatoimista synteeseitä. Sähkökemiallista menetelmää on kuitenkin vasta vähän tutkittu ja siinä on havaittu myös ongelmia.^{18,24} Schlesinger *et al.* havaitsivat HKUST-1:n valmistusmenetelmien vertailussaan sähkökemiallisen synteessin tuottavan tuotetta lyhyellä reaktioajalla matalissa lämpötiloissa (40 °C). Huonona puolena oli kuitenkin, että elektrolyyttisuolat jäivät rakenteen sisälle ja MOF:n saanto, huokoisuus sekä ominaispinta-ala jäivät alhaisiksi muihin menetelmiin verrattuna.²³

MOF-yhdiste voidaan valmistaa myös mekaanisesti tuotetun energian avulla ns. mekaaniskemiallisella synteessillä. Tässä tekniikassa lähtöaineita jauhetaan erityisessä kuulamylyssä, mikä aiheuttaa lähtöaine komponenteissa ja niiden välillä kemiallisten sidosten katkeamisia sekä uudelleen sitoutumisia, minkä seurauksena uusi rakenne voi muodostua. Tekniikka on parhaimmillaan liuotinvapaa, mutta liuotinvusteiset synteetit ovat kuitenkin hieman yleisempiä ja tehokkaampia. Lisäämällä pieni määrä sopivaa inerttiä liuotinta jauheen joukkoon, saadaan komponenttien reaktiivisuus suuremmaksi ja samalla komponenttien liikkuvuus jauhettaessa paranee. Reaktioajat ovat yleensä lyhyitä (alle tunti) ja reaktioita voidaan tehdä huoneenlämmössä. Lisäksi tavanomaisista liuosfaaseissa tehtävistä synteeseistä poiketen, mekaaniskemiallisessa synteessissä voidaan käyttää huonon liukoisuuden omaavia yhdisteitä. Näistä esimerkkinä ovat metallioksidit, joiden käyttö on suotuisaa siltäkin kannalta, että niiden anionit muodostavat sivutuotteena vain vettä.^{18,24} Yhdessä ensimmäisistä mekaaniskemiallisessa MOF-synteessissä syntetisoitiin [Cu(INA₂)] MOF kupariasetaatin ja isonikotiinihapon välisellä reaktiolla. Lähtöaineita jauhettiin 10 minuutin ajan, ilman liuotinta, teräksisessä reaktorissa, jolloin haluttu lopputuote muodostui puhtaana kidefaasina. Tutkimuksessa havaittiin, että reaktiot käynnistyivät jo ensimmäisen minuutin aikana jauhamisen aloituksesta, ja samaa kidefaasia muodostui vielä kuuden tunnin reaktioajalla.¹⁸

Sonokemiallisissa synteeseissä reaktioiden energialähteenä käytetään suurenergistä ultraääntä. Toisin kuin mikroaltoaavusteisissa synteeseissä käytetty sähkömagneettinen mikroaltoaavusteily, ultraääni on mekaanista värähtelyliikettä taajuusalueella 20 kHz – 10 MHz. Kohdistamalla ultraääntä nesteeseen siihen muodostuu alueellisia paine-eroja. Kun paine alenee nesteen höyrynpainetta alhaisemmaksi, nesteeseen muodostuu kuplia. Nämä kuplat edelleen kasvavat nesteen höyrydiffuusion kautta ja lopulta hajoavat. Tämä kavitaatioksi kutsuttu ilmiö luovuttaa energiaa ja luo nesteeseen hetkellisiä korkean lämpötilan sekä paineen pisteitä. Tämän ilmiön avulla, sonokemiallisilla synteeseillä voidaan saavuttaa hyvin nopeita reaktioaikoja (alle tunti), energiatehokkaasti ja lievissä olosuhteissa. Lisäksi sonikaatio nopeuttaa reaktioita edistämällä lähtöaineiden liukenemistä reaktioluottimeen.^{18,24}

Monille MOF:eille on kehitetty hyvin tehokkaita synteesejä, myös laboratorioskaalaa suuremmissa mittakaavoissa.^{18,22} MOF-syntetiikkaa kehitettäessä on alettu kiinnittämään enemmän huomiota synteisien ekologisuuteen, vihreän kemian periaatteiden noudattamiseen ja synteisien skaalautuvuuteen teollisessa mittakaavassa. Toistaiseksi teollisuusmittakaavan MOF-syntetiikan esteinä ovat olleet synteisireseptien huono skaalautuvuus, suuret liuotin määrät, reaktioiden suuri energiatarve, ja sitä myötä taloudellisesti kannattamattomat korkeat tuotantokustannukset.

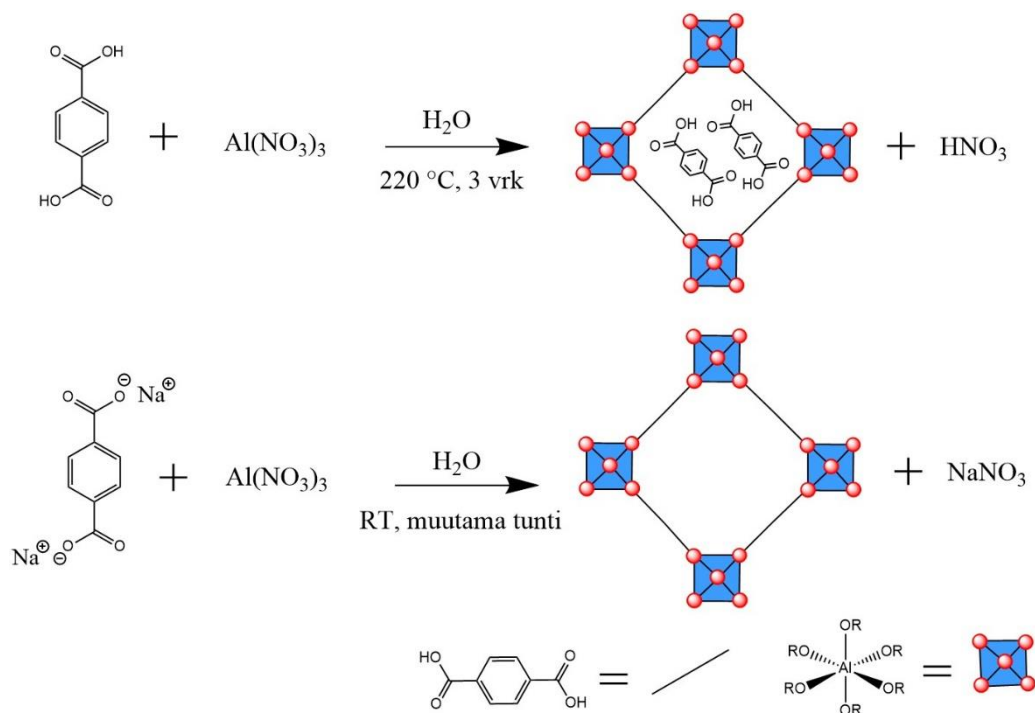
Osatekijöinä kustannuskertymässä ovat myös metallisuolojen ja ligandien hinta sekä saatavuus. Isorakenteisia MOF-topologioita voidaan valmistaa vaihtoehtoisesti myös eri metalleilla, mutta tällöin esimerkiksi muodostuvan rakenteen terminen ja kemiallinen kestävyys voivat muuttua merkittävästi. Reaktioaikojen pituus sekä tuotteiden prosessointi/postsynteettinen muokkaus voivat tehdä vaihtoehtoisista MOF-materiaaleista sovelluksen kannalta epäkäytännöllisiä.²²

Ekologiselta ja työturvallisuuden näkökannoilta MOF-yhdisteiden valmistuksessa täytyy ottaa huomioon yhdisteiden toksisuus, synteessin kustannustehokkuus ja ympäristövaikutukset. Metallisuolojen valinnalla voidaan vaikuttaa synteessin ekologisuuteen. Nitraatti- ja kloridisuolat ovat hyviä liukoisuuksiltaan, mutta nitraatit ovat usein toksisia ja hapettavia, kun taas kloridit ovat syövyttäviä. Hydroksidi-, oksidi- ja karbonaattisuolat ovat hyvin ekologistia vaihtoehtoja, sillä niiden anioneista muodostuu vain vettä tai hiilidioksidia, mutta niiden liukoisuudet ovat muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta erittäin huonoja. MOF-rakenteen osana olevat metallikationit voivat rakenteesta vapautuessaan olla myös ympäristölle haitallisia.²² Tapauskohtaisesti haitallisia siirtymämetalleja on voitu korvata vähemmän haitallisilla maa-alkalimetalleilla, kuten magnesiumilla tai kalsiumilla. Maa-alkalimetallien haittapuolena on niiden elektronirakenne, jonka seurauksena niiden koordinaatiokemia on siirtymämetalleja vähemmän ohjaava, sallien monimuotoisempien geometrinen sitoutumismallien muodostumisen. Koordinaatiogeometrian vaikeampi hallittavuus osaltaan hankaloittaa maa-alkalimetalleihinkin perustuvien MOF:ien suunnittelua sekä niiden systemaattista tutkimista. Maa-alkalimetallit myös suosivat vuorovaikutuksia happea sisältävien funktionaalisten ryhmien kanssa, vesi mukaan lukien. Veden vahva koordinoituminen ks. metalleihin voi estää ligandien koordinoitumista ja siten rajoittaa verkottuneen rakenteen muodostumista. Heikko koordinoitumiskyky tyypipohjaisiin funktionaalisiin ryhmiin taas rajoittaa synteeseissä käytettäviä ligandi vaihtoehtoja. Näistä haasteista huolimatta maa-alkalimetalleja sisältäviä MOF:ejä on raportoitu, joskin merkittävästi vähemmän kuin siirtymämetalleilla.²⁵

Ligandien kaupallinen saatavuus vaikuttaa suuresti MOF-yhdisteiden synteessin edullisuuteen. Mahdollisten ei kaupallisesti saatavilla olevien ligandien synteetit ovat osa MOF:ien valmistusprosessia ja niiden pitäisi myös puolestaan olla ekologistia sekä edullisia. Ligandien funktionalisoinnilla ja postsynteettisillä muokkauksilla voidaan saavuttaa uudenlaisia toiminnallisia rakenteita, mutta tämäkin edelleen lisää yhden askeleen valmistusprosessiin. Viime vuosina on tutkittu muun muassa jätemateriaaleista kierrätettävien tai luonnollisten ligandien käyttöä MOF-synteeseissä. Esimerkiksi syklodekstriiniä ja alkalimetalleja käyttämällä on valmistettu

tuotantokustannuksiltaan edullisia, ei-toksisia MOF-rakenteita. Syklodekstriinit ovat elintarviketeollisuudessakin käytettyjä oligosakkarideja, mikä tekee niistä edullisia ja helposti saatavia. Lisäksi γ -syklodekstriinistä ja Na/K-suoloista muodostettu CD-MOF-1 on periaatteessa niin turvallinen, että se voitaisiin luokitella kokonaan syötäväksi.²²

MOF-syntetiikassa voidaan myös käyttää neutraalien orgaanisten ligandien sijasta niiden suolamuotoja. Suolan muodostuksella ligandien liukoisuutta voidaan usein lisätä merkittävästi, joka puolestaan voi lyhentää reaktioaikoja ja lisätä muodostuneiden MOF:ien pysyvyyttä reaktion edetessä. Sánchez-Sánchez *et al.*²¹ tutkivat tällaista menetelmää tereftaalihapolla ja sen johdannaisilla. Tereftaalihapon liukoisuus veteen on huono, minkä takia lähes kaikki sillä tehdyt MOF-rakenteet on syntetisoitu DMF:ssä ja korkeissa lämpötiloissa. Hapon Na-suola, dinatrium tereftalaatti, kuitenkin liukenee veteen helposti huoneenlämmössä, minkä johdosta tutkijat päättelivät suolan muodostavan MOF-rakenteita metallisuolojen kanssa merkittävästi helpommin. Tutkimuksessa havaittiin MIL-53 MOF:ia valmistettaessa (kuva 4), että kyseinen MOF muodostui heti huoneenlämmössä saostamalla alumiininitraatin ja tereftaalihapon Na-suolan vesiliuoksien yhdistyessä. MOF ei kuitenkaan ollut saostuman päätuote reaktion alkuvaiheessa, vaan seassa oli epäpuhtautena myös protonoitua ligandia. Reaktion edetessä MOF:n muodostuminen muuttui suotuisammaksi ja lopulta 7 vuorokauden reaktion päätteeksi protonoitua ligandia ei havaittu enää yhtään seoksessa. Ligandisuolaan perustuvan menetelmän etuna myös nähtiin, että toisin kuin solvotermisen reaktion tapauksessa, lopputuotteen huokosrakenteeseen ei jäänyt protonoitua ligandia ja reaktion sivutuotteena muodostuu natriumsuola (NaNO_3) syövyttävän hapon (HNO_3) sijaan.²¹



Kuva 4: MIL-53 MOF-yhdisteen valmistus tavanomaisella solvotermisellä synteisillä (ylhäällä), ja huoneenlämmössä tehdyllä synteisillä (alhaalla), käyttämällä ligandin Na-suolaa. Mukailtu lähteestä ²¹.

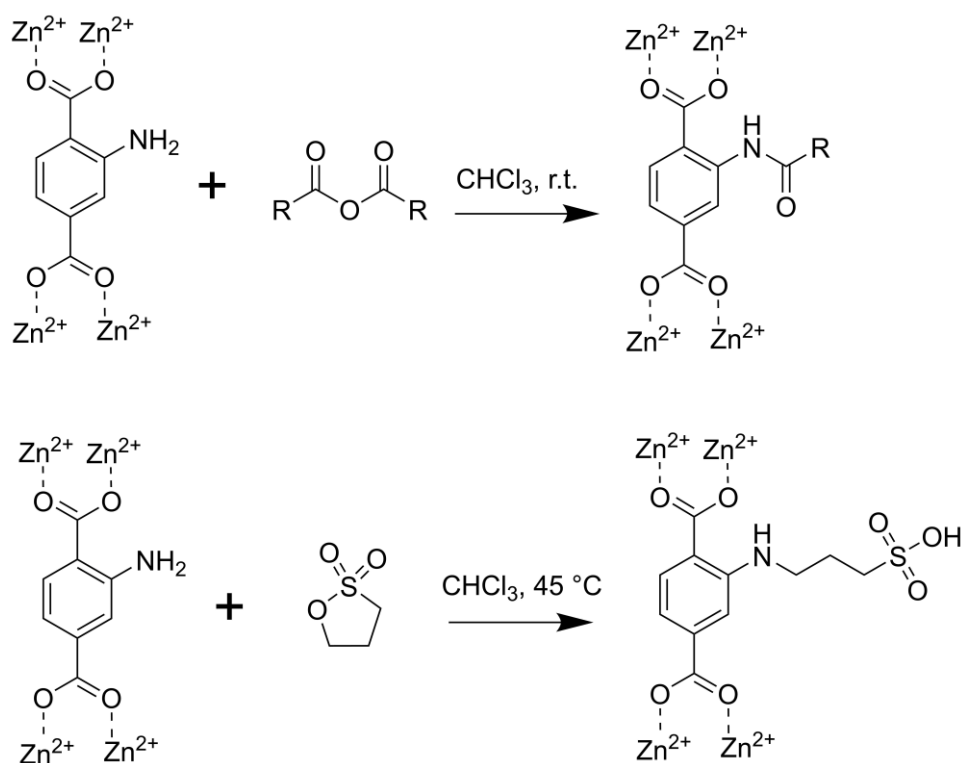
2.3 Funktionalisointi ja postsyntetiikka

Tunnettujen verkkorakenteiden funktionalisoimiseksi voidaan niiden modulaarisen rakenteensa ansiosta käyttää useita erilaisia lähestymistapoja. Yksi esimerkki strategioista on joko valita sitoutumistavaltaan analoginen, mutta kemialliselta koostumukseltaan erilainen ligandi, joka sisältää halutun funktionaalisen ryhmän tai esim. substituoida haluttu funktionaalinen ryhmä olemassa olevaan ligandiin. Tällöin MOF voi muodostua noudattaen vastaavan funktionalisoimattoman MOF-yhdisteen valmistustapaa ja saavuttaen vastaavan rakenteellisen topologian. Tästä esimerkkinä ovat lukuisat MOF-5:n analogirakenteet (IRMOF-rakenteet). Jos MOF-5:n synteisissä käytetään BDC-ligandin sijasta esimerkiksi 2,6-naftaleenidikarboksylaattia, 2-bromi-1,4-bentseenidikarboksylaattia tai 2,5-dipropoksi-1,4-bentseenidikarboksylaattia, saadaan valmistettua kolme saman topologian, mutta eri funktionaalisuuden ja huokoskoon omaavaa rakennetta. Lisäksi IRMOF-rakenteiden synteisolosuhteet ovat lähes samat kuin funktionalisoimattomalla MOF-5:llä.²⁶ Ligandin substituointi voi kuitenkin myös merkittävästi vaikuttaa ligandin fysikaaliskemiallisiin ominaisuuksiin, kuten sen reaktiivisuuteen tai sitoutumisgeometriaan, jolloin lähtötilanteen vertailukohtana olevaa rakennemuotoa ei välttämättä ole mahdollista valmistaa ilman, että

synteesiolosuhteita pitää merkittävästi muuttaa. Ligandeihin substituoidut funktionaaliset ryhmät voivat myös tuottaa ei-toivottuja sivureaktioita tai hajota/irrota MOF-synteesin aikana.^{19,26}

MOF-syntetiikassa yleisesti käytössä oleva solvotermiäinen reaktio on olosuhteiltaan usein tyypillisin rajoittava tekijä sille, minkälaisia funktionalisoituja orgaanisia ligandeja reaktiossa voidaan käyttää, useiden ligandien ollessa liian reaktiivisia tai termisesti pysymättömiä korkeassa lämpötilassa ja paineessa. MOF-rakenteessa olevia ligandeja voidaan kuitenkin usein postfunktionalisoida solvotermisiä olosuhteita miedommissa olosuhteissa jatkoreaktioilla jo aiemmin valmistettuun MOF-materiaaliin. Näin voidaan mahdollistaa solvotermisiin olosuhteisiin yhteensopimattomien funktionaalisten ryhmien liittäminen MOF-rakenteisiin. Orgaanisten ligandien ansiosta MOF:ien postsyntetiikassa voidaan hyödyntää monia orgaanisessa kemiassa käytettäviä reaktiomekanismeja. MOF:ien postsynteettiset menetelmät voidaan jakaa kovalenttisiä sidoksia muodostaviin, koordinaatiosidoksia muodostaviin, sekä suojaavien ryhmien poistamisreaktioihin. Kovalenttiset reaktiot ovat tekniikkana käytetyimpiä, niiden keskittyessä orgaanisten ligandien muokkaamiseen. Funktionealisia ryhmiä, jotka eivät osallistu verkkorakenteen muodostamiseen voidaan käyttää kemiallisena "kohteena" kovalenttisille reaktioille. Esimerkkinä tällaisista ryhmistä ovat amino-, bromi-, aldehydi- ja hydroksiryhmät. Mahdollisia modifiointireaktioita on lukuisia, kuten amiinien asyloinnit ja muuntaminen amideiksi sekä syklisten yhdisteiden renkaan avautumisreaktiot ja aldehydien pelkistämiset. Tapauskohtaisesti reaktioita voidaan tehdä myös useampia peräkkäin vaikuttamatta merkittävästi yhdisteen kiteisyyteen tai verkkorakenteen topologiaan.^{19,27}

2-aminotereftaalihappo on paljon käytetty ligandi MOF:ien synteesissä. Sinkin kanssa se muodostaa MOF-5:n analogirakenteen IRMOF-3:n, jota voidaan edelleen postsynteettisesti muokata kovalenttisesti ligandissa olevan aminoryhmän kautta. Kuvassa 5 on esitetty kaksi esimerkki reaktiota. Alkyyliaanihydrideillä amiiniryhmät voidaan muuttaa amideiksi, mutta reaktion konversioaste riippuu alkyyliketjun pituudesta. Liian pitkät ketjut ovat steerisesti estyneitä MOF:n kanaviin. IRMOF-3:lle on raportoitu myös analogirakenteita, jotka ovat perustuneet renkaanavaus reaktioihin. IRMOF-3:n ja 1,3-propaanisultonin välisessä reaktiossa syklinen sultoni avautuu amiinin nukleofiilisen hyökkäyksen vaikutuksesta, jolloin propaaniketjun päässä oleva vapaa sulfonihapporyhmä jää vapaaksi ryhmäksi MOF:in kanavarakenteessa. Tämän analogirakenteen valmistus ei vaikuttanut alkuperäisen MOF:n kiteisyyteen ja rakenne säilyi huokoisena, vaikkakin kanavien koko muuttui funktionalisoinnissa aiempaa pienemmäksi sulfonihapporyhmien viedessä osan kanaviston vapaasta tilasta.^{19,28}



Kuva 5: Esimerkkireaktioita IRMOF-3:n postsynteettisestä modifioinnista. Ylhäällä amiiniryhmän muuttaminen amidiksi, alhaalla syklisen 1,3-propaanisultoni renkaan avautumisreaktio. Mukailtu lähteestä.¹⁹

Ligandirakenteen ohella myös verkkorakenteen metallikoordinaatiota tai rakenteen SBU-yksikköä voidaan muokata postsynteettisesti. Yksinkertaisimmassa ja eniten hyödynnetyssä postsynteettisessä muokkauksessa osa noodimetalliin koordinoituneista ns. terminaalisisista liuotinmolekyyleistä voidaan joko vaihtaa kemiallisesti erilaiseen liuotinmolekyyliin tai vaihtoehtoisesti poistaa kokonaan. Liuotinvaihdon tai -poiston lisäksi myös suuremmat verkkorakenteen rakenteelliset muutokset ovat mahdollisia, jotta sen funktionaalisuutta saadaan lisättyä. Esimerkiksi HKUST-1-MOF:n "siipiras"-geometrian omaavassa SBU-yksikössä on kaksi Cu²⁺-atomeihin aksiaalisesti koordinoitunutta vettä. Nämä vesimolekyylit voidaan poistaa lämmityksellä/vakuumilla, jolloin kupariatomeihin muodostuu vapaita koordinaatiopaikkoja (engl. open metal site; OMS). Tällä tavoin aktivoituihin metallikeskuksiin voidaan liittää kovalenttisilla koordinaatiosidoksilla erilaisia sekundäärisiä apuligandeja, kuten pyridiiniä tai 4-(metyyliamino)-pyridiiniä. Huomionarvoista on se, että näitä kahta HKUST-1-MOF:n johdannaista ei ole pystytty valmistamaan suoraan tavanomaisilla solvotermisillä synteeseillä.^{19,27} Postsynteettiseksi menetelmäksi luetaan myös metallien transmetallaatio eli rakenteiden metalliatomien vaihtaminen kemiallisesti erilaisiin metalliatomeihin. Tästä esimerkkinä on Das *et al.*²⁰ tekemä tutkimus, jossa he valmistivat kiderakenteeltaan

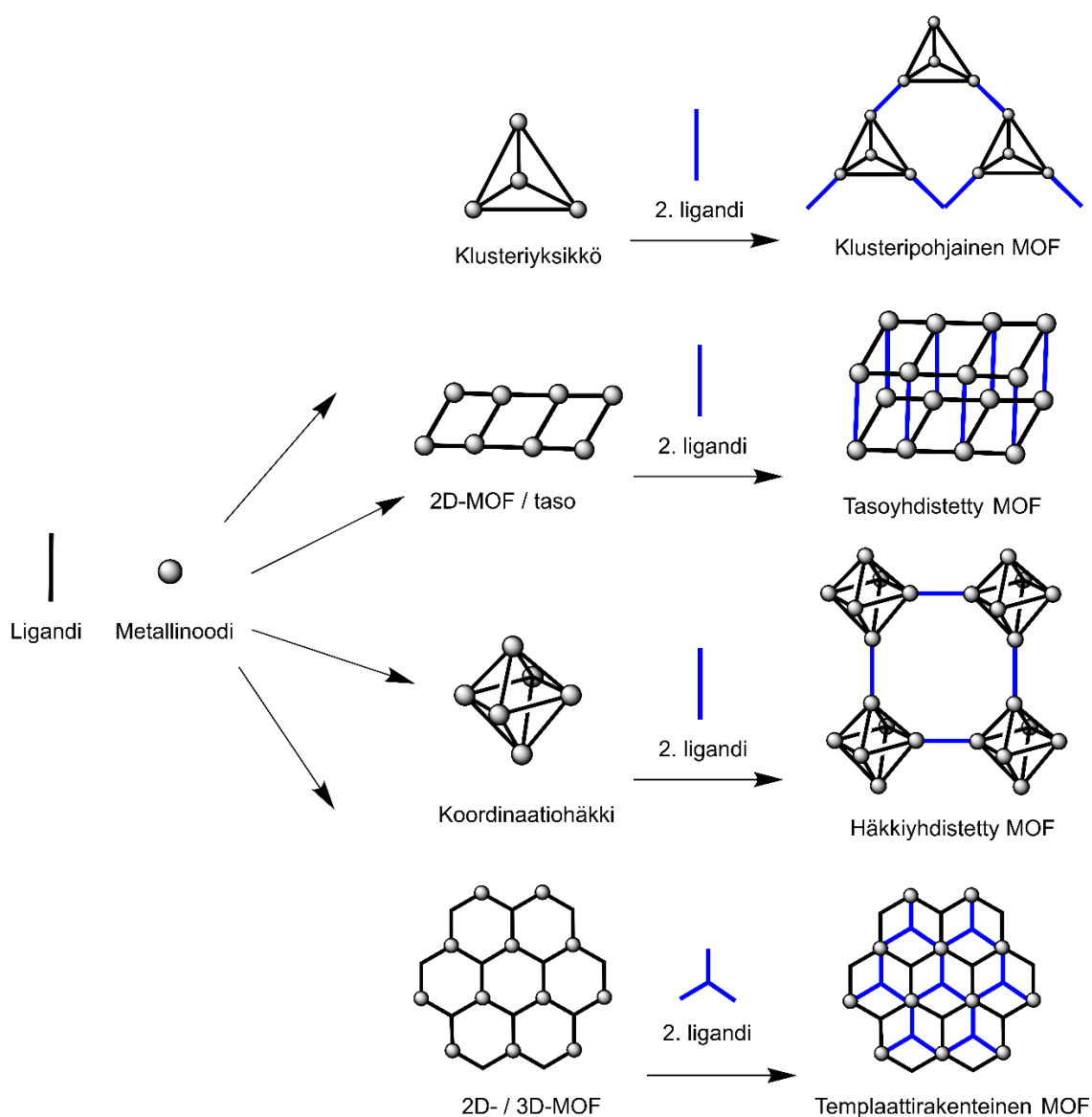
kuutiollisen, 3D-MOF:n käyttämällä kadmiumia (II) ja trikarboksyylihappo ligandia. Reaktiotuotetta pidettiin lyijynitraatin vesiliuoksessa viikon ajan, jolloin MOF:n jokaisen kadmiumatomin tilalle oli vaihtunut lyijyatomi, rakenteen säilyessä edelleen isorakenteisena kadmium-MOF analogiin verrattuna. Tutkimuksen perusteella kadmiumatomit voitiin korvata myös lantanoidiryhmään kuuluvilla metalleilla, dysprosiumilla(III) ja neodyymillä (III), mutta tällöin varauksien tasapainottamiseksi, rakenteen kanavistoon jää lisäksi nitraattianioneja.²⁰

MOF:eja voidaan myös muokata postsynteettisesti poistamalla rakenteesta, metalliin koordinoituneiden ryhmien lisäksi, myös ligandiin kovalenttisesti koordinoituneita tai sitoutuneita ryhmiä. Tätä menetelmää käyttäen MOF:ien ligandeihin voidaan liittää suojattuja funktionaalisia ryhmiä ennen MOF-synteesiä ja synteesin jälkeen suojaava ryhmä voidaan poistaa. Tällöin MOF:iin saadaan sisällytettyä termisesti labiileja funktionaalisia ryhmiä ja tavanomaista solvotermisen synteesin olosuhteita ei välttämättä tarvitse muokata, tai vaihtoehtoisia synteesimenetelmiä ei tarvitse käyttää. Menetelmällä voidaan usein vaikuttaa muodostuvan MOF:in topologiaan tai ominaisuuksiin.^{19,29} Deshpande *et al.*²⁹ osoittivat, että ligandin funktionaalista ryhmää suojaamalla, MOF-synteesissä voidaan estää verkkorakenteiden limittyminen toistensa sisälle. He valmistivat IRMOF-10:n johdannaisen, joka koostui sinkistä ja 2-amino-4,4'-bifenyylidikarboksyylihapposta. Yleisesti ottaen pitkänomaisia ligandeja käyttämällä MOF-rakenteiden limittymistä on vaikea kontrolloida. Deshpande *et al.* kuitenkin estivät sen täysin suojaamalla ligandin aminoryhmän kookkaalla tert-butyylidikarbamaattiryhmällä, jolloin kiderakenteeltaan kuutiolliset verkkorakenteet eivät mahtuneet limittymään keskenään, ja siten rakenteessa olevat kanavat jäivät suuremmiksi. Tämän jälkeen tert-butyylidikarbamaatti voitiin poistaa rakenteesta lämmittämällä sitä dimetyyliformamidissa, jolloin MOF-rakenne säilyi muutoin ennallaan, ja aminoryhmät suuntautuivat edelleen rakenteessa oleviin kanaviin.²⁹

2.4 Useiden ligandien MOF-rakenteet

MOF-rakenteen kokoamiseen voidaan käyttää myös useampaa kuin yhtä ligandia (engl. mixed-ligand MOF). Kahdella tai useammalla kemiallisesti erilaisella ligandilla MOF:iin voidaan saada monimuotoisempaa toiminnallisuutta. Muodostetussa rakenteessa ligandit eivät välttämättä toimi vain erikseen, vaan niillä voidaan havaita synergisiä yhteisvaikutuksia. Useamman ligandin käyttö voi esimerkiksi vaikuttaa niiden funktionaalisten ryhmien paikkoihin MOF-rakenteen kanavissa tai ligandit voivat täydentää toistensa ominaisuuksia. Kaksi eri ligandia voivat vaikkapa sitoa samaa

vieras molekyyliä vahvemmin, kuin mitä ne erikseen sitoisivat.^{24,30,31} Käytetyt ligandit voivat olla samankokoisia ja samanlaisia koordinoitumiseltaan eli isorakenteisia, mutta myös erikokoisia tai -muotoisia ligandeja voidaan käyttää. Rakenteet voivat koostua toisiinsa sekundäärisellä ligandilla yhdistetyistä tasoista, klustereista tai häkkimäisistä rakenteista. Sekundäärinen ligandi voidaan myös liittää rakenteeseen sille ennakolta "muokattuun" paikkaan. Kuvassa 6 on esitetty malleja näin muodostuvista rakenteista. Tällaisia rakenteita voidaan valmistaa myös pelkästään yhdellä ligandilla, mutta se jossain määrin rajoittaa niiden jatko muokattavuutta ja ne ovat ominaisuuksiltaan rajatumpia kuin kahden tai useamman ligandin sisältävät verkkorakenteet.^{24,31}



Kuva 6: Malleja erilaisten "mixed-ligand" MOF:ien muodostumisesta ja rakenteesta. Mukailtu lähteestä.³¹

Taso-yhdistettyjen rakenteiden huokoskokoja voidaan säädellä sekundäärisen, tasot yhdistävän ligandin kokoa muuttamalla. Tasoja yhdistävä ligandi voidaan myös vaihtaa ilman primäärisen tasorakenteen muuttumista tai hajoamista. Diskreetit metallikoordinaatiohäkkirakenteet ovat hyvin symmetrisiä, jolloin niistä koostuvat MOF-rakenteiden topologia on helpommin kontrolloitavissa. Useimmissa koordinaatiohäkeistä muodostuneissa MOF-rakenteissa kanavakoot jäävät pieniksi, mutta niitä voidaan suurentaa yhdistämällä häkit sopivankokoisella sekundäärisellä ligandilla. Näin muodostuvaan MOF:iin voidaan saada lisähuokoisuutta ja funktionaalisuutta. Lähtökohtaisesti voidaan olettaa, että metalliorganisista klusteriyksiköistä muodostettavan MOF:n etuna on sen osien valmis geometria ja koordinaatioympäristö. Kuten häkeistä koostuvien rakenteiden tapauksessa, esivalmisteltujen yksiköiden yhdistäminen sekundäärisillä ligandeilla, edesauttaa muodostuvan rakenteen topologista kontrollointia. Lisäksi muodostuvien rakenteiden huokoskokoja ja huokosten funktionaalisia ryhmiä voidaan säätää kumpaakin klusteria tai sekundääristä ligandia muokkaamalla. Sekundäärinen ligandi voidaan myös liittää valmiiseen rakenteeseen tai toisen ligandin tilalle templaatti-efektin avulla. Tällöin MOF-rakenteen kanavaan voidaan liittää kooltaan yhteensopiva ligandi, joka esimerkiksi jakaa kanavan tai pyrkii sitomaan vierasmolekyylejä. Verkkorakenteesta voidaan myös poistaa ligandi tai vaihtaa se toiseen yhteensopivaan ligandiin.³¹

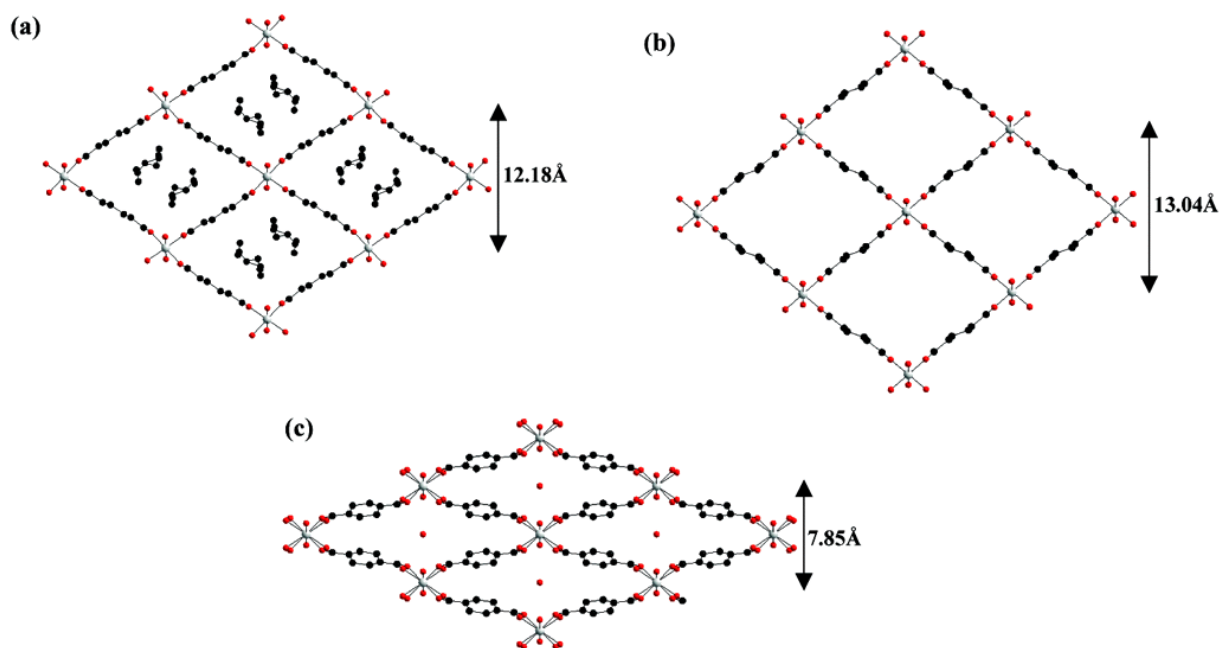
Liu *et al.*³⁰ valmistivat kaksi MOF-rakennetta, jotka perustuivat tasoyhdisteisiin rakenteisiin. Ensimmäisessä rakenteessa he käyttivät 3,5-bis(3,5-dikarboksyylifenyyli)-pyridiiniä primäärisenä ligandina, joka muodosti sinkin kanssa ”siipiras”-yksikön ja ne yhdistyivät ligandien kautta kaksikulotteiseksi tasoksi. Seuraavaksi viereiset tasorakenteet yhdistyivät sekundääriligandina toimivan 1*H*-tetratsolin koordinaatiosidoksien kautta sinkkinoodiin, luoden kolmiulotteisen verkkorakenteen. Toisessa vastaavanlaisessa verkkorakenteessa, sekundäärisenä ligandina käytettiin 5-amino-1*H*-tetratsolia. Tällöin sinkin kanssa muodostui vain tetraedrinen yksikkö kahden tetratsoli-ligandin ja kahden pyridiini-ligandin välillä. Tämä yksikkö kuitenkin muodosti samanlaisen kaksikulotteisen tason kuin ensimmäisen rakenteen tapauksessa, joka oli myös yhteydessä viereisiin tasoihin tetratsolin kautta. Molempien verkkorakenteiden kanavissa oli funktionaalisina ryhminä tetratsoli-typpeä ja toisessa rakenteessa myös amino-ryhmiä. Sekundääristen tetratsoli-ligandien käyttö monipuolisti siten MOF:ien rakenteita kaksikulotteisista kolmiulotteisiksi sekä paransi rakenteiden toiminnallisuutta.³⁰

2.5 Dynaamiset MOF-rakenteet

Kuten aiemmin mainittiin kolmannen, uusimman kehityssukupolven MOF:it omaavat dynaamisen, muuttuvan rakenteen. Näitä rakenteita kutsutaan myös joustaviksi tai ”hengittäviksi”. Dynaamisia mekanismeja on erityyppisiä, jotka yleensä aiheutuvat isäntä-vieras vuorovaikutuksista, mutta muutos voi tapahtua myös ilman vierasmolekyyliä jonkin muun ulkoisen ärsykkeen kautta. Mukautumis-mekanismissa rakenne laajenee tai kutistuu vierasmolekyylin adsorption myötä, rakenteen kanavakoosta ja vierasmolekyylistä riippuen. Tällöin rakenteen topologia säilyy samana, mutta sen alkeiskoppi ja avaruusryhmä muuttuvat. Rakenteen muutos on kuitenkin usein reversiibeli, jolloin vierasmolekyylin poistuminen rakenteesta aiheuttaa rakenteen palautumisen alkuperäiseen muotoonsa. Ligandin rotaatiomekanismissa jotkin rakenteiden ligandit voivat vierasmolekyylin vuorovaikutuksen myötä pyöriä niiden kiertoakselin mukaisesti tai sen ympäri ja siten muuttaa rakenteen huokoskokoa. Tällainen mekanismi voi toimia selektiivisenä ”porttina”, mikä päästää rakenteen huokosiin vain tietyn kokoisia molekyyliä. Verkoston siirtymismekanismia voi tapahtua toisistaan sitoutumattomilla rakenneosilla kuten limittyneiden 3D-rakenteiden tai pinoutuneiden 2D-tasojen tapauksessa. Nämä erilliset verkkorakenteen osat (esim. limittävät 2D-verkot) ovat vain heikoissa vuorovaikutuksissa keskenään, jolloin vierasmolekyylien ärsykkeen seurauksena ne voivat liikkua tai muuttaa keskinäistä järjestymistään.^{14,24}

MOF-rakenteista voidaan myös tehdä valoaktiivisia, liittämällä rakenteen ligandeihin valoon reagoivia funktionaalisia ryhmiä. Yksi tällainen ryhmä on atsobentseeni. Se reagoi tietyn aallonpituiseen valoon muuttamalla sen rakennetta *cis*- ja *trans*-isomeerien välillä. Tätä ominaisuutta voidaan käyttää, muuttamaan rakenteen huokoskokoa tai rakenteen selektiivisyyttä vierasmolekyyliä kohtaan. Atsobentseeniä on hyödynnetty useassakin MOF-rakenteessa, joissa se on ollut joko osana rakennetta tai itse vierasmolekyylinä rakenteessa. Kummassakin tapauksessa rakenteiden dynaamisuus perustuu verkkorakenteen supistumiseen ja laajenemiseen atsobentseenin isomerian mukaisesti. Toisin sanoen verkkorakenteen muutokset aiheutuvat atsobentseenin *cis*- ja *trans*-muodon välisen konversion seurauksena. Se laajeneeko vai supistuuko verkkorakenne, on kuitenkin riippuvainen osittain siitä, onko atsobentseeni osana verkkorakennetta vai onko se vierasmolekyylinä kanavistossa. Esimerkiksi atsobentseenin ollessa vierasmolekyylinä, MOF voi laajentua valo indusoidun *trans*-muodon seurauksena, kun taas atsobentseenin ollessa rakenteessa funktionaalisenä ryhmänä, *cis*-muoto voi tuottaa laajentuneen rakenteen. Tällaisten dynaamisten MOF-rakenteiden huokoskoko voi tällöin muuttua tyypillisesti 1-2 ångströmin verran ja siten mahdollistaa vierasmolekyylien vapautumisen tai sitoutumisen huokosrakenteeseen.¹⁴

Dynaaminen MOF-rakenne voi olla myös lämpöaktiivinen eli muuttaa rakennettaan (muuttamatta kemiallista koostumustaan) reversiibelisti lämpötilan funktiona. Tästä esimerkkinä voidaan mainita MIL-53 rakenteet, jotka koostuvat 1,4-bentseenidikarboksyylihappo johdannaisista ja oktaedrisistä metallinoodeista. Jäähdytettäessä MIL-53 rakenne $-148\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan, sen huokoskoko kutistuu merkittävästi. Noin $102\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa rakenne taas muuntuu suuremman huokoskoon omaavaan rakennemuotoon. Selityksenä tälle ominaisuudelle on esitetty, että kutistuneessa muodossa dispersiiviset vuorovaikutukset stabiloivat rakennetta ja suuremman huokoskoon rakenteen aiheuttaa korkeissa lämpötiloissa liikkuvien ligandien suuri entropia.¹⁴ MIL-53 rakenteissa on havaittu tapahtuvan myös dynaamisia rakennemuutoksia niiden adsorboidessa vettä. Kun MIL-53(Cr) rakenteen huokosista poistetaan ylimääräiset ligandi- ja liuotinmolekyylit $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa, sen huokoskoko muuttuu hieman suuremmaksi. Jäähdyessään huoneenlämpötilaan rakenne adsorboi vesimolekyylejä ja huokoskoko pienenee. Huokoskoko pienenee metallikeskukset ja ligandien sidosatomien tasokulman muutoksen (180 asteesta 139 asteeseen) seurauksena. Näin ollen dynaaminen rakennemuutos on metallin ja ligandien yhteistoiminnallinen ominaisuus. Kuvassa 7 on esitetty edellä mainitut kolme rakennemuotoa. Rakennemuutos veden adsorption kautta on varsin merkittävä, huokoskoon yhdensuuntaisen muutoksen ollessa $5,19\text{ }\text{\AA}$. Havaittu muutos on myös täysin reversiibeli eli palautuva.^{14,32}



Kuva 7: MIL-53 MOF:n eri rakennemuodot. a) Synteesistä saatu rakenne, jonka kanavissa on reagoimatonta ligandia ja liuotinta. b) Aktivoitu rakenne, josta liuotin ja ligandi ovat poistuneet. c) Huoneenlämpöön jäähdytetty aktivoitu rakenne, jonka kanaviin on adsorboitunut vettä. Muokattu lähteestä.³²

3 Hiilidioksidin talteenoton mekanismit ja tekniikat

Fossiilisten polttoaineiden käytön ja hiilidioksidipäästöjen rajoittamisen tärkeys on tunnistettu jo kolme vuosikymmentä sitten IPCC:n toimesta, mutta CO₂-päästöt maailmanlaajuisesti ovat edelleen voimakkaassa kasvussa. Toisaalta uusiutuvien, päästöttömien energianlähteiden teknologiat ovat kehittyneet paljon ja niiden käyttöönottoa on lisätty merkittävästi. Niillä tuotetulla energialla ei kuitenkaan vielä voida vastata nykypäivän valtavaan energiantarpeeseen niiden merkittävästi pienemmän kapasiteetin ja tuotannon jaksottaisuuden takia. Nykyisen energiantuotantoverkoston fossiilisten energianlähteiden korvaaminen uusiutuvalla energialla vaatii merkittäviä yhteiskunnallisia ja rakenteellisia muutoksia, ja sitä kautta suuria taloudellisia ponnistuksia pitkäaikaisesti. Yksi merkittävistä toimista tavoitteiden saavuttamiseksi on hiilidioksidin talteenotto nykyisistä päästölähteistä ja ilmakehästä, samalla kun fossiilisten polttoaineiden käyttöä pyritään korvaamaan uusiutuvilla energiamuodoilla. Toisaalta talteenottotekniikoilla ei myöskään yksinään saavuteta hiilineutraaliutta, vaan ne ovat tähän yhteiseen päämäärään avustavia ja täydentäviä menetelmiä muiden menetelmien kanssa, joista energiajärjestelmien uudistamisen ohella myös luontaisten hiilinielujen, kuten metsien, hyvinvoinnista sekä kasvatuksesta tulee huolehtia.^{3,4,6}

Hiilidioksidin talteenottoteknologiat voidaan jakaa kolmeen pääryhmään: ennen polttoaineiden polttoa tapahtuvaan talteenottoon, polton jälkeiseen talteenottoon ja suoraan ilmasta talteenottoon (DAC). Ennen polttoa tapahtuvasta talteenotosta esimerkkinä on hiilidioksidin talteenotto kivihiilen kaasutuksesta valmistetusta vetykaasuseoksesta, ennen kuin vety johdetaan poltettavaksi tai muutoin hyödynnettäväksi. Polton jälkeisessä talteenotossa hiilidioksidia poistetaan teollisten pistelähteiden, kuten sähkön-/lämmöntuotantolaitosten tai teräs-/sementtitehtaiden savukaasuista. DAC-teknologialla jo ilmakehään vapautunutta hiilidioksidia otetaan talteen suoraan ympäröivästä ilmasta.^{3,4,6} Tällä hetkellä käytössä olevat teknologiat ovat pääasiassa perustuneet vesipohjaisiin amiiniliuoksiin, joihin hiilidioksidi absorboituu kemiallisesti. Amiiniliuksilla on hyvä selektiivisyys hiilidioksidille, mutta niiden käytöllä on useita merkittäviä haittoja. CO₂-sorptiossa käytettävien vesi-amiiniliuksien amiinipitoisuus on vain n. 20–40 %, jonka seurauksena desorptiovaiheen energiatarve on erittäin suuri, koska siinä joudutaan lämmittämään suurta vesitilavuutta, jonka ominaislämpökapasiteetti on suuri. Tästä seuraa, että niiden regenerointiin ja hiilidioksidin vapauttamiseen kuluu jopa 30 % tyypillisen voimalaitoksen tuottamasta energiasta. Amiinipohjaiset sorptioliuokset ovat myös syövyttäviä ja melko labiileja, joten niiden absorptiokyky heikkenee niiden vähitellen kemiallisesti hajotessa regenerointisykliä myötä. Tämä heikentää liuosten työkapasiteettia (engl. working capacity) eli peräkkäisten regenerointisykliä jälkeistä

yhdenmukaista sorptiokapasiteetin arvoa.³³ Amiini sorptioliuoksilla havaittujen heikkouksien myötä, erilaisten kiinteiden (ad)sorbenttimateriaalien tutkimukset ovat lisääntyneet merkittävästi viimeisen vuosikymmenen aikana.^{4,6}

3.1 Fysisorptio

Hiilidioksidin talteenottomenetelmät voidaan jakaa käytettyjen teknologioiden lisäksi niiden hyödyntämien erilaisten sorptiomekanismien mukaisesti. Vaihtoehtoisina mekanismeina ovat fysisorptio ja kemisorptio sekä toisaalta myös laajemmat käsitteet absorptio ja adsorptio. Absorptiolla tarkoitetaan hiilidioksidin imeytymistä sorbentin sisään, kun taas adsorptiossa hiilidioksidi kertyy sorbentin pinnoille. Kuten edellisessä kappaleessa mainittiin amiinipohjaiset sorptioliuokset perustuvat absorptioon, mutta kiinteät sorbentit toimivat lähes yksinomaan adsorptiolla ja yleensä kemi-/fysisorption yhdistelmällä, tosin ne voivat suosia jompaakumpaa mekanismia.³³

Hiilidioksidin fysisorptio perustuu heikkoihin vuorovaikutuksiin sorbenttimateriaalin ja hiilidioksidimolekyylin välillä. Hiilidioksidilla on suuri quadrupolimomentti, jonka seurauksena se voi muodostaa dipoli-dipoli- sekä ioni-dipolisidoksia sorbentin poolisten/ionisten ryhmien kanssa. Tämä on merkittävä ominaisuus hiilidioksidin sorptioselektiivisyydelle, sillä ilmasta suurin osa on typpikaasua N_2 , jonka quadrupolimomentti on huomattavasti pienempi. Lisäksi van der Waals vuorovaikutukset voivat edesauttaa hiilidioksidin sorptiota sorbentin pintaan. Hiilidioksidin adsorptio on eksoterminen tapahtuma, joten sen seurauksena vapautuu lämpöä. Sorptiolämpömäärä voidaan laskea sorbenteille niiden talteenottokapasiteetin erojen perusteella eri lämpötiloissa. Fysisorptisilla sorbenteilla on alhaiset sorptiolämpömäärän arvot, mikä on edullista niiden regeneroinnin kannalta, sillä sorptiolämpömäärä myös vastaa endotermiseen desorptioon tarvittavaa lämpöenergian vähimmäismäärää. Materiaalien sorptiolämpömäärät siten indikoivat adsorbenttien ja adsorbaatin välisen vuorovaikutuksen voimakkuutta, ja jos se on lämpömäärältään pieni, niin sorbenttien regenerointiin tarvitaan vähemmän lämpöenergiaa. Toisaalta fysisorptiossa huonona puolena on heikkojen vuorovaikutusten aiheuttama sorptioselektiivisyyden puute. Tämän seurauksena hiilidioksidin merkittävimmän kilpailijan, veden adsorboituminen sorbenttiin voi merkittävästi alentaa sorbenttien talteenottokapasiteettia, veden pitoisuuden ollessa ilmassa useita kertaluokkia CO_2 :a suurempi. Veden adsorboitumista sorbenttiin voidaan vähentää lisäämällä sorbenttien hydrofobista luonnetta, tai lisäämällä huokosrakenteen kokoselektiivisyyttä. Fysisorptiossa hyödynnettäviä heikkoja vuorovaikutuksia voidaan vahvistaa käyttämällä mikrohuokoisia

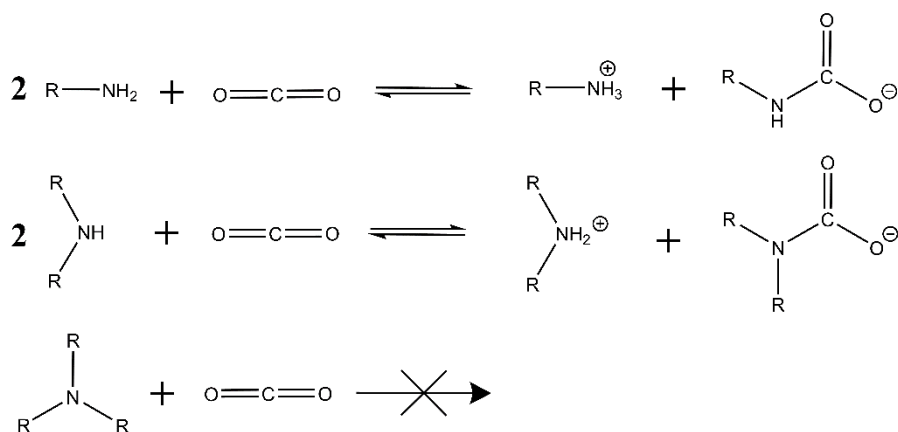
materiaaleja, joiden huokoskoko on alle 10 Å. Tällöin huokoskoko on optimaalinen n. 3,3 ångströmin kokoiselle hiilidioksidimolekyylille, jolloin vuorovaikutukset joka puolelta huokosta voivat vahvistaa sen sitoutumista. Materiaalit voivat olla myös kokoselektiivisiä, jolloin vain tietyt kokoiset molekyylit mahtuvat niiden huokosien sisälle. Lisäksi sorbenttien hydrofobisuutta voidaan lisätä käyttämällä hydrofobisia ligandeja yhdisteiden synteesissä tai substituomalla alifaattisen hiiliketjun sisältäviä yhdisteryhmiä olemassa oleviin rakenteisiin.^{15,34,35}

3.2 Kemisorptio

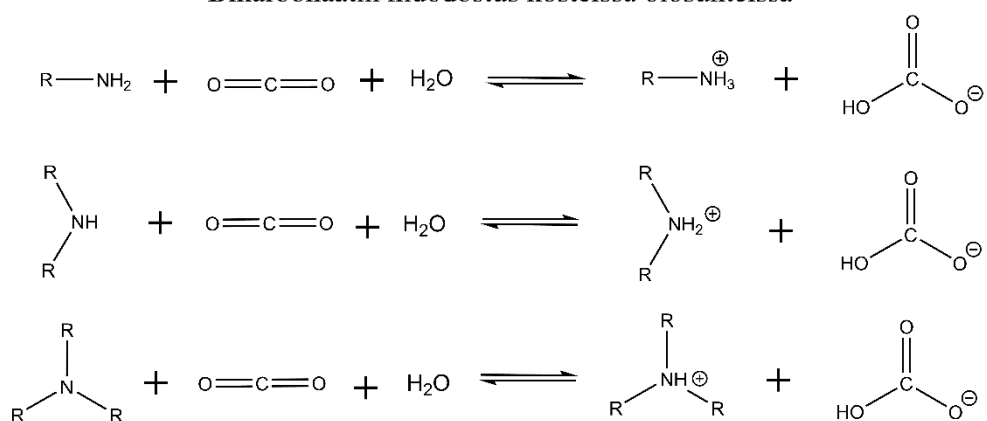
Hiilidioksidin kemisorptiossa hiilidioksidi sitoutuu vahvoilla kovalenttisillä sidoksilla tai ionisidoksilla sorbentin huokosrakenteessa oleviin funktionaalisiin ryhmiin. Sitoutuminen perustuu lähinnä hiilidioksidin hiilen elektrofiilisyyteen ja siihen kohdistuviin nukleofiilisiin vuorovaikutuksiin. Tällöin talteenottomateriaalin funktionaalisten ryhmien täytyisi olla nukleofiilisiä luonteeltaan, kuten kemisorptiossa yleisimmin käytetyt amiinit. Lisäksi koska hiilidioksidi on ominaisesti hapan molekyyli, niin emäksiset funktionaaliset ryhmät voivat tehostaa talteenottoa.^{33,35}

Kemisorptioon perustuvan talteenoton mekanismit vaihtelevat amiini-funktionalisoiduissa sorbenteissa amiinin substituoinnin ja veden läsnäolon mukaan. Primääriset ja sekundääriset amiinit voivat sitoa hiilidioksidia kuivissakin olosuhteissa. Silloin amiiniryhmät muodostavat N-C sidoksen nukleofiilisellä reaktiolla hiilidioksidin hiilen kanssa samalla muodostaen kahtaisionin. Tämän jälkeen toinen amiinimolekyyli deprotonoi kahtaisionin amiiniryhmän muodostaen anionisen karbamaatin ja ammoniumkationin/protonoidun amiinin. Tertiäärisillä amiineilla tämä mekanismi ei ole mahdollinen, sillä ne eivät pysty deprotonoimaan kahtaisionia. Toinen mekanismi mihin myös tertiääriset amiinit kykenevät tapahtuu hiilidioksidin emäskatalysoidulla hydrataatiolla. Veden läsnä ollessa, reaktiossa muodostuu samalla tavalla karbamaattia, mutta se muuttuu veden ansiosta bikarbonaattianioniksi, amiiniryhmän vastavuoroisesti protonoitua. Kuvasta 8 nähdään näiden reaktioiden yhtälöt ja kuten aiemmin todettiin, yhden karbamaatin muodostukseen tarvitaan kaksi amiinia. Bikarbonaatin muodostukseen tarvitaan vain yksi amiini, jolloin hiilidioksidin teoreettinen talteenottokapasiteetti on suurempi tällä mekanismilla.^{33,35}

Karbamaatin muodostus kuivissa olosuhteissa



Bikarbonaatin muodostus kosteissa olosuhteissa



Kuva 8: Hiilidioksidin kemisorptioon perustuvat reaktiot primääristen, sekundääristen ja tertiääristen amiinien kanssa. Mukailtu lähteestä ³³

Kemisorptiota hyödyntävässä talteenotossa etuna fysisorptioon verrattuna on sen fysisorptiota selvästi parempi selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan. Ilman pääkomponenteissa työssä, hapessa ja vedessä ei ole elektrofiilistä hiiltä, joka voisi reagoida amiinien kanssa. Parempi selektiivisyys mahdollistaa myös mesohuokoisten (huokoskoko 20–500 Å) materiaalien käytön, mikä osaltaan voi lisätä talteenottokapasiteettia. Kemisorptinen talteenotto mekanismi onkin käyttökelpoisempi suuremman huokoskoon omaavilla sorbenteilla, sillä sorptioon osallistuvat funktionaaliset ryhmät vievät enemmän tilaa huokosten sisältä. Suurempien huokoskokojen käytössä on myös etuna kaasujen vapaampi diffuusio rakenteiden läpi, mikä puolestaan voi nopeuttaa adsorptio-desorptiosyklejä. Lisäksi, toisin kuin fysisorptiossa, kemisorptiossa veden läsnäolo voi parantaa hiilidioksidin kemiallisten reaktioiden kinetiikkaa ja stoikiometriaa. Toisaalta kemisorption suurella selektiivisyydellä hiilidioksidia kohtaan on myös haittapuolensa. Liian vahva kemiallinen

sitoutuminen sorbentin ja hiilidioksidin välillä vaikeuttaa hiilidioksidin desorptiota ja materiaalin regeneroitavuutta reaktioiden ollessa endotermisiä. Vahvan kemiallisen sitoutumisen seurauksena materiaalin regenerointiin vaadittava lämpötila on usein korkeampi, jonka seurauksena sorbentin terminen kestävyys voi heiketä ja käytännön prosessien kannalta regeneroinnin energiatarve voi kasvaa liian suureksi.³³

3.3 Pistelähteistä talteenotto

Yksi suurimmista ihmisperäisistä hiilidioksidin päästölähteistä on fossiilisten polttoaineiden, kuten kivihiilen polttaminen sähköntuotantolaitoksissa. Globaalisti kivihiilen käyttö sähköntuotannossa on ollut jatkuvassa, tasaisessa kasvussa. Teollisuus on vastuussa epäsuorasti energiantuotannon päästöistä kuluttamalla suuria energiamääriä tuotantoprosesseissaan, mutta myös teolliset prosessit itsessään voivat olla päästöjä tuottavia. Sementin valmistus on yksi esimerkki merkittävästä päästöjä tuottavasta prosessista. Vaikka sementin valmistukseen tarvittavaan kalkkikiven sintraukseen käytettäisiin esimerkiksi biomassaa polttoaineena, niin hiilidioksidi päästöjä tulisi silti kalkkikiven hajoamisreaktiosta. Energiantuotantolaitoksien ja teollisuuden päästöt kattavatkin yli puolet ihmisperäisistä hiilidioksidipäästöistä.³ Näin ollen hiilidioksidin talteenotto tuotantolaitosten poistokaasuista on jo lähitulevaisuudessa välttämätön päästövähennyskohde. Teollisuuslaitosten savukaasut koostuvat suurimmilta osin typpikaasusta (n. 75 %) ja hiilidioksidin osuus on n. 15 %. Tällöin hiilidioksidin talteenottoon voidaan käyttää myös heikomman selektiivisyyden omaavia fysisorptioon perustuvia sorbentteja. Poistokaasuista talteenotto voi kuitenkin olla haastavaa kaasujen suuren virtausnopeuden, korkean lämpötilan (n. 100–150 °C), vesihöyryn n. 5 %:n osuuden ja epäpuhtauksien, kuten rikki- ja typpioksidien pienten määrien takia. Nämä olosuhteet voivat hajottaa talteenottomateriaaleja tai heikentää niiden CO₂/N₂ erottelukykyä, ja vesihöyry/oksidit voivat reagoida tai sitoutua materiaaleihin heikentäen niiden talteenottokykyä.^{6,35}

Alkanoliamiinit, kuten mono- (MEA) ja dietanoliamiini (DEA), ovat tunnetuimpia yhdisteitä, joita on käytetty suuressa mittakaavassa hiilidioksidin talteenotossa. Niitä on käytetty jo vuosikymmeniä maakaasun prosessoinnissa, ja nykyään niitä käytetään useissa hiilidioksidin talteenottoprosesseissa energiantuotantolaitoksissa sekä teollisuudessa ympäri maailmaa. Alkanoliamiineja hyödyntävät prosessit ovat vielä nykypäivänäkin kaikkein sovelletuimpia talteenottotekniikoita.³ Alkanoliamiini-vesiliuosten toiminnallisuus prosessissa perustuu hiilidioksidin kemialliseen absorptioon. Merkittävin ero kemialliseen adsorptioon on se, että toisin kuin adsorptiossa, jossa reaktiot tapahtuvat

vain materiaalin pinnoilla, niin alkanoliamiini-liuokset absorboivat hiilidioksidia liuoksen sisälle. Yhdisteitä käytetään yleensä n. 20–30 % vesiliuoksina, puhtaiden alkanoliamiinien ollessa liian syövyttäviä aineita metalleja kohtaan. Tämä rajoite heikentää niiden talteenottopotentiaalia, sillä suurempi vesipitoisuus kasvattaa systeemin kokonaislämpökapasiteettia ja sitä kautta regenerointiprosessiin tarvittavaa lämpöenergiaa. Lisäksi alkanoliamiinit hajoavat melko helposti korkeissa lämpötiloissa. Niiden selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan on kuitenkin erinomainen, johtuen niiden kemisorptisesta sitoutumismekanismista. Tämä on myös nähtävissä niiden sorptiolämpömäärän arvoista (30 % MEA:n arvo 75 kJ/mol), jotka sijoittuvat tyypilliselle kemisorptisen sitoutumisen alueelle n. 50–100 kJ/mol.³³ Kuitenkin niiden työkapasiteetti on vain n. 0,5–1,5 mmol/g luokkaa riippuen prosessissa käytetystä konsentraatiosta tai regenerointimenetelmästä.^{6,33} Siitä huolimatta, että alkanoliamiineilla tehtävää talteenottoa on hyödynnetty suuren mittakaavankin prosesseissa, on niiden käytössä monia ongelmia. Nämä haasteet on ratkaistava ennen kuin niitä voidaan ajatella sovellettavan globaalisti suorituskykyisenä ja taloudellisesti kannattavana CO₂-talteenottomenetelmänä.

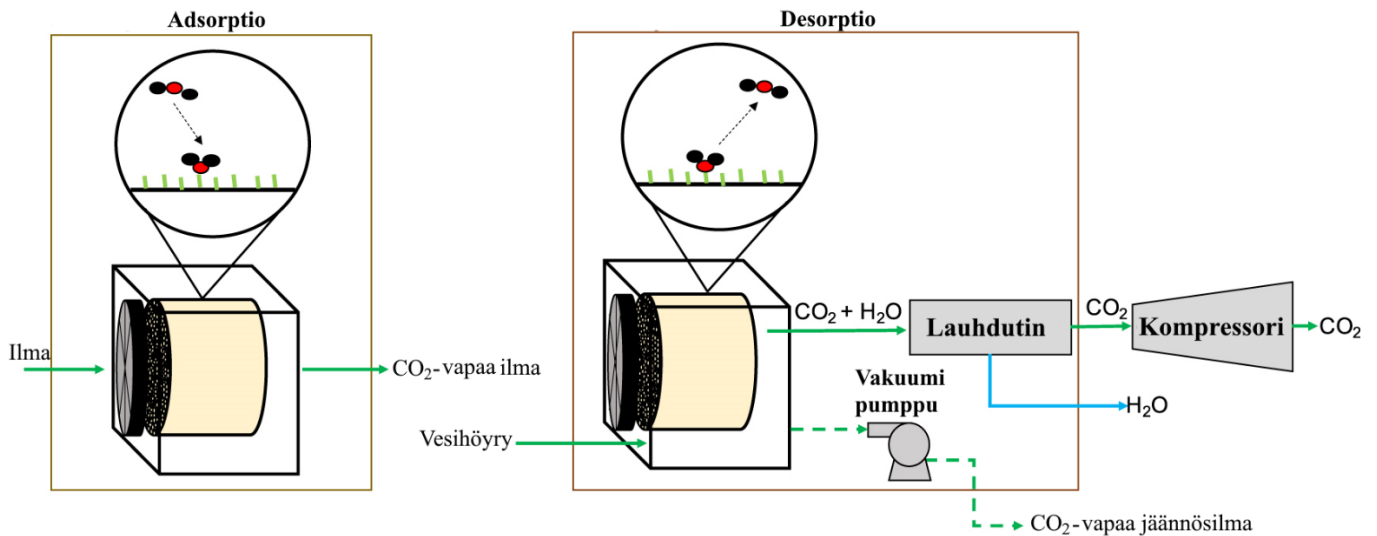
Alkanoliamiineihin perustuvissa talteenottotekniikoissa osoitettujen heikkouksien seurauksena, vaihtoehtoisten, kiinteiden sorbenttien soveltuvuutta hiilidioksidin talteenottoon on tutkittu DAC-olosuhteiden rinnalla, myös pistelähteissä vallitsevien CO₂-pitoisuuksien kannalta. Potentiaaliset sorbenttimateriaalit pistelähde talteenotossa ovat osin samoja kuin, joita on tutkittu myös DAC-olosuhteissa, kuten MOF:it, zeoliitit ja orgaaniset polymeerirakenteet. Talteenottomateriaalien lisäksi myös vaihtoehtoisia regenerointimenetelmiä on tutkittu, tavoitteena löytää ratkaisuja esim. regenerointiprosessin energiatarpeen vähentämiseksi. Sadiq *et al.*³⁶ esittivät tutkimuksessaan hyvin energiatehokkaan talteenottomenetelmän. He valmistivat komposiittimateriaalin käyttäen MOF-74-yhdistettä, magnesiumferriitti nanopartikkeleita ja hydrofobista poly-1-(trimetyylisilyyli)-1-propyyni (PTMSP) polymeeriä. MOF-74-yhdisteelle on raportoitu hyvä hiilidioksidin talteenottokapasiteetti (8,72 mmol/g), mutta sorbentin on todettu vähitellen hajoavan (kemiallisesti) veden läsnä ollessa. Tämän estämiseksi MOF yhdistettiin hydrofobisen PTMSP-matriisin kanssa. Edellä valmistettuun komposiittiin lisättiin myös magneettisia MgFe₂O₄-nanopartikkeleita. Yleisesti ottaen MOF:ien lämmönjohtavuus ei ole kovin hyvä, jonka seurauksena niiden hyötysuhde regenerointiprosessin energiatarpeen osalta on huono. Tämän vuoksi tutkimuksessa testattiin uudenlaista, magneettiseen induktioon perustuvaa regeneraatiomenetelmää. Magneettisten nanopartikkelien jakautuessa homogeenisesti komposiittimateriaaliin, materiaali pystyttiin regeneroimaan nopeasti, käyttäen vähäisempää energiamäärää. Materiaalin regenerointiin kuluvan energian määräksi saatiin 1,29

MJ/kg CO₂, mikä on noin kolme kertaa pienempi kuin esimerkiksi alkanoliamiini-vesiliuoksessa käytettävän MEA:n regenerointiin kuluvan energian määrä. Komposiittimateriaalin maksimitalteenottokapasiteetti aleni 5,35 mmol/g arvoon modifioimattoman MOF-74 arvosta, johtuen materiaaliin lisäyistä ei-huokoisista nanopartikkeleista. Alentuneesta maksimikapasiteetista huolimatta, materiaalin työkapasiteetti säilyi kuitenkin merkittävästi parempana kuin MEA:n kapasiteetti. Kosteissa olosuhteissa kapasiteetiksi saatiin noin 1,8 mmol/g ja kuivissa olosuhteissa 3,6 mmol/g. Vaikka talteenottokapasiteetti oli materiaalilla merkittävästi pienempi kosteissa olosuhteissa, niin PTMSP-polymerin todettiin suojaavan MOF-74 rakennetta niin, että se säilyi lähes muuttumattomana 20 regenerointisyklin jälkeen. Tulosten perusteella sorbentin hiilidioksidin tuottavuus arvoksi saatiin 3,13 kg_{CO2} h⁻¹ kg_{Ads}⁻¹ (tuotetun hiilidioksidin määrä yhdessä tunnissa kiloa adsorbenttimateriaalia kohden), kun modifioimattomalla MOF-74:llä se on lämpötilan muutokseen perustuvalla TSA-regenerointimenetelmällä 0,279 kg_{CO2} h⁻¹ kg_{Ads}⁻¹. Tutkijat totesivat menetelmän olevan erittäin potentiaalinen hiilidioksidin pistelähde talteenottoon ja samalla se voisi mahdollistaa MOF:ien laajamittaisemman hyödyntämisen.³⁶

3.4 Suoraan ilmasta talteenotto (DAC)

Kuten aiemmin todettiin, DAC-teknologioissa hiilidioksidi sidotaan suoraan ympäröivästä ilmasta ja mekanismina käytetään pääasiassa kemisorptiota. Fysisorptio ei sovellu DAC olosuhteisiin riittävän hyvin, sillä siinä hyödynnettävät heikot vuorovaikutukset eivät riitä sitomaan hiilidioksidia tarpeeksi selektiivisesti n. 416 ppm konsentraatioissa. Matala selektiivisyys aiheuttaa hiilidioksidin ohella veden adsorptiota sorbentteihin, mikä taas madaltaa hiilidioksidin talteenottokapasiteettia ja edistää sorbenttien kemiallista hajoamista. Muutamissa tutkimuksissa on kuitenkin esitetty, että suoraan ilmasta talteenotto olisi mahdollista myös fysisorptioon perustuvilla sorbenteilla.^{15,37} Suoraan ilmasta talteenottoa voidaan myös tehdä absorptioon pohjautuvilla vesipohjaisilla hydroksidiliuoksilla (Ca(OH)₂, NaOH, KOH), joiden etuna on niiden helppo saatavuus. Niiden hyödyntämisen ongelmana on kuitenkin regenerointiin tarvittavan energian valtava määrä ja liuosten suuri haihtuvuus. Adsorptioon perustuvaa ilmasta talteenottoa voidaan tehdä monilla siihen kehitetyillä kiinteillä sorbenttimateriaaleilla, kuten MOF:eilla, zeoliiteilla, alkalimetallikarbonaateilla ja amiini-funktionalisoiduilla substraateilla (esim. huokoiset pii- ja alumiinioksidipinnat). Kiinteiden sorbenttien etuina ovat mm. niiden vesipohjaisiin sorbentteihin nähden selkeästi alhaisempi regenerointienergian tarve sekä matalammat regenerointilämpötilat.^{4,38} Kuvassa 9 on esitetty esimerkki kiinteää sorbenttia hyödyntävästä DAC-prosessista ja sen laitteistosta. Adsorptiovaiheessa puhaltimet ajavat ilmaa laitteiston läpi, jolloin hiilidioksidi adsorboituu talteenottomateriaaliin. Kun

materiaali on saturoitunut, siirrytään desorptiovaiheeseen, jossa sorptiokammio suljetaan ympäröivältä ilmalta. Kammion jäännösilma poistetaan vakuumpumpulla ja samalla tuotettu vakuumi helpottaa sorbentin regenerointia. Tämän jälkeen kammioon johdetaan lämpöä esimerkiksi kuuman vesihöyryn (80–120 °C) avulla, joka vapauttaa hiilidioksidin sorbentista. Lopuksi vesihöyry erotetaan hiilidioksidista lauhduttamalla ja puhdas CO₂ kompressoitua tai jatkokäyttöä varten.³⁹



Kuva 9: Kaaviokuva kiinteää adsorbenttimateriaalia käyttävästä DAC-talteenotto laitteistosta.

Vihreät nuolet kuvaavat kaasuvirtoja ja siniset nuolet nestevirtoja. Vihreä katkoviiva kuvaa desorption alkuvaihetta, jossa jäännösilma poistetaan laitteistosta, jottei se päädy epäpuhtautena tuotetun hiilidioksidin joukkoon. Muokattu lähteestä.³⁹

Kiinteät amiini-funktionalisoidut substraattipinnat ovat tutkituimpia materiaaleja DAC-talteenottoon. Amiinit voidaan sisällyttää substraatin pintaan imeyttämällä niitä pintarakenteen huokosiin, sitomalla amiineja kovalenttisesti rakenteen pintoihin tai käyttämällä itse tukirakenteen valmistamiseen amiinipohjaisia lähtöaineita. Esimerkkejä tällaisista rakenteista ovat alumiini- ja piioksidit sekä orgaaniset polymeerirakenteet. Amiinien imeyttäminen materiaaleihin on hyvin yksinkertainen talteenottomateriaalin valmistustapa, sillä siinä ei tapahdu kemiallista reaktiota. Polyetyleni-imiiniä (PEI) ja tetraetyleenipentamiinia (TEPA) on käytetty tähän tarkoitukseen niiden lämmönkestävyyden ja rakenteiden sisältävien useampien aminoryhmien vuoksi. Mainittuja amiineja on imeytetty esim. huokosiin alumiini-/piioksidisubstraatteihin, jotka ovat osoittautuneet toimiviksi CO₂:n kemisorbenteiksi myös DAC-olosuhteissa (25 °C, 400 ppm CO₂-pitoisuus). Imeyttämällä

kaupalliseen piidioksidiin PEI- ja TEPA-yhdisteitä, on niiden hiilidioksidin talteenottokapasiteetiksi mitattu 2,36 ja 2,50 mmol/g. Näiden materiaalien kapasiteettien on kuitenkin todettu heikkenevän huomattavasti regenerointisykliä myötä, amiinien huuhtoutuessa pois materiaalien huokosista. Sitomalla amiineja kovalenttisesti tukirakenteisiin niiden regenerointikestävyyttä voidaan parantaa.⁴ Sayari *et.al.*⁴⁰ tutkivat huokoisen piidioksidisubstraatti PE-MCM-41:n amiini-funktionalisoidun rakenteen TRI-PE-MCM-41:n hiilidioksidin talteenottoa erilaisista kaasuseoksista. PE-MCM-41 amiini-funktionalisoitiin eräällä dietyylitriamino organosilaanilla, joka kovalenttisesti sitoutui PE-MCM-41-yhdisteeseen sen silyyliryhmien kautta, kun taas vapaat aminoryhmät jäivät rakenteen kanaviin. Amiini-funktionalisoidun rakenteen CO₂-talteenottokapasiteetiksi DAC-olosuhteissa määritettiin 0,90 mmol/g. Talteenottokapasiteetin todettiin kasvavan kosteissa olosuhteissa, kun mittaukset toistettiin 27 ja 64 %:n suhteellisissa kosteuksissa. Tällöin talteenottokapasiteetti kasvoi 1,19 ja 1,40 mmol/g arvoihin suhteellisen kosteuden kasvaessa. Lisäksi TRI-PE-MCM-41 yhdiste pystyttiin regeneroimaan melko alhaisissa 75–150 °C lämpötiloissa typpivirtauksen tai vakuumin avulla.⁴⁰

Toisin kuin hiilidioksidin talteenotto prosessit pistelähteistä, jotka voivat parhaimmillaan olla hiilineutraaleita, niin DAC-prosesseilla myös hiilinegatiivisuus on mahdollista. Tämä voidaan saavuttaa talteenoton jälkeisellä geologisella varastoinnilla tai mineralisoinnilla. Prosessin hiilinegatiivisuutta tavoitellessa täytyy kuitenkin ottaa huomioon koko prosessin suorat ja epäsuorat päästöt. Esimerkiksi sorbentin regenerointiin tarvittavan energian tuottaminen fossiilisia polttoaineita polttamalla heikentää talteenoton kannattavuutta siitä aiheutuvilla CO₂-päästöillä. Sorbenttimateriaalin valmistaminen, talteenottolaitosten rakentaminen (mukaan lukien maankäyttö) ja koko prosessin veden sekä energian käyttö voivat myös merkittävästi heikentää talteenoton ilmastohyötyä. Deutzin ja Bardowin tuoreessa tutkimuksessa³⁸ tarkasteltiin adsorptioon perustuvien DAC-prosessien koko elinkaaren hiilijalanjälkeä. Tutkimus perustui ensimmäisten toiminnassa olevien Climeworks-yhtiön DAC-laitosten hiilidioksidin talteenottoon, lämpötila- ja painemuutokseen perustuvalla adsorptio-/desorptioprosessilla (TVSA/TPSA). Kyseinen regenerointiprosessi vastasi toimintaperiaatteeltaan kuvassa 9 esitettyä prosessia. Adsorbenttimateriaaleina tutkimuksessa tarkasteltiin kolmea amiini-funktionalisoitua substraattimateriaalia, kahta karbonaattirakennetta ja yhtä anioninvaihtohartsia. Materiaaleista arvioitiin niiden 16 erilaista ympäristöllistä vaikutusta, kuten niiden valmistuksessa kuluva energia/resursseja, niiden myrkyllisyyttä ja niiden hiilijalanjälkeä. Mikään materiaaleista ei ollut ylivoimaisesti paras kaikilta ominaisuuksiltaan, vaan niillä oli hyviä ja huonoja puolia. Amiini-

funktionalisoitu piidioksidi oli ominaisuuksiltaan lähimpänä keskiarvoa. Muita materiaaleja verrattiin siihen ja sitä käytettiin prosessin hiilijalanjäljen sekä tuottoisuuden määrittämiseen. Tutkimuksen mukaan suurin osa DAC-prosessin hiilijalanjäljestä koostuu prosessiin kuluvan energian tuotannosta. Tällä hetkellä tuulivoimalla voitaisiin saavuttaa parhain talteenottotehokkuus, joka olisi 95–96 % riippuen siitä käytetäänkö lämmönlähteenä hukkalämpöä vai lämpöpumppua. DAC-laitosten rakentamisesta ja sorbenttimateriaalien valmistamisesta mahdollisesti aiheutuvat päästöt heikentävät prosessien talteenottotehokkuutta vain 3 %:lla (0,6 % ja 2,4 %). Tutkijoiden mukaan kyseinen DACS-prosessi voitaisiin skaalata talteen ottamaan ja varastoimaan 1 % globaaleista hiilidioksidipäästöistä vuosittain (0,368 GtCO₂/vuosi), nykyisillä talteenottomateriaaleilla ja energian tuotantomenetelmillä. Näin ollen DAC-prosessien laajamittainen skaalaus voisi olla tehokas ilmastonmuutoksen hillitsemismenetelmä jo tänä päivänä, vaikkakin sen ilmastovaikutukset ovat hyvin riippuvaisia siinä käytetystä energiasta.³⁸

4 Talteenotto MOF-yhdisteillä DAC-olosuhteissa

MOF-yhdisteiden hiilidioksidin talteenotto ominaisuuksista on tiedetty jo pari vuosikymmentä, mutta viime vuosina yhdisteiden tuotekehitys, varsinkin hiilidioksidin suoraan ilmasta talteenottoa varten, on kiihtynyt. MOF-yhdisteiden etuna, esimerkiksi zeoliitteihin tai piioksidisubstraatteihin verrattuna, on niiden monipuolisemmat ja helpommin muokattavat rakenteet. MOF-yhdisteitä voidaan esimerkiksi amiini-funktionalisoida samoin kuten piioksidisubstraatteja, mikä on yksi yleisin tapa DAC-talteenottoon soveltuvien sorbenttien kehittämisessä. Tämän lisäksi metallien vapaita koordinaatiopaikkoja voidaan hyödyntää hiilidioksidin sitomiseen tai rakenteiden funktionalisointiin, MOF-rakenteisiin voidaan sisällyttää useita eri ligandeja, ja eri ominaisuuksia omaavia analogirakenteita voidaan valmistaa sekä metallinoodeja että ligandeja vaihtamalla. Toisaalta MOF-rakenteiden monipuolisuus ei tee niistä yliverkaisia muihin CO₂-sorbentteihin nähden, mutta se merkittävästi helpottaa niiden systemaattista muokkaamista edelleen kehittyviä DAC-prosesseja varten.^{2,4,34}

4.1 Talteenottoon vaikuttavat tekijät

DAC-prosessissa ja yleensäkin hiilidioksidin talteenotossa suurimpana ongelmana on niiden aiheuttamat kokonaiskustannukset. Sekä DAC-prosessissa että pistelähteistä talteenotossa on vielä parannettavaa sorbenttien tuotantokustannuksien ja prosessien energiatarpeiden suhteen. Kummassakin menetelmässä talteenottomateriaalit ovat kuitenkin keskeinen tekijä prosessien

kannattavuuden kannalta. Prosessien tehokkuuden maksimoimisen kannalta materiaaleilta (kuten MOF:eilta) vaaditaan tiettyjä ominaisuuksia, jotka ovat melko samanlaisia DAC:ssa tai pistelähteistä talteenotossa hyödyntämiseen. Jotta materiaali päihittäisi nykyiset alkanoliamiinit pistelähteistä talteenotossa, niin sen työkapasiteetti tulisi olla yli 2 mmol/g. On kuitenkin otettava huomioon, että DAC-talteenotossa, hiilidioksidin pitoisuus on merkittävästi savukaasupitoisuuksia pienempi, jolloin myös sorbenttien kapasiteetit tehokkaankin sorbentin osalta jäävät usein pistelähteissä käytettävää sorbenttia matalammaksi. Sorbentin työkapasiteetin ohella tärkeä parametri on itse sorptioprosessin energiatase, joka kertoo adsorptio-desorptio syklin kokonaisenergiatarpeesta ja sitä kautta myös hiilidioksidimolekyylien sitoutumistavasta ja sen kemiallisen tai fysikaalisen sitoutumisen vahvuudesta sorbenttiin. On esitetty, että kiinteän huokoisen sorbenttimateriaalin optimaalisen desorptiolämpömäärän tulisi olla n. 30–60 kJ/mol välillä, jotta regenerointiprosessi ei olisi energiatarpeeltaan taloudellisesti ajateltuna liian korkea. Vertailukohtana kohtuullisen suuresta energiatarpeesta voidaan pitää esim. MEA-vesiliuosta, jonka desorptioentalpia on n. 75 kJ/mol.^{33,34}

DAC-talteenotossa materiaalin selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan on hyvin tärkeää, johtuen hiilidioksidin n. 416 ppm pitoisuudesta ilmassa. Näin ollen suurten CO₂-määrien talteen ottamiseen ilmaa täytyy prosessoida valtavia määriä. Tällöin sorbentin selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan tulisi olla mahdollisimman korkea, käytännössä selektiivisyysluvultaan 100–1000-kertainen muihin vierasmolekyyliin verrattuna. MOF-materiaaleihin perustuvien sorbenttien osalta lisäongelmia voi aiheuttaa ilmassa aina läsnä oleva vesihöyry.^{4,33} Kuten aiemmin jo todettiin, fysisorptiolla toimivien materiaalien ja MOF:ien on todettu talteen ottavan hiilidioksidia savukaasujen ohella myös suoraan ilmasta, mutta samalla molemmissa tapauksissa ne voivat adsorboida merkittäviä määriä vettä hiilidioksidin ohella.³⁷ Tämän selektiivisyyden puutteen takia, kemisorptiolla toimivat MOF:it ovat nopeasti osoittautuneet käyttökelpoisemmaksi vaihtoehdoksi, siitä huolimatta, että kemisorptiossa hiilidioksidin desorptio sorbentista vaatii enemmän energiaa. Kemisorptiolla toimivien MOF:ien on myös todettu säilyttävän talteenottokapasiteettinsa paremmin veden läsnä ollessa, mikä tulisi aina huomioida uusien talteenotto materiaalien tutkimuksissa, kuten myös itse rakenteen säilyvyys kosteissa olosuhteissa. Materiaalilla tulisi olla myös nopea sorptiokinetiikka ja siten talteenottosyklien tulisi kestää ideaalisti vain muutamia minuutteja. DAC-olosuhteissa tämä voi olla hieman liian optimaalinen arvio, hiilidioksidin minimaalisen pitoisuuden takia, mutta MOF-yhdisteiden huokoisuus ja suuri ominaispinta-ala usein mahdollistavat nopean CO₂:n adsorption.^{4,33,37}

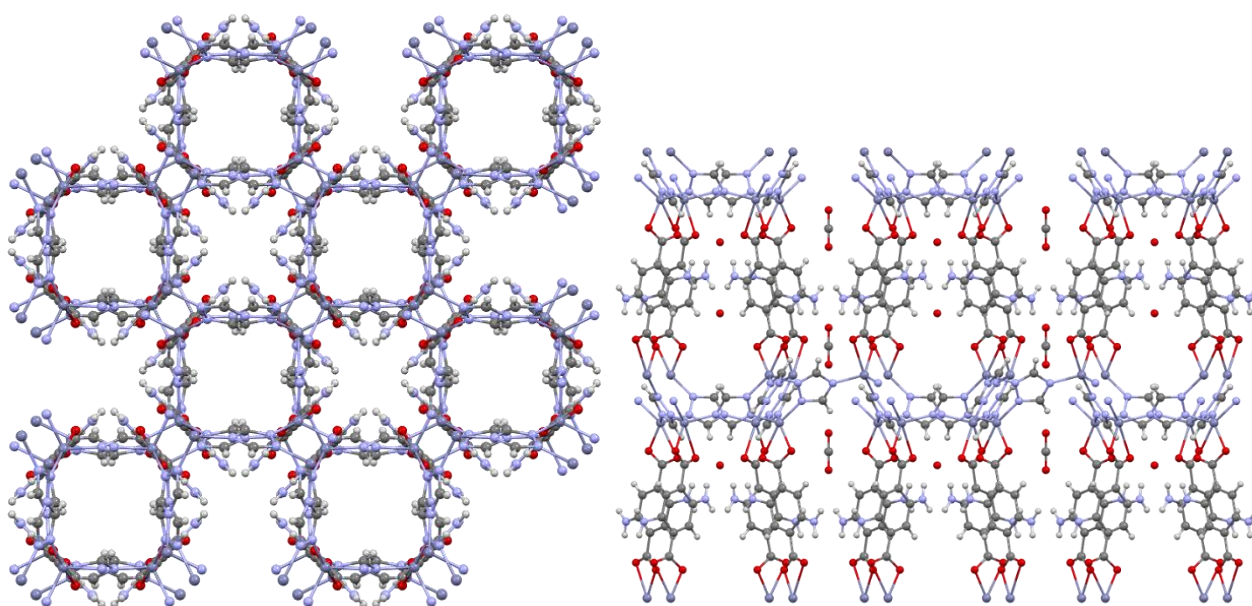
Talteenottomateriaalilta vaaditaan lisäksi talteenottokapasiteetin säilymistä, mikä optimaalisen sorbentin tapauksessa tarkoittaisi 90 % kapasiteetin säilymistä 1000 regenerointisyklin jälkeen. Tämä ominaisuus on vaikea saavuttaa myös kemisorptioon perustuvilla MOF-yhdisteillä. Niiden ongelmana veden saturaaion sijaan, voi olla hiilidioksidin saturatio. Kemisorption vahvat sidokset voivat estää hiilidioksidin täydellistä desorptiota, jolloin regeneraatio- ja syklisen myötä pieni määrä hiilidioksidia jää kertautuen sitoutuneeksi yhdisteeseen ja siten työkapasiteetti laskee. Kemisorptiolla toimivilla yhdisteillä on myös tyypillisesti korkeammat regenerointilämpötilat (esim. 150 °C MMEN-Mg₂(dobpdc)-yhdisteellä)⁴, verrattuna fysisorptioon perustuviin yhdisteisiin (esim. 50 °C SIFSIX-3-Cu-yhdisteellä)¹⁵, mikä voi aiheuttaa niiden osittaista hajoamista varsinkin lukuisten syklien jälkeen. Talteenottokapasiteetti ja materiaalikestävyys ovat myös suoraan verrannollisia talteenoton hintaan, joka on yksi tärkeimmistä parametreista määrittämään koko DAC-prosessin soveltuvuutta laajamittaiseen käyttöön. Sorbentin osalta kokonaiskustannuksiin vaikuttavat myös itse materiaalin valmistuskustannukset ja lähtöaineiden saatavuudet. MOF:ien haittapuolena ovat niissä käytetyt metallit, jotka voivat tapauskohtaisesti olla markkinahinnaltaan kalliita, ympäristönäkökulmasta liian haitallisia, ja tai niitä voi olla vain rajallisesti saatavilla. Toisaalta MOF-yhdisteitä on valmistettu myös maankuoressa runsaasti esiintyvistä metallilajeista, kuten natriumista ja magnesiumista.^{6,33}

4.2 MOF-yhdisteiden tehokkuus talteenotossa

Suoraan ilmasta talteenotto MOF-yhdisteillä ei ole vielä kovin kehittynyt tutkimusala, mutta useista viime vuosina tehdyistä tutkimuksista on saatu lupaavia tuloksia.^{2,4,15} MOF:ien tehokkuus hiilidioksidin suoraan ilmasta talteenotossa perustuu lähinnä niiden kolmiulotteisiin mikro- (<20 Å) tai mesokokoiisiin (20–500 Å) huokosrakenteisiin. Rakenteissa voidaan käyttää hyväksi hiilidioksidin sitomista täydentäviä ominaisuuksia, kuten metallien vapaiden koordinaatiopaikkojen affiniteettia hiilidioksidia kohtaan ja kanavien hydrofobisuutta vähentämään veden sitoutumista.^{2,34} Rakenteiden funktionalisointi ja huokoskokojen optimoinnit ovat kuitenkin osoittautuneet tehokkaimmiksi ratkaisuuksi. Esimerkkinä tällaisesta ovat Mg-MOF-74 ja sen laajemman huokoskoon omaava analogirakenne Mg₂(dobpdc). Näiden fysisorptiolla toimivien yhdisteiden talteenottokapasiteetit ovat melko alhaisia kosteissa DAC-olosuhteissa (n. 0,14 mmol/g), sillä niiden on todettu tehokkaasti adsorboivan vettä hiilidioksidin sijaan sekä hajoavan hydrolyysin seurauksena. Niiden rakenteet kuitenkin mahdollistavat niiden postsynteettisen modifioinnin etyleenidiamiinilla (EN) ja *N,N*-dimetyylietyleenidiamiinilla (MMEN). Etyleenidiamiinilla funktionalisoiduilla rakenteilla talteenottokapasiteetti DAC-olosuhteissa kasvaa Mg-MOF-74:n tapauksessa 1,51 mmol/g ja

Mg₂(dobpdc):n tapauksessa 2,83 mmol/g. Samalla rakenteiden regenerointisykli- ja vedenkestävyyden on todettu parantuvan merkittävästi.^{4,37}

MOF-yhdisteiden huokoskokoja ja ominaisuuksia voidaan myös optimoida käyttämällä rakenteiden muodostamiseen useita ligandeja, kuten Yao *et al.*⁴¹ tutkimuksesta selviää. He tutkivat neljän isoretikulaarisen MOF:n hiilidioksidin talteenotto- ja sitoutuskykyjä kolmessa eri CO₂-atmosfäärissä (puhdas CO₂, 15:85 CO₂/N₂ seos ja 400 ppm CO₂). Tutkimuksen MOF-rakenne koostui sinkkinooideista ja 1,2,4-triatsoli ligandeista, jotka muodostivat aaltomaisia 2D-tasojia. Tasot olivat yhteydessä toisiinsa tereftalaattijohdannaisen kautta, muodostaen 3D-rakenteen. Neljä isoretikulaarista rakennetta muodostui eri funktionaalisilla ryhmillä (-H, -OH, -Br, -NH₂) substituotujen tereftalaattien kautta. Näistä neljästä rakenteesta amino-substituoitu rakenne (FJU-40-NH₂) oli mielenkiintoisin. Toisin kuin kolme muuta rakennetta, amino-substituoitu MOF säilytti kiteisyytensä ja rakenteensa 120 °C aktivoinnin sekä 24 tunnin vedessä liotuksen jälkeen. Tutkijat totesivat tämän kestävyuden johtuvan intramolekulaarisista vetysidoksista amino-substituoidussa rakenteessa. Tereftalaatin aminoryhmästä oli vetysidos sen karboksylaattiryhmään, joka lyhensi ja vahvisti sinkin ja karboksylaatin välistä koordinaatiosidosta. Rakenne myös sisälsi kahdenlaisia kanavia riippuen aminoryhmien suuntautumisesta (Kuva 10). Rakenteen hiilidioksidin talteenottokapasiteetiksi määritettiin 1,28 mmol/g, joka oli esimerkiksi yli kaksinkertainen HKUST-1-yhdisteeseen verrattuna. Tutkijat myös selvittivät yksikideröntgendiffraktometrillä hiilidioksidin sitoutumista rakenteeseen. Yllättävää oli se, että ilmalle altistetussa rakenteessa amino-ryhmät sitoivat vain vettä ja hiilidioksidin sitoutuminen tapahtui pääasiassa triatsolien C-H vetysidoksien kautta. Lisäksi hiilidioksidi ja vesi sitoutuivat rakenteen eri huokosiin, niiden hydrofiilisuuden/-fobisuuden mukaisesti, kuten kuvassa 10 on esitetty.⁴¹



Kuva 10: Vasen: Amino-substituoidun MOF-yhdisteen FJU-40-NH₂ (CSD-tunniste BEKRUH) pakkautuminen *c*-akselin suuntaisesti. Oikea: Ilmalle altistetun FJU-40-NH₂-yhdisteen (CSD-tunniste BELDII) pakkautuminen *b*-akselin suuntaisesti. Rakenteen vesimolekyylit ovat epäjärjestyneitä ja siten niiden vetyatomeita ei ole esitetty.⁴¹

Kuten luvussa 4.1 kerrottiin, fysisorptiolla toimivien MOF:ien selektiivisyys DAC-olosuhteissa on usein liian alhainen riittävän korkean kapasiteetin saavuttamiseksi. Oikeanlaisella rakennesuunnittelulla fysisorptinen talteenotto on kuitenkin mahdollista ja jopa suotuisaa, kuten Shekhah *et.al*¹⁵ tutkimuksesta selviää. He tutkivat luvussa 2.1 läpikäydyn ja kuvassa 3 esitetyn SIFSIX-3-Cu MOF-yhdisteen hiilidioksidin talteenottokykyä DAC-olosuhteissa. Aikaisemmassa tutkimuksessaan he havaitsivat SIFSIX-3-Cu analogien (SIFSIX-2-Cu-i ja SIFSIX-3-Zn) talteenottokyvyn paranevan merkittävästi rakenteen huokoskoon pienentyessä 5,15 ångströmistä 3,84 ångströmiin. Tämän takia he ennakoivat SIFSIX-3-Cu yhdisteen omaavan vielä pienemmän huokoskoon kuparin oktaedrisen koordinaatiogeometrian ansiosta. Oletus havaittiin todeksi rakenneanalyysien ja kaasudisorptio isotermien avulla, jolloin kuparin ja pyratiinitypen välisen sidoksen lyhentyessä, verrattuna Zn-analogiin, SIFSIX-3-Cu:n huokoskooksi saatiin 3,5 Å. Samoin myös yhdisteen selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan parani hieman vahvempien vuorovaikutusten ansiosta. Verrattuna Zn-analogiin, Cu-rakenteen hiilidioksidin adsorptiolämpö määrä kasvoi 20 %:lla arvoon 54 kJ/mol. Odottamattomasti Cu-rakenteen talteenottokapasiteetti huoneenlämmössä ja 400 ppm CO₂ pitoisuuksissa kasvoi lähes kymmenkertaiseksi (1,24 mmol/g) Zn-rakenteeseen verrattuna (0,13 mmol/g). Näin ollen SIFSIX-3-Cu yhdisteellä oli testatuista sorbenteista suurin

talteenottokapasiteetti DAC-olosuhteissa. Tämän kasvun syyksi ehdotettiin pienemmän huokoskoon aiheuttamia vahvempia vuorovaikutuksia hiilidioksidin ja heksafluorosilikaatin fluorien välillä. Lisäksi yhtenä tärkeimmistä tuloksista fysisorptiolla toimivalle yhdisteelle havaittiin, että SIFSIX-3-Cu verkkorakenteen selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan ei muuttunut merkittävästi 74 % suhteellisessa ilmankosteudessa tehdyissä testeissä. Vesi ei myöskään vaikuttanut sorbentin rakenteeseen neljän regenerointisyklin aikana.¹⁵

4.3 Talteenoton skaalautuvuus

Jotta DAC-talteenotolla olisi vaikutusta ilmastonmuutoksen hillitsemiseen pitkällä aikavälillä, tutkimuksen määrää aihepiirisissä on lisättävä merkittävästi ja talteenotto-prosessien mittakaavaa on tutkimuksissa myös lisättävä. Pariisin ilmastopimuksen tavoitteiden saavuttamiseksi, hiilidioksidia täytyisi arvioiden mukaan poistaa ilmakehästä vuoden 2050 jälkeen 20 Gt vuosittain. Tällä hetkellä hiilidioksidia sidotaan ilmakehästä globaalisti DAC-tekniikalla vain muutaman kilotonnin skaalassa. Gigatonni skaalan saavuttamiseksi esimerkiksi vuoteen 2050 mennessä vaatisi DAC-prosesseilta vuositasolla n. 50 %:n kasvua. Prosessien skaalautuvuuteen liittyy monia huomioon otettavia asioita, joista itse sorbentit ovat edelleen yksi tärkeimmistä kehityskohteista prosessitekniisen kehityksen ohella. MOF-sorbenttien valmistuksen skaalautuvuutta suuremman mittakaavan talteenotto-prosesseja silmällä pitäen on myös tutkittu, mutta alustavien tutkimustulosten valossa tällä osa-alueella on vielä merkittäviä haasteita ratkaistavana.^{18,22,39}

Sadiq *et al.*⁴² esittivät tutkimuksessaan mobiilin, DAC-talteenottoyksikön, joka hyödyntää MOF-komposiittia hiilidioksidin talteenotossa. Teollisen mittakaavan DAC-talteenottolaitosten lisäksi talteenottoa voitaisiin tulevaisuudessa suorittaa tällaisilla n. 1 kuutiometrin kokoisilla laitteilla pienempienkin yritysten toimesta. Laitteen talteenottomateriaalina käytettiin heidän patentoimaansa Airthena MOF-nanokomposiittia. Laitteen adsorptiokammiossa sijaitsevat lämmityselementit on pinnoitettu tällä materiaalilla, mikä takaa yhdisteen energiatehokkaan lämmityksen ja regeneraation. Optimaalinen desorptiolämpötila materiaalille havaittiin olevan 80 °C ja tämä saavutettiin laitteen sähköisillä lämmityselementeillä 45 V jännitteen avulla viidessä minuutissa. Näin nopea lämmitysnopeus on tärkeää MOF-pohjaisille materiaaleille, sillä MOF:it ovat yleisesti ottaen eristäviä. Tutkijat testasivat laitteen talteenotto ominaisuuksia ensin yhdellä moduulilla, joka koostui ilmaa prosessoivista puhaltimista, adsorptio-/desorptiokammioista ja vakuumpumpusta. Kolmen tunnin adsorptioajalla saatiin tuotettua 6 grammaa hiilidioksidia n. 400 ppm CO₂ pitoisesta ilmasta.

Näin pitkällä adsorptioajalla kuitenkin havaittiin veden adsorption lisääntyvän merkittävästi. Tämän jälkeen laitetta testattiin kolmen moduulin perättäisellä toiminnalla ja adsorptioaika laskettiin yhteen tuntiin. Tällöin hiilidioksidia saatiin tuotettua 3 grammaa yhdessä syklistä yhtä moduulia kohtaan. Tällä talteenottokapasiteetilla kolmen moduulin laite pystyi tuottamaan hiilidioksidia 8 kg, 70–80 % puhtaudella, 2680 syklin jälkeen. Merkittävää tässä oli myös se, että MOF-komposiitin toimintakyky ei heikentynyt merkittävästi näiden syklien jälkeen. Tutkijat myös arvioivat, että kasvattamalla moduulien lukumäärän yhdeksään ja optimoimalla laitteen toimintaa, sillä voitaisiin tuottaa 6 kg hiilidioksidia päivässä.⁴²

Suuriin mittakaavoihin skaalatessa prosessin hinta on yksi merkittävimmistä tekijöistä. Koko DAC-prosessiin hintaan vaikuttaa, talteenottomateriaaleihin liittyvien kustannusten lisäksi, monet muutkin tekijät, kuten regenerointimenetelmät, laitteiston rakentaminen/huolto ja koko prosessin energialähteet. Riippuen hinta-arvioissa huomioon otettavista asioista DAC-prosessien arvioidut hinnat voivat vaihdella 30–1000 \$/tCO₂, kun pistelähde talteenotossa arviot vaihtelevat 30–100 \$/tCO₂ välillä.⁴ Esimerkkeinä MOF-yhdisteiden DAC-talteenoton hinta-arvioista, MIL-101 (Cr) MOF:n hinnaksi on arvioitu 75–142 \$/tCO₂ ja MMEN-modifioidun Mg₂(dobpdc)-MOF:n hinnaksi 60–194 \$/tCO₂. Tosin näihin hinta-arvioihin kuului vain sorbentin valmistukseen ja regenerointiin liittyvät kustannukset. Vaikka nämä hinta-arviot ovat vajavaisia, ne osoittavat, että DAC-talteenoton hinnat MOF-yhdisteillä eivät ole merkittävästi kalliimpia pistelähde talteenottoon verrattuna. Lisäksi DAC-talteenotto prosessien hintojen oletetaan laskevan tulevaisuudessa merkittävästi uuden tiedon kertyessä ja tutkimuksen määrän lisääntyessä. Näin on tapahtunut myös monien muiden innovaatioiden kuten aurinkopaneelien ja litiumakkujen tapauksessa.³⁹

Materiaalikehitystyössä olevien haasteiden lisäksi, jo olemassa olevien MOF-sorbenttien osalta on myös tuotannollisia haasteita, sillä globaalia DAC-talteenottoa ajatellen, nykyinen sorbenttien tuotantokapasiteetti on hyvin pieni. Tällä hetkellä MOF-valmistajien vuosittaiset tuotantokapasiteetit vaihtelevat 5–1000 tonnin välillä, kun taas esimerkiksi zeoliittien ja aktiivihiilen globaalit tuotannot ovat miljoonien tonnin luokkaa. Toisaalta 1000 tonnin tuotantokapasiteetti osoittaa, että joidenkin MOF:ien tuotantoa on saatu skaalattua merkittävästi laboratorioissa tehtävää (milli)grammaskaalaa suuremmaksi. MOF-yhdisteiden tuotannossa haittapuolena on myös se, että erilaisten verkkorakenteiden reaktio-olosuhteet tai valmistusmenetelmät voivat poiketa toisistaan merkittävästi, jolloin niiden synteeseissä ei voida välttämättä käyttää samoja laite- tai metodiratkaisuja. Monien MOF:ien tapauksessa toistaiseksi esitetyt synteeseireitit ovat usein

useamman vuorokauden pituisia, joissa käytetään mahdollisesti toksisia orgaanisia liuottimia, kuten DMF:ää. Syntetisoidut MOF:it ovat yleensä hyvin mikrokiteisiä jauheita, jonka seurauksena ne voivat aiheuttaa pölyhaittoja tuotantotiloihin tai prosessilaitteiden tukkeutumista. Lisäksi useilla MOF-sorbenteilla on havaittu merkittävää talteenottokyvyn heikkenemistä jo muutamien regenerointisyklien myötä.^{4,22,39} Näiden haasteiden ratkaisemiseksi MOF-sorbenttien tutkimusta tarvitaan vielä paljon, jotta itse sorbentteja ja esim. regenerointiprosesseja saadaan tehokkaammiksi ja elinkaareltaan pitkäkestoisemmiksi. Lupaavana edistysaskeleena voidaan mainita alumiinista ja fumaarihaposta valmistettu MOF, jonka tuotannon tonniskaala saavutettiin kemikaaliyhtiö BASF:n toimesta jo vuonna 2012, noin yhdeksän vuoden kuluttua MOF-yhdisteen ensi raportoinnista. Kehitystyön tuloksena Basolite A520 nimellä kutsuttavan MOF:n alkuperäiseen synteisiin tehtiin muutoksia, jotka mahdollistivat merkittäviä edistysaskeleita tuotantomäärien ylöspäin skaalauksessa. Synteesiliuotin vaihdettiin dimetyyliformamidista veteen, nitraatti-/kloridisuola vaihdettiin sulfaattiin ja solvotermisestä synteestistä siirryttiin normaalipaineessa tehtävään reaktioon. Näin säästettiin liuottimen käsittelykustannuksissa, välttyttiin kloridisuolojen korroosiohaitoilta ja vähennettiin laitteistolähtöisiä sekä energiakustannuksia. Huomattavin etu oli tuotteen STY-arvon (saanto reaktioseoksen tilavuutta ja aikaa kohden) kasvaminen arvosta 7 kg/m³/pv, parhaimmillaan noin 5300 kg/m³/pv.³⁹

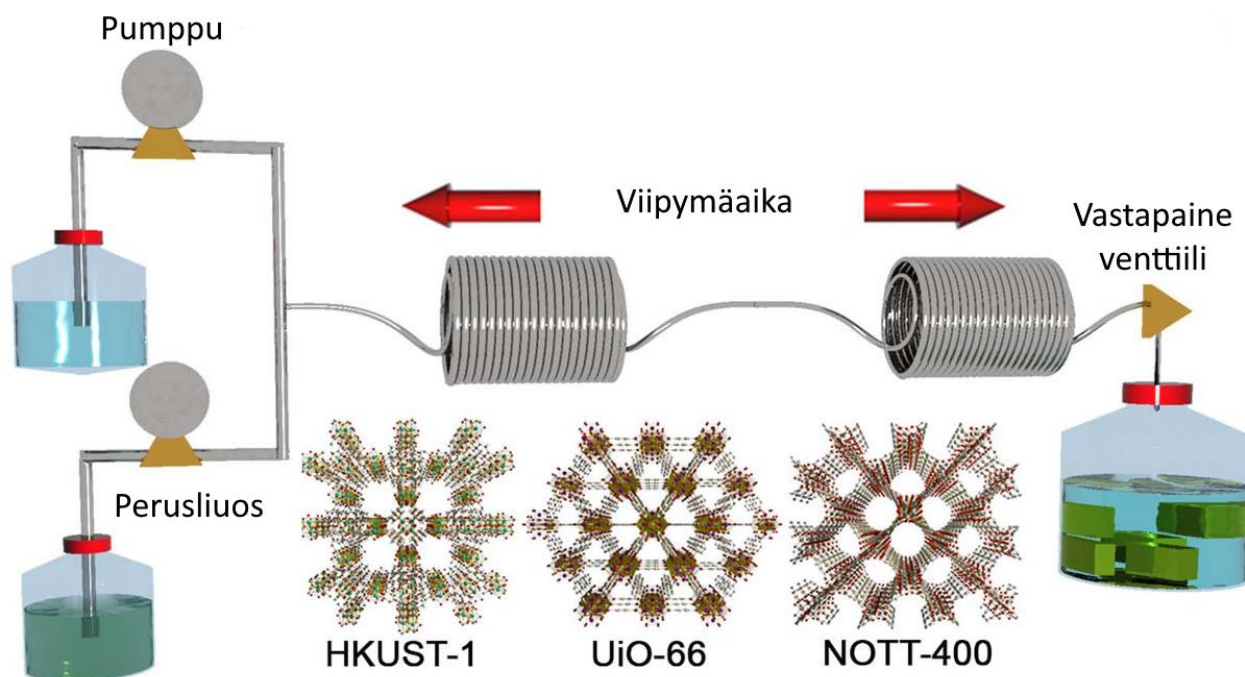
4.4 Tulevaisuuden tavoitteet

Kuten edellisistä luvuista kävi selville, hiilidioksidin DAC-talteenotto on potentiaalinen menetelmä ehkäisemään ilmastonmuutosta tulevaisuudessa muiden toimien ohella. MOF-yhdisteillä tehtävä talteenotto on mahdollista jo tänä päivänä, mutta suuria mittakaavoja ajatellen tutkimukset ovat vasta aluillaan ja ratkaistavia haasteita on vielä jäljellä. Näihin kuuluvat muun muassa MOF-yhdisteiden laboratoriosynteesien skaalaus ja niiden työkapasiteettien kasvattaminen sekä prosessien kustannuksien vähentäminen. Tutkimuksia siis vielä tarvitaan uusien MOF-rakenteiden valmistamiseen, niiden synteesien optimoimiseen ja toisaalta myös DAC-prosessien kehittämiseen. Mahdollisia MOF-rakenteita on lukematon määrä, joiden talteenottokapasiteetit voivat olla ennennäkemättömiä. Lisäksi jo tunnettujen rakenteiden postsynteettiset muokkaukset tai niiden sisällyttäminen komposiittimateriaaleihin, voivat parantaa niiden ominaisuuksia.^{34,39} Nykyisten tai uusien MOF-yhdisteiden suuren mittakaavan synteesit voitaisiin mahdollistaa vedessä tehtävillä reaktioilla, liuotin vapailla reaktioilla tai jatkuvatoimisella reaktiolla. DAC-prosessien kehittämisessä, talteenottomateriaalien kehittämisen lisäksi, voitaisiin hyödyntää uusia regenerointimenetelmiä tai laitekonfiguraatioita.^{22,34,39}

Esimerkkinä MOF-yhdisteiden DAC-talteenoton parantamisesta, liittämällä niitä komposiittimateriaaleihin, on Guo *et al.*⁴³ tekemä tutkimus. He tutkivat NbOFFIVE-1-Ni MOF-yhdistettä, joka on hyvin samanlainen rakenteeltaan kuin luvussa 2.1 esitetty SIFSIX-3-Cu. Kyseinen MOF koostuu pyrasiini-ligandien ja nikkeliatomien muodostamista 2D-tasoista, jotka ovat yhteydessä toisiinsa niobiumokso-pentafluoridi- (NbOF_5^{2-}) anionien kautta, muodostaen kolmiulotteisen MOF-rakenteen. Sillä on hieman parempi talteenottokapasiteetti DAC-olosuhteissa kuin SIFSIX-3-Cu:lla (1,30 mmol/g vs. 1,24 mmol/g), kun taas sen veden kestävyys on huomattavasti parempi NbOF_5^{2-} -anioneiden nukleofiilisen luonteen vuoksi. Tällöin koordinaatiosidokset anionin ja metallin välillä ovat hieman lyhyemmät ja vahvemmat, jolloin vesi ei pysty korvaamaan anionia niin helposti. Kyseinen MOF muodostuu reaktiosta mikrokiteisenä jauheena, jonka takia tutkijat halusivat parantaa sen käyttökelpoisuutta ja samalla parantaa sen kestävyttä, sisällyttämällä sitä komposiittimateriaaliin. Komposiitin tukirakenteena käytettiin tetraetyleenipentamiinilla funktionalisoitua makrohuokoista polyakrylaattia. NbOFFIVE-1-Ni liitettiin tämän tukirakenteen huokosiin solvotermisellä reaktiolla, jonka seurauksena saatiin funktionaalinen komposiitti. MOF-rakenteen massaosuus komposiitista oli 45,8 %. Komposiitin maksimitalteenottokapasiteetiksi DAC-olosuhteissa määritettiin 1,44 mmol/g, jolloin komposiittiin liitetyn MOF:n arvoksi saataisiin 3,14 mmol/g. Komposiittiin sisällytettyä MOF:n talteenottokapasiteetti kasvaa siten yli kaksinkertaiseksi. Komposiitin työkapasiteetiksi saatiin 0,84 mmol/g, joka pieneni vain 1,3 % verran 2000 regeneraatiocyklin jälkeen. Tutkijat selittivät tätä kestävyttä muun muassa materiaalin komponenttien välisillä vahvoilla vuorovaikutuksilla ja materiaalin hydrofobisuudella.⁴³

Virtauskemiaa hyödyntävät MOF-synteesit voivat tulevaisuudessa mahdollistaa MOF:ien suuren mittakaavan tuotannon. Rubio-Martinez *et al.*⁴⁴ osoittivat tämän tutkimuksessaan, jossa he raportoivat kolmen tunnetun MOF:n valmistuksen yhtäjaksoisella virtausprosessilla. Yhdisteet olivat kuparista ja trimesiinihaposta muodostuva HKUST-1, zirkoniumista ja tereftaalihaposta muodostuva UIO-66 sekä skandiumista ja bifenyylitetrakarboksyylihaposta muodostuva NOTT-400. Jatkuvoimisessa kemiallisessa MOF-synteesissä pääajatuksena on lähtöaineiden jatkuva syöttö reaktioastiaan, jossa on kyseiselle reaktiolle optimaaliset olosuhteet. Sitä mukaa kun MOF-yhdistettä valmistuu, se johdetaan erilliseen astiaan mahdollista puhdistusta, kuivausta tai käyttöä varten. Kuvassa 11 on esitetty Rubio-Martinez *et al.* käyttämä prosessi. Metallien ja ligandien perusliuoksia pumpattiin erillisistä astioista kolmihaaraiseen sekoittimeen, josta reaktioseos johdettiin kiertyneisiin reaktorikäämeihin. Ohuiden reaktoriputkien lämpötila pidettiin tasaisena koko ajan, minkä ansiosta reaktioissa saavutettiin erinomainen lämmön- ja massansiirto sekä korkea pinta-ala-tilavuussuhde.

Tällöin myös reaktioajat pienenevät merkittävästi 1–3 vuorokauden pituisista solvotermisistä reaktioista 1-15 minuutin reaktioihin. Reaktiokäämien jälkeen liitettyllä vastapaineventtiilillä ylläpidettiin seosten jatkuvaa painetta/virtausta. Näin tutkijat saivat tuotettua kaikkia kolmea MOF-yhdistettä tavanomaisia solvotermisiä synteesejä nopeammin ja yksinkertaisemmin. Tuotteiden puhtaus varmistettiin jauhadiffraktiolla, joka osoitti niiden olevan yhtä puhtaita kuin solvotermisten synteeseiden tuotteet. Tutkijat osoittivat myös prosessin skaalautuvuuden käyttämällä suurempaa reaktoria ja virtausnopeutta HKUST-1:n valmistukseen. Tällöin yhdistettä saatiin tuotettua n. 60 grammaa tunnissa ja sen STY-arvoksi määritettiin $4533 \text{ kg/m}^3/\text{pv}$, joka on 20-kertainen HKUST-1:n kaupallisen analogin (Basolite C300) STY-arvoon ($225 \text{ kg/m}^3/\text{pv}$) verrattuna. Tutkimus osoittaa että, jatkuvatoimisiin reaktioihin perustuvat MOF-synteesit voivat olla merkittävästi tavanomaisia synteesejä suotuisampia ja ne voivat mahdollistaa MOF-yhdisteiden laajan mittakaavan tuotannon.⁴⁴



Kuva 11: Yksinkertaistettu kaavio MOF-yhdisteiden valmistuksesta virtauskemiallisella prosessilla Rubio-Martinez *et. al* tutkimuksessa. Muokattu lähteestä.⁴⁴

5 MOF-yhdisteiden analytiikka

Mahdollisia MOF-rakenteita on lukematon määrä. Aivan kuten minkä tahansa muunkin uuden yhdisteen tapauksessa, niin uuden MOF:in syntetisoinnin jälkeen sen kemiallinen ja rakenteellinen koostumus tulee selvittää. Kiderakenteen selvittämisellä voidaan saada uutta tietoa

ligandien/metallien koordinoitumiskyvyistä, niiden välisistä sidoksista tai vuorovaikutuksista ja itse MOF-rakenteen funktionaalisuuksista. Yhdisteelle määritetty kiderakenne ei yksinään vielä kerro kaikkia yhdisteen fysikaaliskemiallisia ominaisuuksia. Rakenteen perusteella voidaan tehdä alustavia päätelmiä esimerkiksi yhdisteen termisestä kestävyydestä (sidoksien, topologian ja tiheyden perusteella) tai hiilidioksidin talteenottokyvystä (kanavien koon ja funktionaalisten ryhmien sijoittumisen perusteella). Olettamien varmistamiseksi rakenteen ominaisuuksia täytyy testata kokeellisilla menetelmillä. Näitä rakenteen ja ominaisuuksien karakterisointimenetelmiä käydään läpi seuraavissa luvuissa.

5.1 Rakenneanalytiikka

Yksi tärkeimmistä rakennekemiallisista menetelmistä MOF:ien karakterisoinnissa on yksikideröntgenkristallografia. Menetelmällä määritetään yhdisteen kolmiulotteinen kiderakenne atomaarisella resoluutiolla. Kolmiulotteisen rakennemallin avulla saadaan selville tarkkaa tietoa atomien välisistä sidospituuksista, -kulmista, eri molekulaaristen osien keskinäisistä vuorovaikutuksista ja niiden etäisyyksistä, sekä molekyylien pakkautumisesta kidehilassa. Kiderakenteen kautta voidaan näin ollen MOF-yhdisteiden tapauksessa havaita mm. erilaiset ligandi-metallikoordinaatiot, rakenteen topologia ja kanavistorakenne. Röntgenkristallografia perustuu röntgensäteiden diffraktioon atomien elektroneista, aivan kuten näkyvä valokin diffraktoituu/siroutuu kapean raon lävitse. Mutta kuten sironnutta näkyvää valoa voidaan fokusoida suurennetuksi kuvaksi mikroskoopille, niin samaa ei voida tehdä röntgensäteilyllä. Sen sijaan näytteen atomeista Braggin (lain) mukaisesti diffraktoituneiden ja konstruktiiivisesti interferoitujen röntgensäteiden intensiteetit voidaan detektoida, jolloin saadaan diffraktiokuva. Näytteestä saadut diffraktiokuvot eivät kuitenkaan kuvaa varsinaista kidehilaa vaan sen käänteishilaa. Käänteishilan avulla oikean kidehilan elektronitiheydet saadaan kuitenkin selville kolmiulotteisella Fourier-muunnoksella. Elektronitiheyksien perusteella taas kiteen rakenteen pienin toistettava yksikkö eli asymmetrinen yksikkö saadaan ratkaistua. Asymmetrisen yksikön avulla saadaan myös rakenteen alkeiskoppi. Koska kiteet koostuvat säännöllisesti järjestyneistä toistuvista rakenneosista, niin koko rakenteen selvittämiseksi täytyy selvittää vain rakenteen alkeiskopin atomaarinen sisältö, joka toistuu rakenteessa esiintyvän symmetrian mukaisesti.⁴⁵

Yksikideröntgenkristallografian hyödyntämiseksi, MOF:sta on kuitenkin kiteytettävä mahdollisimman laadukas yksikide. Tämä voi olla joidenkin MOF:ien tapauksessa haastavaa

(esimerkiksi liian nopean nukleaation takia) ja vaikka yksittäinen kide muodostuisikin, niin rakenteen ratkaisu voi osoittautua esim. rakenteellisen epäjärjestyksen seurauksena haasteelliseksi. Huokoiset, suurien kanavien omaavat MOF:it voivat sisältää paljon epäjärjestynyttä liuotinta rakenteessaan ja joidenkin MOF:ien rakenteet voivat olla limittyneitä tai siltaavien ligandien orientaatio metallinoodien välillä voi olla epäjärjestynyt. Toisena MOF:ien rakenneanalyysi menetelmänä voidaan käyttää jauheröntgenkristallografiaa. Menetelmä on hyvin samanlainen kuin yksikidediffraktiokin, mutta näytteen ollessa mikrokiteinen jauhe, yksittäiskiteen sijaan, laitetekniikka on hieman erilainen. Jauhediffraktiolla voidaan myös ratkaista rakenteita, mutta tämä ei ole sen pääasiallinen käyttötapa rakenteen ratkaisun ollessa yksikidemenetelmää selvästi monimutkaisempi ja haastavampi prosessi. Jauhediffraktiota käytetään pääasiassa, MOF:ien tapauksessa, varmistamaan jauhamaisten MOF:ien rakenteellinen täsmävyys yksikiderakenteen kanssa ja näytteen kidefaasipuhtaus vertailemalla kokeellista jauhediffraktiokuvioita, yksikidediffraktiolla määritetystä kiderakenteesta simuloituihin jauhediffraktiokuvioihin.^{46,47} Lisäksi sillä voidaan tutkia MOF:ien kiteisyyttä- ja kidekokoja (esim. Scherrerin menetelmällä), verrata eri synteesimenetelmien tuotteita keskenään ja tunnistaa mahdolliset epäpuhtaudet/lähtöaineet tuotteen seasta, käyttäen tunnistusapuna referenssi jauhediffraktiokuvioita sisältäviä tietokantoja (esim. ICDD-PDF4+).^{46,48}

5.2 Sorptioanalyysit

MOF-sorbenttien sorptio-ominaisuuksien tutkimuksessa yksi käytetyimmistä menetelmistä on adsorptiomittaukset. Määrittämällä MOF:lle sen fysisorptinen kaasun adsorptioisotermin, MOF:n huokoisuus, huokoskokojakauma ja ominaispinta-ala voidaan määrittää. Mittauksia ennen MOF täytyy aktivoida poistamalla huokoskanavistoon jääneet liuotinmolekyylit. Liuottimien poisto tehdään yleensä lämmityksen tai vakuumin avulla. Aktivointiprosessi voi olla joissain tapauksissa sorbentille myös haitallinen. MOF:ien kanaviin jääneet liuotinmolekyylit voivat olla tärkeässä rakennetta tukevassa roolissa esim. pintajännityksen, kapillaari-vuorovaikutuksen tai metallinoodiin koordinoitumisen kautta, ja rakennetta lämmitettäessä liuottimen poistuminen voi pahimmillaan romahduttaa verkkorakenteen. Mahdollisia aktivoinnissa tapahtuvia rakenteellisia vaurioita voidaan vähentää, vaihtamalla voimakkaammin "sitoutunut" liuotin ensin johonkin pienemmän pintajännityksen omaavaan ja helpommin haihtuvampaan liuottimeen, kuten asetoniin, kloroformiin tai metanoliin. Tällöin rakennetta ei tarvitse lämmittää niin paljon tai aktivointi voidaan tehdä huoneenlämmössä. Vielä hellävaraisempi menetelmä aktivointiin on käyttää ylikriittistä hiilidioksidia. Aluksi liuotin MOF:in sisältä vaihdetaan nestemäiseen hiilidioksidiin. Sitten se

lämmitetään ja paineistetaan yli hiilidioksidin kriittisen pisteen (31 °C, 73 bar) ja jäädytetään takaisin huoneenlämpöön, jolloin MOF:in kanaviin jää vain kaasumaista hiilidioksidia. Tämä on hyvin hellävarainen aktivointimenetelmä, sillä nestemäisen hiilidioksidin pintajännitys on todella pieni ja ylikriittisellä faasimuutoksella vältetään kapillaariset vuorovaikutukset normaalissa neste-kaasu faasimuutoksessa. Joidenkin MOF:ien kohdalla ylikriittinen kuivaus on ainoa menetelmä, jolla voidaan saavuttaa täydellinen aktivointiaste ja siten suurin mahdollinen ominaispinta-alan arvo.^{25,46}

Yleisin sorptiomittauksissa käytetty kaasu on typpi (N₂), mutta myös esimerkiksi argonia (Ar) ja hiilidioksidia (CO₂) voidaan käyttää. Typen ja hiilidioksidin käytössä huonona puolena ovat niiden quadrupolimomentit, joiden ansiosta ne voivat fysisorboitua rakenteeseen ja siten vääristää tuloksia. Sen sijaan argon on hyvin inertti kaasu sen ollessa yksiatominen. Toisaalta mittaukset hiilidioksidilla voidaan tehdä merkittävästi korkeammassa lämpötilassa (0 °C) ja paineessa kuin typellä (-196 °C) ja argonilla (-186 °C) ja siten mittaaminen on paljon nopeampaa sekä helpompaa. Adsorptioisotermiä voidaan mitata kahdella tavalla, gravimetrisesti tai volumetrisesti. Gravimetrisellä tavalla mitataan massan muutoksia aktivoitua adsorbentissa adsorption/desorption jälkeen, kun taas volumetrisellä tavalla mitataan paineen muutoksia. Näin saaduista adsorptioisotermeistä voidaan laskea MOF:in ominaispinta-ala ja siihen käytetään Brunauer-Emmett-Teller (BET)-teoriaa. BET-kaava sopii MOF:ien ominaispinta-alan määrittämiseen, sillä se ottaa huomioon monikerroksisen adsorption rakenteiden huokosissa. MOF:ien kanavien tilavuuksien ja niiden kokojakaumien määrittämiseen käytetään yleensä tiheysfunktioaaliteoriaa (DFT). Sillä saadaan kuvattua adsorboituneen kaasun konfiguraatio molekyylitasolla ja siten määritettyä kokojakaumat mikro- tai mesohuokosissa.^{25,46}

5.3 Materiaalikestävyys analyysit

Sorptioanalyysien ohella, sorbenttien termisen ja kemiallisen kestävyuden karakterisointi on tärkeässä roolissa MOF-materiaaleja kehitettäessä. MOF:ien soveltamiseksi teollisessa mittakaavassa hiilidioksidin talteenottoon, niiden täytyy säilyä ominaisuuksiltaan muuttumattomina vallitsevissa sorptio- ja regenerointiolosuhteissa. Lisäksi MOF:eilta edellytetään mekaanista kestävyyttä, jos niitä käytetään pinnoitteina erilaisissa substraateissa tai niistä muokataan erilaisia puristeita. Veden kestävyys on yksi tärkeimmistä ominaisuuksista MOF:ien talteenotto- ja regenerointisuhteissa (kuten luvussa 4.1 todettiin). Vesi voi vaikuttaa MOF-rakenteiden kemialliseen koostumukseen hydrolysoimalla verkkorakenteen solmukohdissa olevia metallikatioita, muodostamalla niiden kanssa hydrokseja tai syrjäyttämällä metalliin koordinoituneen ligandin. Veden pH:n muutoksen

myötä hydrolyysi ja sitä kautta verkkorakenteen hajoaminen voi edelleen nopeutua ja happamissa olosuhteissa ligandin protonoituminen helpottuu, kun taas vastaavasti emäksisissä olosuhteissa hydroksidien koordinoituminen helpottuu. MOF-rakenteiden veden kestävyys eri pH-arvoilla voidaan selvittää liottamalla tutkittavaa MOF:ia eri pH:n omaavissa vesiliuoksissa ja vertaamalla mahdollisia muutoksia MOF:in jauhendiffraktiokuvioissa. Vertailu voidaan tehdä myös MOF:in adsorptiomittauksista saatujen ominaispinta-alojen kesken. Näiden tuloksien perusteella voidaan luotettavasti osoittaa MOF:in kemiallinen pysyvyys tai rakenteen täydellinen romahtaminen ns. amorfisaatio.¹⁷

Uusien verkkorakenteiden terminen kestävyys on yleensä ensimmäinen tutkittava asia kiderakenteen määrittämisen jälkeen, sillä korkea terminen kestävyys on hyvä ennusmerkki muidenkin ominaisuuksien osalta. Terminen kestävyys voidaan määrittää termogravimetrisellä analyysillä (TGA). Terminen kestävyys määrittämiseksi MOF:ia lämmitetään huoneenlämmöstä sen täydelliseen hajoamiseen asti ja samalla sen massahäviöt mitataan lämpötilan funktiona. Tämä tehdään termogravimetrillä, johon näyte asetetaan inertissä upokkaassa. Upokas asetetaan mikrovaan päälle, jota ympäröi sitä lämmittävä uuni. Uuniin johdetaan vakionopeuksinen kaasuvirtaus (ilma, N₂, Ar), joka huuhtelee näytteestä lämmityksen seurauksena vapautuneet kaasumaiset hajoamistuotteet. Termogravimetrillä voidaan myös analysoida näytteiden sorptio-ominaisuuksia, käyttämällä virtauskaasuna esimerkiksi hiilidioksidia ja seuraamalla talteenotosta aiheutuvaa massan muutosta. Näytteen lämmitys voidaan tehdä vakio- lämmitysnopeudella (esim. 10 °C/min) tai isotermisenä mittauksena halutussa vakio- lämpötilassa (esim. 45 °C). Koejärjestelyistä riippumatta mittaustuloksena muodostuu TG-kuvaaja, jonka avulla tuloksia analysoidaan ja jota voidaan prosessoida tietokoneella. Kuvaajasta voidaan nähdä esimerkiksi eri vaiheiden massahäviöt sekä lämpötilat, joissa näyte pysyy muuttumattomana, desolvatoituu ja lopulta termisesti hajoaa. Mittaussignaalista voidaan määrittää myös yhdisteen hajoamislämpötila. MOF:ien terminen kestävyys määrittämisessä matalan lämpötila-alueen (n. 25–200 °C) massahäviöt aiheutuvat tyypillisesti kanavistossa olevien liuotinmolekyyliden, vapaan ligandin, ja tai metallinoodeihin koordinoituneiden liuotinmolekyyliden haihtumisesta. Korkeammassa lämpötiloissa (> 250 °C) havaittavat massahäviöiltään suuremmat yksi- tai monivaiheiset muutokset ovat yleensä merkinä sorbentin termisestä hajoamisprosessista. Havaituista massahäviöistä ei yleensä pystytä tarkasti erittelemään mitä kaasumaisia komponentteja hajoamisprosessissa vapautuu, johtuen useampien samanaikaisesti tapahtuvien hajoamismekanismien tuottamista moninaisista komponenteista. Termogravimetriin voidaan kuitenkin yhdistää sekä samanaikaisesti toimivia, että kytkettyjä

analyysitekniikoita, kuten differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC), differentiaalinen termoaalysaattori (DTA) tai massaspektrometri, jolloin näytteestä vapautuvien kaasumaisten komponenttien kvalitatiivinen analysointi tarkentuu.^{17,49}

MOF:ien mekaaninen kestävyys on tärkeä ominaisuus niiden hyödyntämiseen teollisissa prosesseissa. Esimerkiksi hiilidioksidin talteenottoa varten jauhemaiset MOF eivät ole suotuisia, niiden pölyisyyden ja talteenottokerroksen läpikulkevan kaasun paineen madaltumisen vuoksi. Kun MOF:it puristetaan levyiksi tai rakeiksi, niiden käsittely helpottuu ja niiden läpi saadaan ajettua kaasuja kovemalla paineella. Mutta koska MOF:it ovat huokoisia rakenteeltaan, niin niiden mekaaniset kestävyudet eivät välttämättä ole ihanteellisia. Paineen tai mekaanisen rasituksen seurauksena MOF:eille voi tapahtua faasimuutoksia, huokosten romahtamista tai amorfisaatiota. Tämän tutkimiseen voidaan käyttää korkeassa paineessa tehtävää *in situ* PXRD-mittausta tai vertailla saman näytteen mittaustuloksia (esimerkiksi jauhediffraktiokuvia, adsorptioisotermejä tai IR-spektrejä) ennen mekaanista rasitusta ja sen jälkeen. MOF:eille voidaan myös mitata niiden jäykkyyttä kuvaavia suureita kuten puristuskerroin (reagointi joka suunnasta kohdistuvaan puristukseen), kimmokerroin (elastinen kestävyys) ja painumakovuus. Nämä mittaukset antavat tarkkoja arvoja MOF:n jäykkyydestä, mutta eivät kuitenkaan ole niin informatiivisia tai yleisiä kuin esim. PXRD:llä tehtävät *in situ* mittaukset.^{17,50}

6 Yhteenveto

Ilmastonmuutoksen vaikutukset planeettamme luontoon ja yhteiskuntiin ovat jo nyt merkittäviä ja tulevaisuudessa ne ovat entistä huomattavampia. Jotta maapallon ilmasto ja kasvihuoneilmiö saataisiin luonnolliseen tasapainoonsa, kasvihuonekaasujen pääsyä ilmakehään pitäisi rajoittaa huomattavasti globaalilla mittakaavalla. Kasvihuonekaasujen pitoisuudet ovat kasvaneet niin mittaviksi, että ratkaisuja tarvitaan kaikilta aloilta. Kasvihuonekaasuja sitovat teknologiat (esim. puiden istuttaminen ja DAC-teknologiat) ovat yksi osa ratkaisua, mutta ne eivät pysty torjumaan muutosta yksin. Ne kuitenkin ovat toistaiseksi ainoita hiilinegatiivisia ratkaisuja eli sellaisia, joilla hiilidioksidia saataisiin pysyvästi poistettua ilmakehästä. Tämä on hyvin tärkeä ominaisuus, sillä ilmaston lämpeneminen jatkuisi vielä pitkään nykyisillä pitoisuuksillakin. Tekniset ratkaisut CO₂:n suoraan ilmasta talteenotolle ovat kuitenkin vielä kehitystyön alkutaipaleella ja vaikka muutamia pilottimittakaavan laitoksia on jo käytössä, niin yleisesti ottaen DAC-talteenoton suuren mittakaavan toteutusta hidastavat edelleen teknisten sovellusten ja sorbenttien korkeat tuotanto- ja

käyttökustannukset. Tämän vuoksi viime vuosina tehdyt tutkimukset ovat keskittyneet mm. prosessien optimoimiseen, vaihtoehtoisten laitteistojen/menetelmien hyödyntämiseen sekä nykyisten tai uusien talteenottomateriaalien kehittämiseen.

MOF-sorbentit ovat tällä hetkellä osoittautumassa lupaavimmiksi materiaaleiksi hiilidioksidin talteenottoon DAC-olosuhteissa. Orgaanisista ligandeista ja metallinoodeista muodostuneiden verkkorakenteiden ainutlaatuisina ominaisuuksina ovat mm. niiden järjestynyt läpi kidehilan ulottuva huokosrakenne ja huokosten suuri ominaispinta-ala. Nämä ovat kaasujen talteenoton kannalta tärkeitä ominaisuuksia, sillä suuri ominaispinta-ala mahdollistaa suuremman aktiivisen pinta-alan kaasujen adsorptiolle. Myös huokosrakenteen muodolla tai läpimitalla voidaan kontrolloida sorbentin adsorptiotehokkuutta ja selektiivisyyttä hiilidioksidia kohtaan. MOF-yhdisteiden haittapuolena on pitkään ollut niiden energiaa ja aikaa vievät solvotermiset synteetit. Vaihtoehtoisia synteesimenetelmiä on kuitenkin kehitetty, joiden avulla syntetiikan nopeusskaalaa, saantoja ja kokonaistaloudellisuutta on saatu parannettua, mahdollistaen tapauskohtaisesti jopa sorbentin massatuotannon. Lisäksi erilaisten huokoskokojen, funktionaalisuuksien ja ominaisuuksien omaavia MOF-rakenteita on viime vuosina kehitetty lukumääräisesti paljon. Monia, jo raportoituja MOF-materiaaleja voidaan myös edelleen kehittää postsynteettisen muokkauksen avulla.

Hiilidioksidin talteenotto MOF-yhdisteillä tapahtuu hiilidioksidin fysikaalisella ja/tai kemiallisella adsorptiolla. Fysisorptioon perustuva talteenotto suosii hydrofobisia mikrohuokoisia rakenteita, kun taas kemisorptioon pohjautuvassa talteenotossa amiini-funktionalisoidut mikro- tai mesohuukoiset rakenteet ovat suotuisampia. Fysisorptioon perustuvien sorbenttien yhtenä etuna on niiden pienempi desorptioenergian tarve, mutta vastaavasti niiden CO₂-selektiivisyys on kemisorptioon perustuvia sorbentteja selkeästi huonompi. Kemisorptiolla toimivien yhdisteiden on todettu säilyttävän talteenottokapasiteettinsa sekä rakenteensa veden läsnä ollessa tehdyissä mittauksissa fysisorbentteja paremmin, mutta kemisorbenttien regenerointi vaatii enemmän energiaa. Kummallakin menetelmällä on hyvät ja huonot puolensa, mutta yleisesti ottaen DAC-talteenottoa varten kemisorptioon perustuvat MOF-yhdisteet ovat olleet paremmin toimivia. Niille raportoidut talteenottokapasiteetit ovat olleet suurempia n. 400 ppm CO₂ pitoisuuksissa, niiden sekundäärinen veden adsorptio on ollut fysisorbentteja vähäisempää, ja ne ovat osoittaneet parempaa termistä kestävyyttä regenerointisykliä aikana. Useat tällä hetkellä tutkittavina olevat MOF-sorbentit ovat jo ominaisuuksiltaan aiemmin käyttöönotettuja sorbentteja (esim. nestemäisenä adsorbenttina käytetyt alkanoliamiini-vesiliuokset) parempia, mutta ovat toisaalta vielä puutteellisia optimaalisten valmistusmenetelmien osalta.

Muutamien sorbenttien osalta valmistustekniikkaa on onnistuttu jo kehittämään, niin että sorbentteja voidaan valmistaa tonniskaalassa, mutta maailmanlaajuisesti MOF:ien tuotanto on vasta alkumetreillä ja tutkimuksia synteesisen skaalaamiseksi vielä tarvitaan. Lisäksi MOF-yhdisteiden DAC-talteenoton soveltuvuutta suuressa mittakaavassa tulisi tutkia uusien koelaitosten yhteydessä, jolloin tietämystä ja kehitystyötä voidaan viedä eteenpäin huomioiden suuremman mittakaavan vaikuttimet prosessin kustannusrakenteeseen, teknisiin valintoihin ja viime kädessä materiaalivalintoihin. DAC-talteenotossa ja MOF-yhdisteiden hyödyntämisessä on vielä paljon haasteita, mutta jos kehitystyötä jatketaan määrätietoisesti ja tutkimushankkeiden määrää lisätään maailmanlaajuisesti, hiilidioksidin DAC-prosessit voivat olla tulevaisuudessa merkittävä osa ilmastokriisin ratkaisua.

Kokeellinen osa

7 Tutkimuksen tavoitteet

Tutkielman kokeellisen osan tavoitteena oli valmistaa ja karakterisoida uusia MOF-yhdisteitä sekä määrittää niiden hiilidioksidin adsorptio-ominaisuuksia. Valmistetut MOF:it pohjautuivat amino-triatsolikeskuksen omaaviin ligandeihin. 4-amino-triatsoli on typpipitoinen ja termisesti kestävä orgaaninen yhdiste ja siihen liitetyt pyridyyli- tai bentsoehapporyhmät mahdollistavat sen kompleksoitumisen koordinaatiosidoksien välityksellä metalliin. Lisäksi tällaisten ligandien aromaattiset renkaat voivat kidehilassa vuorovaikuttaa toisiinsa pii-pii vuorovaikutuksien välityksellä. Ligandien molekulaarisen rakenteen perusteella voidaan olettaa, että ligandit voivat koordinoitua metalliin myös niiden triatsolirenkaassa olevan atso-ryhmän kautta. Hiilidioksidin talteenoton kannalta ligandit sisältävät triatsolirenkaaseen sitoutuneen aminoryhmän, joka on tunnetusti hyvä kemiallinen ryhmä hiilidioksidin kemisorptioon. Kemiallisten ominaisuuksiensa perusteella kokeelliseen työhön valitut ligandit voisivat olla potentiaalisia ligandeja muodostamaan MOF-yhdisteitä ja sitä kautta myös mahdollisia hiilidioksidin talteenottoon soveltuvia sorbentteja.

Yllä mainittujen ligandien kanssa kompleksoitiin pääasiassa erilaisia kupari- ja sinkkisuoloja uusien MOF-yhdisteiden muodostamiseksi. Kupari- ja sinkkimetallin eduiksi voidaan lukea se, että erilaisten Cu- ja Zn-suolojen kaupallinen saatavuus on hyvä, ne ovat kohtuullisen edullisia, eivät ole erityisen myrkyllisiä aineita, ja niiden koordinaatiokemia on tunnetusti monimuotoista.²⁵ MOF-synteesit pyrittiin ensisijaisesti tekemään hydrotermisesti vesifaasissa. Tällä haettiin reaktioiden parempaa ekologisuutta, kun perinteiset MOF-syntetiikassa käytettävät orgaaniset liuottimet, kuten DMF, korvattiin vedellä aina kun se komponenttien liukoisuuden osalta oli mahdollista. Veden ollessa synteesiliuotin, voitiin myös olettaa, että muodostuvat MOF-yhdisteet olisivat vedenkestäviä. Toisaalta kirjallisuuden perusteella tiedettiin, että tutkimuksessa käytettävät ligandit eivät ole vesiliukoisia. Ligandien vesiliukoisuuden lisäämiseksi niistä valmistettiin mineraalihappo neutralisaation kautta erilaisia ligandisuoloja (mm. NO_3 , SiF_6). Ajatus ligandin suolamuotojen käytöstä perustui osittain luvussa 2.2.1. läpikäytyyn Sánchez-Sánchez *et al.* raportoimaan tutkimukseen.²¹

8 Synteetit ja koejärjestelyt

Työssä käytetyt triatsolipohjaiset ligandit valmistettiin kirjallisuudesta muokatuilla synteeseillä,^{51,52} näistä tarkemmin luvussa 8.1. MOF:ien valmistamiseen käytettävät metallisuolat ja avustavat ligandit olivat kaupallisesti saatavilla, kupariheksafluorosilikaattia lukuun ottamatta. Lisäksi ligandisuolojen valmistamiseen käytettiin kaupallisia epäorgaanisia happoja ja emäksiä, ja tuotteiden puhdistamiseen käytettiin kaupallisia orgaanisia liuottimia. Kaikki työssä käytetyt yhdisteet, lukuun ottamatta liuottimia, on lueteltu taulukossa 1.

Taulukko 1: Työssä käytettyjen lähtöaineiden tiedot.

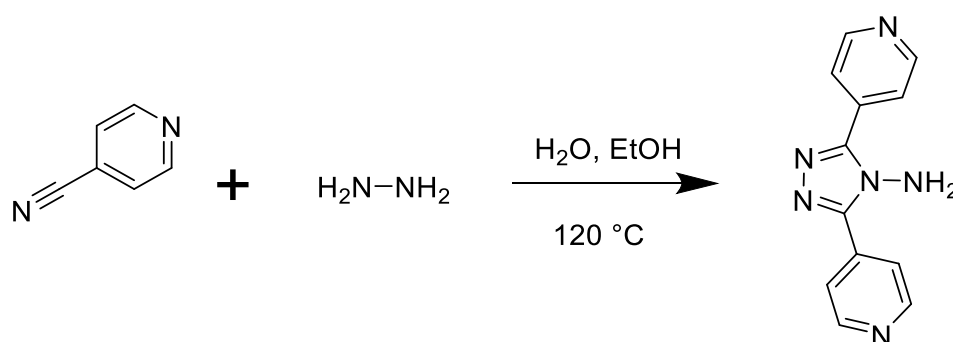
Yhdiste	Valmistaja	Puhtaus	Moolimassa (g/mol)
4-syanopyridiini	Sigma Aldrich	98 %	104,11
Hydratsiini monohydraatti	TCL	79 % / 99 %	50,06
4-syanobentsoehappo	TCL	98 %	147,13
Hydratsiinisulfaatti	Sigma Aldrich	99 %	130,13
5-sulfoisoftaalihappo (Na-suola)	Sigma Aldrich	95 %	268,18
5-aminoisoftaalihappo	Sigma Aldrich	94 %	181,15
3-aminobentsoehappo	Sigma Aldrich	98 %	137,14
Kuparinitraatti ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Merck	99,5 %	241,60
Kupariasetaatti ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Fluka Chemie	99 %	199,65
Sinkkinitraatti ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Merck	98,5 %	261,50
Sinkkiasetaatti ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Merck	99,5 %	219,51
Kupariheksafluorosilikaatti ($\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Lauri Nieminen	-	313,71
Fluoripiihappo	Sigma Aldrich	33,5–35 %	144,09
Typpihappo	Sigma Aldrich	65 %	63,01
Natriumhydroksidi	J.T. Baker	98 %	39,99

Valmistettujen tuotteiden analysointiin ja karakterisointiin käytettiin seuraavanlaisia laitteita. Ligandeja ja niiden suoloja karakterisoitiin spektrometrisesti Bruker Alpha FT-IR spektrometrillä. Kiteytystuotteita tutkittiin Olympus SZX16 mikroskoopilla ja kiteiden kuvantamiseen käytettiin Olympus SC30 kameraa. Yhdisteiden yksikiderakenne määrittäminen tehtiin Rigaku Oxford Diffraction Supernova yksikideröntgendiffraktometrillä. Mittauksessa käytetty Cu $K\alpha$ -säteily ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

tuotettiin mikrofokus röntgensäteilylähteellä ja diffraktoituneet säteilyintensiteetit detektoitiin paikkaherkällä Atlas CCD-detektorilla. Jauhemaisia tuotteita analysoitiin PANalytical X'Pert Pro jauhediffraktometrillä käyttäen Bragg-Brentano mittauserometriaa. Cu K α -röntgensäteily ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) tuotettiin suljetulla röntgenputkella (45 kv, 40 mA) ja diffraktiointensiteetit mitattiin paikkaherkällä X'Celerator detektorilla kulma-alueelta 4–60 ($^{\circ}2\theta$), 32 tai 64 minuutin mittausajalla. Liitteessä 1 on esitetty tarkemmin tyypillisen jauhediffraktiomittauksen parametrit. MOF-tuotteiden termisen kestävyuden määrytykset sekä CO₂-sorptiomittaukset suoritettiin Perkin Elmer STA 6000 TG-DSC simultaanilaitteella.

8.1 Ligandisynteetit

Ligandi 1 (3,5-bis(pyridin-4-yyli)-4-amino-1,2,4-triatsoli) valmistettiin kuvassa 12 esitetyllä kirjallisuudesta muokatulla solvotermisellä synteesillä.⁵¹ Aluksi 4-syanopyridiiniä 2,6028 g (25 mmol) punnittiin autoklaaviastiaan, johon lisättiin 10 ml H₂O, 1 ml etanolia sekä 3 ml 79 % hydratsiini monohydraattia (50 mmol). Astia suljettiin tiukasti kiinni ja laitettiin 120 °C lämpökaappiin noin kolmeksi vuorokaudeksi. Muodostuneet vaaleat levymäiset kiteet imusuodatettiin lasisinterille ja pestiin vedellä sekä asetonilla. Lopuksi kiteet kuivattiin vetokaapissa. Saanto n. 1 g ja saanto-% n. 35 %.

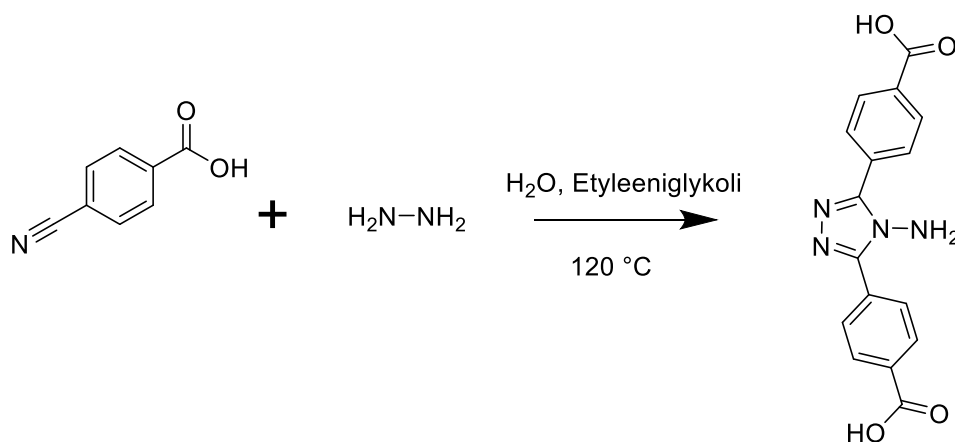


Kuva 12: Ligandin 1 synteesin reaktioyhtälö.

Ligandin 2 (4,4'-(4-amino-4H-1,2,4-triatsoli-3,5-diyli)dibentsoehappo) valmistamiseen käytettiin aluksi kirjallisuudesta muokattua refluksointisynteesiä.⁵² 4-syanobentsoehappoa 2,20 g (15 mmol) ja hydratsiinisulfaattia 1,952 g (15 mmol) punnittiin 100 ml:n kolviin. Kolviin lisättiin magneettisauva ja ilman poistamiseksi kolvi degassoitiin vakuumin avulla. Kolviin asetettiin argonatmosfääri ja se suljettiin septumilla. Septumin läpi lisättiin ruiskulla 25 ml etyleeniglykolia sekä 2,8 ml (45 mmol)

79 % hydratsiini monohydraattia. Reaktiokolvi varustettiin argon-pallolla argonatmosfääriin ylläpitämiseksi. Kolvia lämmitettiin 130 °C öljyhauteessa noin viiden tunnin ajan magneettisekoituksella. Reaktion jälkeen kolvi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja argonpallo poistettiin. Kolviin lisättiin 50 ml vettä ja 2,5 ml 37 % vetykloridihappoa. Vetykloridihapon lisäyksen myötä vaalean kellertävää tuotetta alkoi saostumaan seoksesta. Seosta sekoitettiin magneettisekoituksella yön yli, jonka jälkeen tuote imusuodatettiin lasisinterille, pestiin vedellä, asetonilla ja lopuksi kuivattiin vetokaapissa. Saanto 1,6 g ja saanto-% 67 %.

Edellä esitetty monivaiheinen synteesireitti kuitenkin korvattiin yksinkertaisemmalla kuvan 13 mukaisella solvotermisellä synteesireitillä, jonka suoritus oli seuraavanlainen: Punnittiin 4-syanobentsoehappoa 2,50 g (17 mmol) autoklaaviastiaan ja lisättiin 9,5 ml H₂O, 1 ml etyleeniglykolia sekä 2 ml 79 % hydratsiini monohydraattia (32,5 mmol). Suljettiin astia tiukasti kiinni ja asetettiin 120 °C lämpökaappiin noin kolmeksi vuorokaudeksi. Muodostunut vaalea jauhemainen tuote imusuodatettiin lasisinterille ja pestiin vedellä sekä metanolilla. Tuote kuivattiin vetokaapissa. Saanto n. 1,6 g ja saanto-% n. 50 %. Rinnakkaisten synteesierien saanto-% vaihteli välillä 44–51 %.



Kuva 13: Ligandin 2 synteesin reaktioyhtälö.

8.1.1 Ligandien suolat

Ligandien (vesi)liukoisuuksien parantamiseksi ligandeista valmistettiin suoloja. Ligandin 1 suolojen valmistamiseen käytettiin epäorgaanisia happoja, kuten typpihappoa ja fluoripiihappoa. Ligandista valmistettiin myös suurempi suolasarja, jossa edellä mainittujen lisäksi epäorgaanisina happoina käytettiin vetyhalidihappoja (HCl, HBr, HI, ja HF), perkloorihappoa, rikkihappoa, fosforihappoa ja

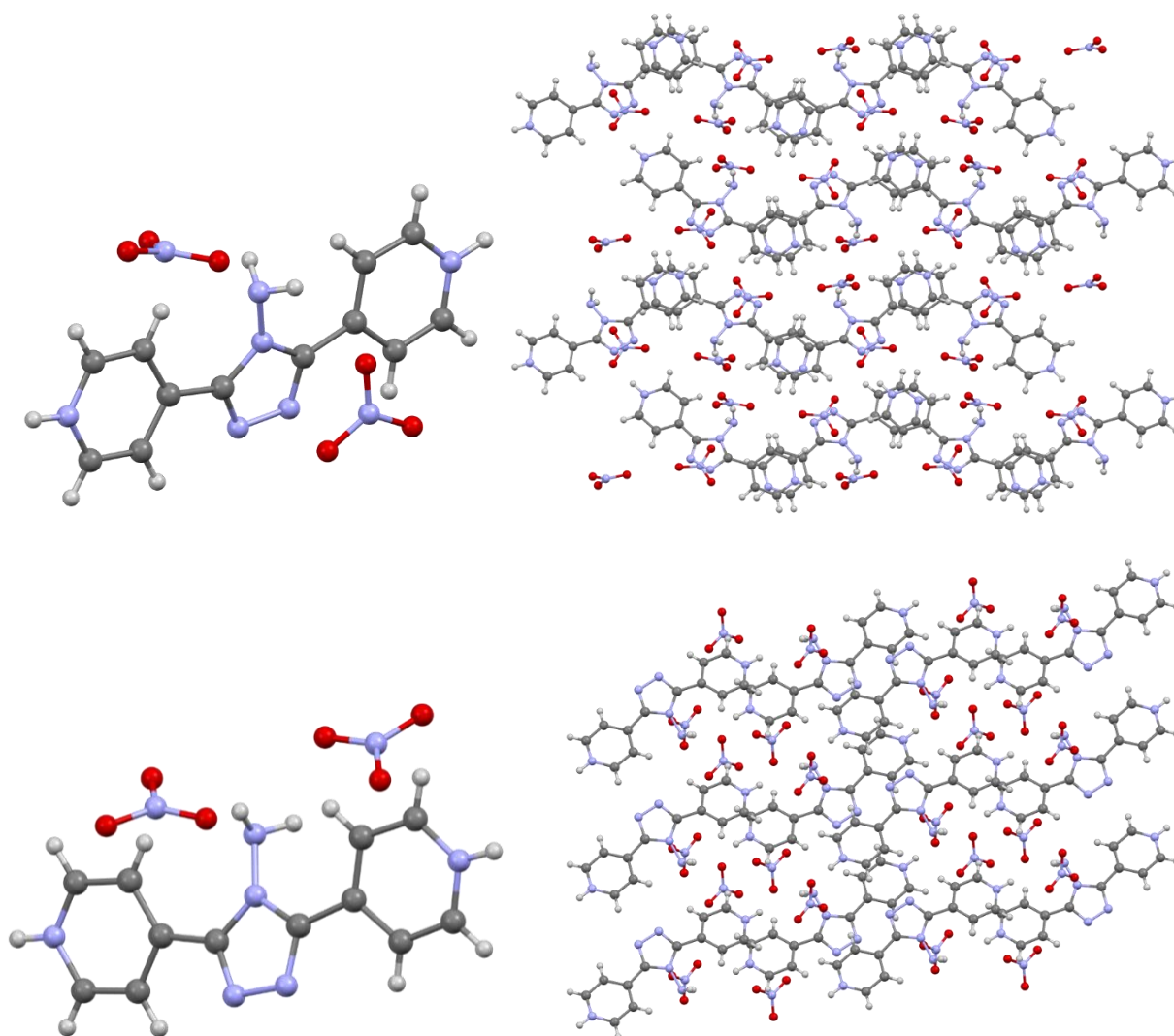
fluoriboorihappoa. Reaktioista muodostuneiden suolojen synteetit ja karakterisoinnit on esitetty erillisessä raportissa, eikä niitä sen vuoksi käsitellä tässä työssä. Ligandin 2 Na-suolan valmistamiseen käytettiin natriumhydroksidia. Taulukkoon 2 on koottu niiden ligandisuolojen yksikiderakenteiden alkeiskoppiparametrit, joista neutralointireaktioiden tai uudelleen kiteytysten avulla muodostui yksittäiskiteitä.

Taulukko 2: Ligandin 1 suolojen rakenteiden alkeiskoppiparametrit.

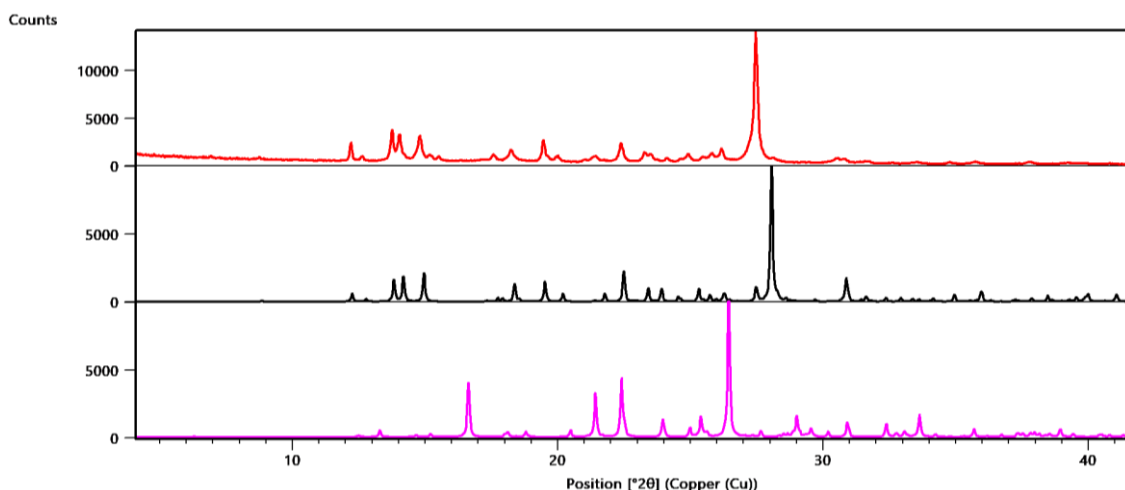
Alkeiskoppi parametrit	L1-NO₃	L1-NO₃-B	L1-SiF₆
Empiirinen kaava	C ₁₂ H ₁₂ N ₈ O ₆	C ₁₂ H ₁₂ N ₈ O ₆	C ₁₂ H ₁₂ F ₆ N ₆ Si
Avaruusryhmä	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
a/ Å	7.2482(2)	7.2026(10)	7.2673(5)
b/ Å	14.4305(4)	7.6270(10)	27.9885(13)
c/ Å	13.8352(3)	14.2014(14)	7.3124(5)
alpha/ °	90	82.163(10)	90
beta/ °	91.427(2)	86.052(10)	99.946(6)
gamma/ °	90	69.251(12)	90
V/ Å ³	1446.65(16)	722.55(16)	1465.00(16)

Ligandin 1 nitraatti-suola valmistettiin lisäämällä tarkasti n. 1 grammaan ligandia n. 10 ml 2.5 M typpihappoa (HNO₃) 100 ml:n kolvissa. Liukenematonta ligandia sekoitettiin typpihapossa hieman ja se jätettiin reagoimaan huoneenlämpöön noin kahden vuorokauden ajaksi (kiinteä- ja nestefaasin välinen reaktio). Tämän jälkeen keltaiseksi muuttunut kiinteä tuote imusuodatettiin, pestiin pienellä määrällä vettä ja kuivattiin eksikaattorissa. Rinnakkaisten suola-erien samankaltaisuus varmistettiin FT-IR spektrometrillä. Jauhemaista tuotteesta (L1-NO₃) mitattiin jauhendiffraktiokuvio, joka vastasi hyvin yksikiderakennedatasta simuloitua diffraktiokuvioita (kuva 15). Jauhemaista tuotetta vastaava yksikiderakenne oli määritetty jo aikaisemmin Joni Tervon kandidaatin tutkielman yhteydessä.⁵³ Tämän rakenteen asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 14. Ligandi on diprotonoitunut ja sen molemmiin puolin on yksi nitraatti-anioni (NO₃⁻). Rakenteen alkeiskoppi koostuu neljästä asymmetristä yksiköstä ja sen avaruusryhmä on monokliininen *P2₁/c*. Jauhendiffraktiokuvioita (kuva 15) vertaamalla nähtiin, että suolan valmistuksessa tuotteena muodostuu tätä rakennetta, mutta suolalle saatiin määritettyä myös toinen kiderakenteeltaan hyvin samankaltainen rakennemuoto (L1-NO₃-B) MOF-synteesin 019 yhteydessä. Tämä rakenne on myös esitetty kuvassa 14 ja sen simuloitu jauhekuvio on esitetty kuvassa 15. Asymmetrinen yksikkö on täysin identtinen kemialliselta koostumukseltaan, mutta sen alkeiskoppi koostuu kahdesta asymmetrisestä yksiköstä ja sen

avaruusryhmä on trikliininen $P-1$. Tämän trikliinisen rakenteen kiteytymisen syyä oli mahdollisesti kiteytyksessä käytetty metallisuolan metanoliliuos. Ligandin 1 NO_3 -suola ei liukene metanoliin, jolloin se saostui/kiteytyi hitaasti vesiliuoksesta ulos. Kuvassa 14 on esitetty myös rakenteiden pakkautumiskuvat, joista nähdään, että monokliinisessä rakennemuodossa ligandien pyridiyliryhmät asettuvat lähes kohtisuoraan toistensa yläpuolelle. Sen sijaan trikliinisessä rakennemuodossa ligandit asettuvat enemmän erilleen toisistaan.

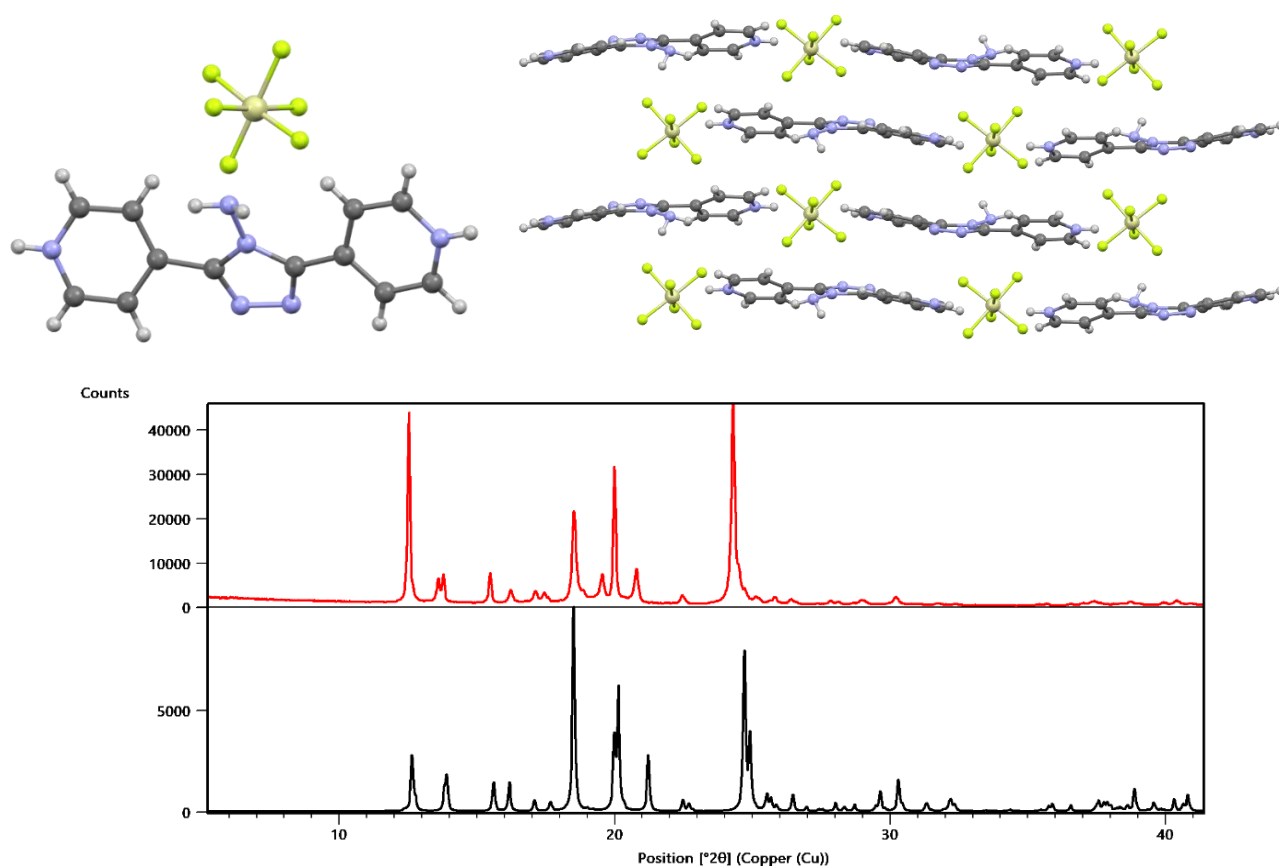


Kuva 14: Ylhäällä: Yhdisteen L1- NO_3 monokliininen asymmetrinen yksikkö ja pakkautuminen a -akselin suuntaisesti. Alhaalla: Yhdisteen L1- NO_3 -B trikliininen asymmetrinen yksikkö ja pakkautuminen a -akselin suuntaisesti.



Kuva 15: Ligandin 1 NO_3 -suolasta mitattu jauhediffraktiokuva (punainen) ja yksikidedatoista simuloidut monokliinisen rakenteen kuvio (musta) sekä trikliinisen rakenteen kuvio (pinkki).

Ligandin 1 heksafluorosilikaattisuola valmistettiin lisäämällä n. 0,5 g ligandia muoviseen dekanterilasiin, johon lisättiin 5 ml H_2O ja 5 ml 33–35 % piifluorihappoa (H_2SiF_6 , n.3 M). Seosta sekoitettiin, dekanterilasi peitettiin parafilmillä ja seos jätettiin reagoimaan noin kahdeksi vuorokaudeksi. Reaktion päätteeksi valkea, hienojakoinen tuote imusuodatettiin, pestiin pienellä määrällä vettä tai asetonia ja kuivattiin eksikaattorissa. Tuotteesta mitatun jauhediffraktiokuvion vertailu yksikidedatasta simuloituun jauhediffraktiokuvaan osoitti, että suola muodostui kvantitatiivisena, koska diffraktiokuvioista ei havaittu neutraalille ligandille ominaisia piikkejä (kuva 16). Suolan kiderakenne on esitetty kuvassa 16. Ligandi on diprotonoitunut kahdenarvoisen piifluorihapon vaikutuksesta, jolloin yksi heksafluorosilikaatti-anioni (SiF_6^{2-}) jää tasapainottamaan varausta. Rakenteen alkeiskoppiin kuuluu neljä asymmetristä yksikköä ja sen avaruusryhmä on monokliininen $P2_1/c$. Suolan pakkautuessaan SiF_6 -anionit asettuvat viereisten ligandimolekyylien protonoitujen pyridyyliryhmien väliin, kuten kuvasta 16 nähdään.



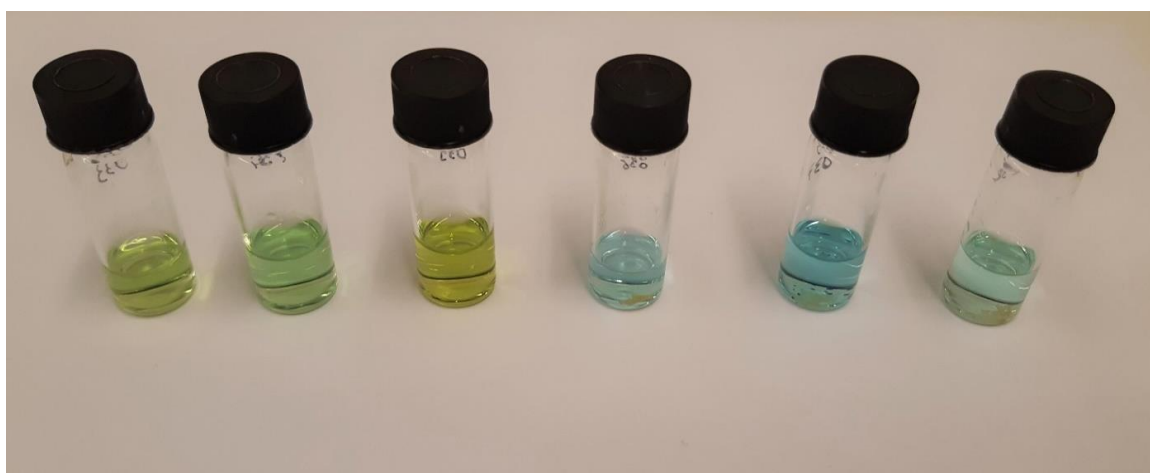
Kuva 16: Ylhäällä: Ligandin 1 heksafluorosilikaattisuolan asymmetrinen yksikkö ja suolan pakkautuminen *a*-akselin suuntaisesti. Alhaalla: Ligandin 1 SiF₆-suolasta mitattu jauhediffraktiokuvio (punainen) ja yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

Ligandin 2 natriumsuolan valmistus osoittautui edellä esiteltyjä suoloja monimutkaisemmaksi. Alustavien kokeiden perusteella ligandin 2 pysyvyys 2.5 M natriumhydroksidissa osoittautui huonoksi. Muodostunut tuote oli hyvin hienojakoista ja tahmeaa/viskoosista. Sen sijaan laimeammalla 0.5 M liuksella ligandi liukeni osittain ja n. 48 h reaktion jälkeen jauhemainen tuote saostettiin liuksesta asetonilla tai metanolilla. Tuotetta pestiin metanolilla, jolloin ylimäärä natriumhydroksidia peseytyi pois tuotteen seasta. Ligandin 2 Na-suolasta yritettiin uudelleen kiteyttää yksittäiskiteitä rakennemääritystä varten. Lisäksi ks. suolaa käytettiin MOF-synteeseissä, mutta yksittäiskiteitä ei muodostunut MOF-synteesien sivutuotteena eikä uudelleenkiteytyksistä. Na-suolan liukoisuus veteen osoittautui odotuksia huonommaksi, mutta toisaalta suola reagoi voimakkaasti metallisuolojen kanssa. Ligandin ja metallisuolojen vesiliuoksia yhdistettäessä, tapahtui välitön saostuminen. Nopeasti muodostuneiden jauheiden kiderakenteita ei saatu selville, mutta PXRD:n perusteella muodostuneet jauheet eivät edustaneet jauheiden lähtöaineita. Edellä

esitetyn perusteella voidaan olettaa, että ligandin 2 karboksylaatti muoto muodostaa jonkinlaisen kompleksisen yhdisteen reaktiossa käytetyn metallin kanssa.

8.2 Ei-solvotermiset MOF-synteesimenetelmät

Ei-solvotermisillä synteeseillä tarkoitetaan ympäröivässä paineessa, liuottimen kiehumispisteen alapuolella tai kiehumispisteessä tehtäviä synteesejä.¹⁸ Tässä työssä tehtiin ei-solvotermisiä MOF-synteesejä saturaatio-, haihdutus- ja refluksointimenetelmillä. Pää tavoitteena oli saada muodostuneista MOF:eista yksittäiskiteitä, jotta ne voitiin karakterisoida SCXRD:llä. Toissijaisena tavoitteena oli saada selville kyseisten ligandien/ligandisuolojen reaktiomekanismeja ja optimaalisia reaktio-olosuhteita, joiden avulla seuraavia synteesejä suunniteltiin sekä parannettiin. Saturaatiokiteytyksissä ligandin ja metallisuolan liuoksia yhdistettiin eri suhteilla, seoksia lämmitettiin alle kiehumispisteen mukaiseen lämpötilaan, jonka jälkeen seos jätettiin satureitumaan. Kuvassa 17 nähdään esimerkkejä saturaatiokiteytyksistä. Haihdutuskiteytyksien tekotapa oli hyvin samanlainen kuin saturaatiokiteytyksien tapauksissa, mutta sillä poikkeuksella, että seosastiat jätettiin reagoimaan osittain avonaisina, jolloin liuottimet pääsivät hitaasti haihtumaan. Refluksointikiteytyksissä taas ligandi-metalliliuokset kuumennettiin kiehuvaan ja liuoksia refluksoitiin useita tunteja. Tarkoituksena oli kiihdyttää ligandin ja metallien välisiä reaktioita ja siten edistää MOF-rakenteen muodostumista sekä samalla tarkkailla reaktioseoksessa tapahtuvia mahdollisia muutoksia.



Kuva 17: Esimerkkejä valmistetuista saturaatiokiteytyksistä

8.3 Solvotermiset MOF-synteesimenetelmät

Solvotermisillä synteeseillä tarkoitetaan suljetuissa astioissa, korkean paineen ja lämmityksen alla tehtäviä synteesejä. Paine muodostuu reaktioastiaan autogeenisesti eli siis liuottimen haihtumisen vaikutuksesta suljetussa astiassa.¹⁸ Synteesejä voidaan tehdä liuottimen kiehumispisteen ylä- tai alapuolella, millä tavalla myös muodostuvaa painetta voidaan kontrolloida. Astioita lämmitetään uunissa yleensä vuorokausia (1-3 vrk) ja astioiden jäähtymistä voidaan hidastaa ohjelmoiduilla jäähdytyksillä, jolloin kiteytymisolosuhteet riittävän suurille yksittäiskiteille ovat paremmat. Solvotermisten synteisien pitkät reaktioajat ja korkeat lämpötilat voivat myös edistää lähtöaineiden liukoisuutta reaktioliuoksessa ja reaktiivisuutta niiden välillä. Solvotermiset synteetit ovatkin käytetyin menetelmä MOF:ien yksittäiskiteiden muodostamiseen. Tässä työssä kaikki solvotermiset synteetit olivat hydrotermisiä eli vesi oli aina reaktioliuottimen pääkomponentti. Synteesejä tehtiin kahdessa eri lämpötilassa veden kiehumispisteen alapuolella (90 °C) ja yläpuolella (120 °C). Astioina käytettiin teräksisiä autoklaavireaktoreita, joiden sisällä oli tefloninen reaktioastia (kuva 18). Reaktioaikana käytettiin noin kolmea vuorokautta (60–72 h) ja synteeseissä käytettiin joko ohjelmoitua jäähdytystä (5–10 °C/h) tai passiivista jäähdytystä (uunin lämmitys sammutettiin, jolloin se jäähtyi epälineaarisesti n. 5 tunnissa huoneenlämpötilaan).



Kuva 18: Solvotermisissä synteeseissä käytetyt autoklaavireaktorit ja tefloniset sisäastiat.

9 Karakterisoinnit ja synteetitulos

Valmistettujen kiteiden karakterisointiin käytettiin yksikideröntgendiffraktometriä. Kiteitä tarkasteltiin ensin mikroskoopilla polaroimattoman sekä polaroidun valon alla, minkä avulla valittiin parhaimmat mahdolliset yksittäiskiteet mittausta varten. Mitattavan kiteen ollessa yksittäinen siitä määritettiin aluksi kiderakenteen alkeiskoppi. Alkeiskoppia vertaamalla CSD-tietokannassa⁵⁴ julkaistuihin rakenteisiin tai aiemmin mitattuihin rakenteisiimme saatiin selville, oliko rakenne jo aiemmin raportoitu. Jos rakenne ei ollut tunnettu, kiteelle suoritettiin varsinainen diffraktiomittaus. Datakeräyksessä kiteestä mitattiin tuhansien diffraktiokuvioiden datasetti eri kideorientaatiolla kiteeseen kohdistettuun primäärisäteeseen sekä diffraktiointensiteetit keräävään detektoriin nähden. Diffraktiokuvioiden pistemäisten intensiteettimaksimien perusteella koko datasetti redusoitiin CrysAlispro-datanprosessointiohjelmalla. Redusoidun datasetin perusteella rakenteen alkeiskoppi indeksoitiin uudelleen ja rakenteelle määritettiin avaruusryhmä eli sen kolmiulotteisessa kidehilassa vallitseva kideakselikohtainen symmetria. Tämän jälkeen muodostettiin rakennetekijät sisältävä hkl-tiedosto ja kideparametrit sisältävä alustustiedosto Olex2-rakennerratkaisuohjelmaa⁵⁵ varten. Olex2:lla kiderakenteet ratkaistiin ns. suorilla menetelmillä soveltavalla SHELXT-aliohjelmalla⁵⁶. Alustavan ratkaisumallin oikeellisuus tarkistettiin ja tarvittaessa rakennemalli korjattiin kemiallisesti järkeväksi. Rakennerratkaisua hienonnettiin SHELXL-ohjelmalla⁵⁷, pienimmän neliösumman menetelmällä, kunnes mallia kuvaavat muuttujat ja sitä kautta laskennallinen kolmiulotteinen kidehilan elektronitiheysfunktio saatiin parhaiten vastaamaan kokeellisista diffraktiointensiteeteistä määritettyä kolmiulotteista elektronitiheysfunktioita. Vetyjä raskaammille alkuaineille määritettiin anisotrooppinen lämpötilatekijä ja vetyatomien paikat laskettiin niiden oletuspaikoille ns. riding atoms menetelmällä. Ratkaistujen yksikiderakenteiden kolmiulotteisia rakenteita ja kiderakenteiden pakkautumista tarkasteltiin Mercury-ohjelmalla⁵⁸. Mercury-ohjelmalla myös luotiin rakenne-/pakkautumiskuvat.

Jauhemaisia tai mikrokiteisiä tuotteita karakterisoitiin jauhendiffraktometrillä, vertaamalla tuotteiden jauhekuvioita yksikidedatasta simuloituihin jauhekuvioihin. Jauhekuvioiden tarkastelut ja vertailut simuloituihin jauhekuvioihin tehtiin Hiscore Plus ohjelmalla⁵⁹. Näytekohtaisesti jauhekuvioita myös verrattiin ICDD-PDF4+-tietokantaan⁴⁸ varmistamaan olivatko tuotteet jotain jo tunnettua kiderakennemuotoa. Lisäksi jauhendiffraktometrillä varmistettiin mahdollisia MOF:ien rakennemuutoksia TGA-mittauksien jälkeen, mittaamalla jauhendiffraktiokuvioita analyysien näytejäännöksistä. Seuraavaksi käydään läpi tutkimuksessa valmistettujen ja karakterisoitujen

tuotteiden tuloksia. Yhdisteet on numeroitu juoksevalla numeroinnilla ja niitä vastaavat synteetikoodit on esitetty liitteessä 2.

9.1 Ligandi 1 ja sen nitraattisuola

Ligandin 1 nitraattisuola osoittautui tutkimuksessa suotuisammaksi muodostamaan koordinaatiokomplekseja tai MOF-rakenteita. Taulukkoon 3 on koottu sillä valmistettujen ja ratkaistujen rakenteiden alkeiskoppiparametrit.

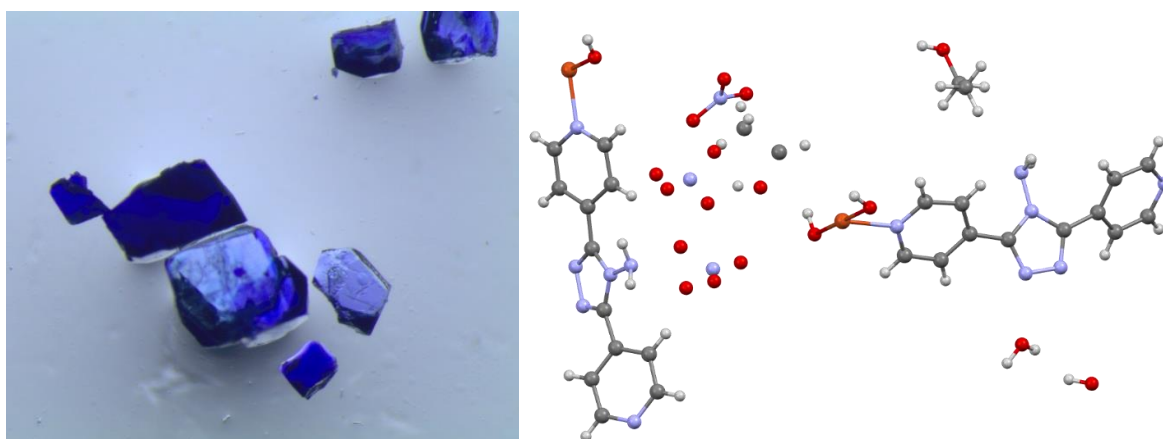
Taulukko 3: Ligandin 1 nitraattisuolalla valmistettujen yhdisteiden alkeiskoppiparametrit.

Alkeiskoppi parametrit	1	2	3	4
Empiirinen kaava	$C_{27}H_{34}CuN_{14}O_{11}$	$C_{24}H_{32}CuN_{14}O_{12}$	$C_{12}H_{10}CuN_{7.06}O_{4.21}$	$C_{26.5}H_{25.75}Cu_2N_{13}O_{7.5}$
Avaruusryhmä	<i>Pba2</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a/ Å	20.5609(5)	8.1075(4)	9.7448(3)	10.5466(3)
b/ Å	20.2153(4)	9.3555(4)	15.0230(4)	15.0250(4)
c/ Å	9.3244(3)	10.7861(5)	10.5566(3)	18.6240(5)
alpha/ °	90	103.304(4)	90	90
beta/ °	90	92.577(4)	110.542(3)	101.490(3)
gamma/ °	90	101.053(4)	90	90
V/ Å ³	3875.64(17)	777.98(6)	1447.17(7)	2892.06(14)
Alkeiskoppi parametrit	5	6	7	8
Empiirinen kaava	$C_{20}H_{20}CuN_6O_{10}S$	$C_{20}H_{28}CuN_6O_{14}S$	$C_{20}H_{20}Cu_2N_6O_{11}S$	$C_{20}H_{32}Cu_{1.5}N_6O_{16.5}S$
Avaruusryhmä	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>
a/ Å	7.3616(2)	7.0037(2)	9.9601(4)	7.2289(7)
b/ Å	16.7501(6)	8.4209(2)	29.3504(8)	10.6546(11)
c/ Å	18.6324(6)	22.7818(6)	8.5414(3)	21.0454(16)
alpha/ °	90	91.924(2)	90	102.838(8)
beta/ °	93.409(3)	94.007(3)	106.117(4)	93.350(7)
gamma/ °	90	102.692(3)	90	108.025(9)
V/ Å ³	2293.46(13)	1305.92(7)	2398.79(15)	1488.60(3)

Taulukko 3: Jatkoa edelliseltä sivulta.

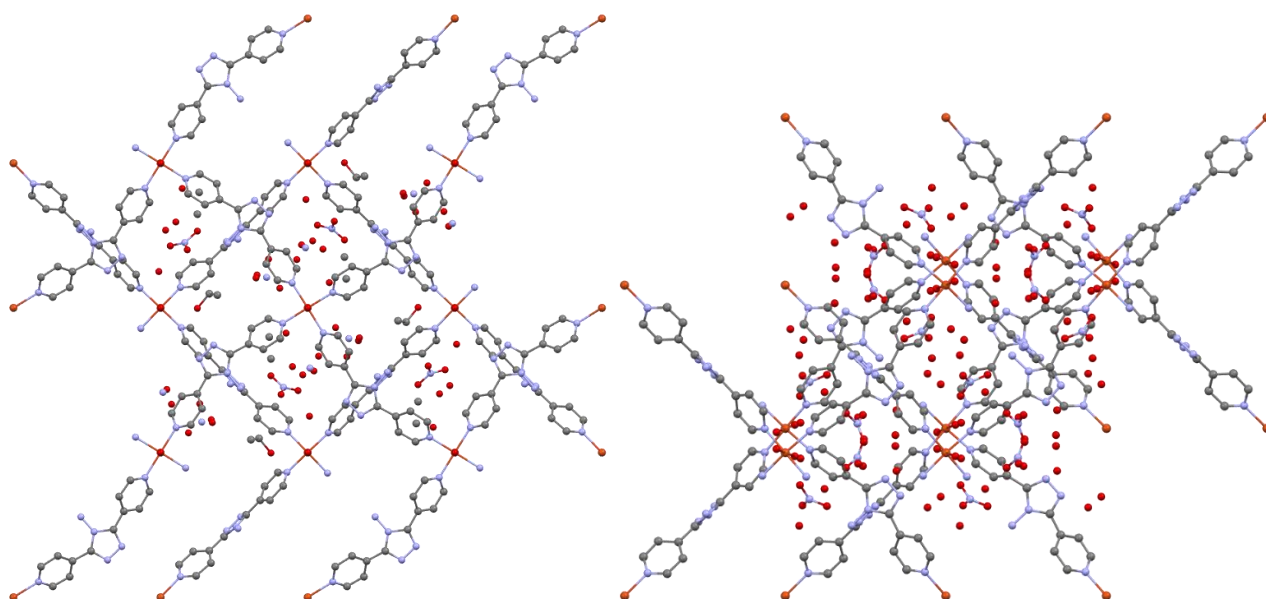
Alkeiskoppi parametrit	9	10
Empiirinen kaava	C ₄₀ H ₄₀ N ₁₂ O ₁₈ S ₂	C ₂₀ H ₃₃ N ₆ O ₁₇ SZn _{1.5}
Avaruusryhmä	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
a/ Å	14.0329(16)	7.0949(2)
b/ Å	22.0719(2)	40.5803(12)
c/ Å	14.1376(16)	10.5876(3)
alpha/ °	90	90
beta/ °	96.5721(11)	102.514(3)
gamma/ °	90	90
V/ Å ³	4350.11(9)	2975.89(15)

Kiteytykset aloitettiin ligandin 1 nitraattisuolan (L1-NO₃) ja kuparinitraatin välisillä saturaatio- ja haihdutuskiteytyksillä. L1-NO₃:sta tehtiin 10 mM vesiliuos ja kuparinitraatista 10 mM vesi-, etanoli-, metanoli- ja 1,4-dioksaani-liuokset. Näitä liuoksia sitten yhdistettiin 1:1, 1:2 tai 2:1 seossuhteilla. Kiteytyksissä ei kuitenkaan muodostunut muita kidefaaseja kuin ligandin nitraattisuolaa, jolloin siirryttiin käyttämään 100 mM liuoksia. Tällöin saturaatiokiteytyksestä 037 (H₂O/EtOH, L:M = 1:2) muodostui noin puolentoista kuukauden kuluttua sinisiä kiteitä (kuva 19), jotka osoittautuivat 2D-MOF:ksi (yhdiste **1**). Kiteytystä muokattiin niin, että 100 mM liuosten sijaan käytettiin 50 mM liuoksia, jolloin samaa MOF:ia muodostui n. 24 tunnissa. Rakenteen asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 19. Rakenteen alkeiskoppiin kuuluu neljä yksikköä ja sen avaruusryhmä on ortorombinen *Pba2*.



Kuva 19: Kiteytyksestä 037 saatuja kiteitä (vasen). Yhdisteen **1** (2D-MOF) asymmetrinen yksikkö (oikea). Atomit ilman sidoksia kuvaavat epäjärjestystä anioneissa/molekyyleissä.

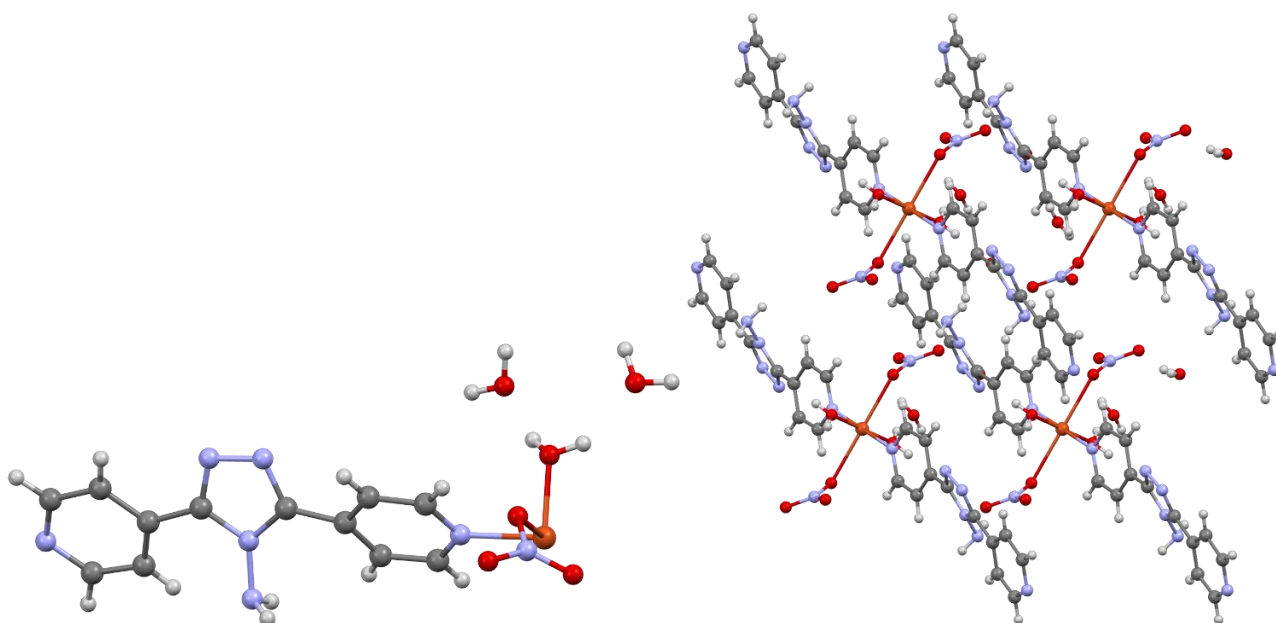
Kupariatomien koordinaatio yhdisteessä **1** on joko oktaedrinen tai neliöpyramidi, ja ne ovat koordinoituneena neljään ligandiin ja kahteen/yhteen vesimolekyylisiin. Rakenteen kanavissa on kiteytyksessä käytettyjä liuottimia (vettä ja etanolia) sekä nitraattianioneita. Liuotinmolekyylit ja nitraattianionit ovat hyvin epäjärjestyneitä, minkä takia rakenneratkaisussa niiden sijainnit on esitetty epäjärjestysmallia käyttäen, jossa anionien miehitysparametreiksi asetettiin 0.25/0.75. Asymmetrisessä yksikössä nitraattianioneita on kaksi (kuvassa kolme, joista kaksi epäjärjestyneitä/osittaisella miehityksellä), yhdisteen varauksen tasapainottamiseksi. Yhdisteen neliömäiset 2D-tasot muodostavat tiiviin, pinoutuneen rakenteen (kuva 20), jossa metallinoodit asettuvat vierekkäisen tason kanavan yläpuolelle. Rakenne on melko samanlainen Wang *et al.*⁶⁰ raportoiman rakenteen kanssa (CSD-tunniste POVWUT). Kyseinen rakenne koostuu samasta ligandista ja kuparimetallinoodeista, jotka muodostavat samanlaisia neliömäisiä 2D-tasoja (kuva 20), mutta niiden pinoutuminen ei ole niin symmetristä kuin yhdisteen **1** tapauksessa. Lisäksi yhdisteen kemiallinen koostumus eroaa yhdisteestä **1** vesimolekyyliden määrän ja etanolimolekyyliden puuttumisen kannalta.⁶⁰



Kuva 20: Yhdisteen **1** (2D-MOF) pakkautuminen *c*-akselin suuntaisesti (vasen). CSD-tunnisteen POVWUT omaavan yhdisteen pakkautuminen *a*-akselin suuntaisesti (oikea).⁶⁰ Vetyatomit on poistettu kuvista rakenteiden selkeyttämiseksi.

Saturaatio- / haihdutuskiteytyksiä jatkettiin 50 mM vesi-vesiliuoksilla, mutta nyt kuparinitraatin lisäksi käytettiin kupariasetaattia, sinkkinitraattia sekä sinkkiasetaattia. Näistä kiteytyksistä

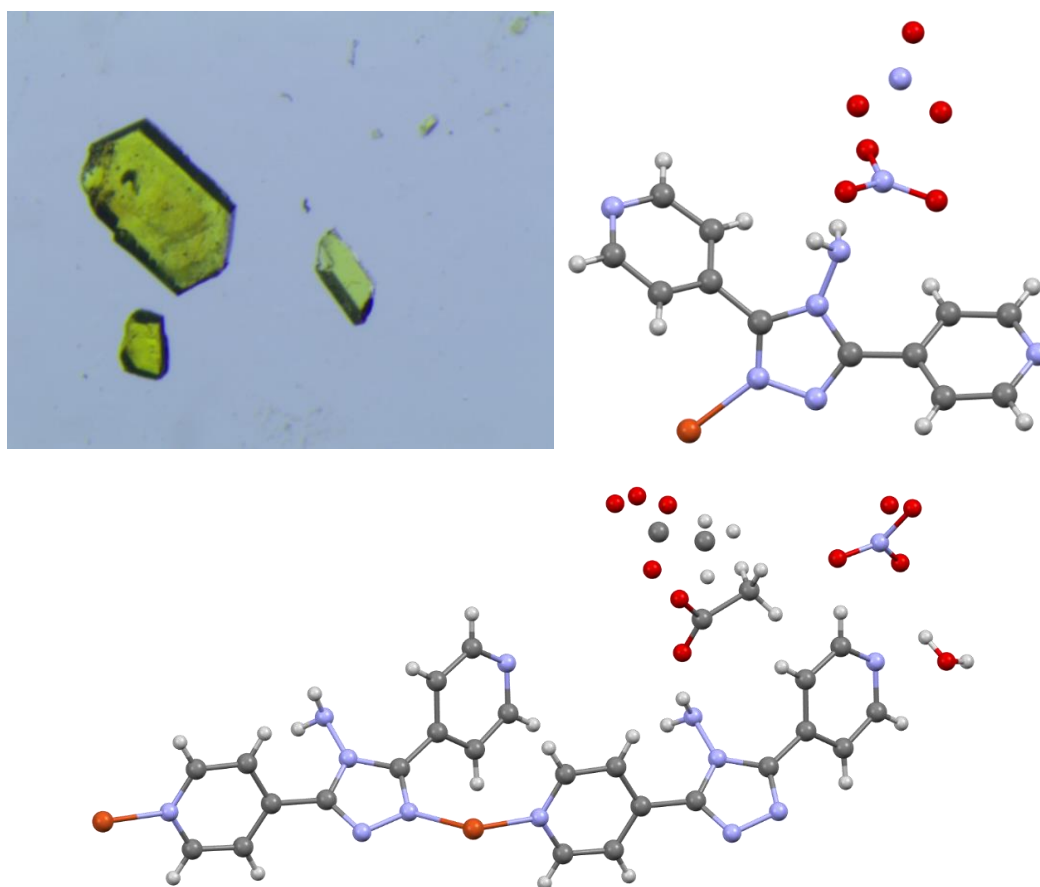
huomattiin (SCXRD-mittauksilla), että asetaattisuolat deprotonoivat ligandin 1 nitraattisuolan takaisin neutraaliksi ligandiksi. Kiteytyksestä 061 (CuOAc_2 , L:M = 2:1) kuitenkin kiteytyi vapaan ligandin lisäksi muitakin kiteitä. Kun ligandia käytettiin kaksinkertainen määrä suhteessa metallisuolaan, niin ligandin suolamuotoa jäi liuokseen, jolloin se muodosti kuparin kanssa dimeerisen rakenteen (yhdiste **2**). Rakenteen asymmetrinen yksikkö ja pakkautuminen on esitetty kuvassa 21. Asymmetrinen yksikkö koostuu puolikkaasta molekyylistä, jolloin alkeiskoppi koostuu yhdestä dimeeristä, ja jonka avaruusryhmä on trikliininen $P-1$. Kupariatomit ovat oktaedrisesti koordinoituneita kahteen ligandiin, kahteen vesimolekyyliin ja kahteen nitraattianioniin. Koordinaatiosidokset kuparista nitraatteihin ovat melko pitkiä, (2,546 Å) sillä ne poikkeavat CSD-tietokannan keskiarvosta 0.115 Å verran. Lisäksi rakenteessa on kaksi vapaata vesimolekyyliä dimeerien välissä. Vierekkäiset dimeerit asettuvat osittain päällekkäin toistensa kanssa, mutta nitraatit asettuvat dimeerien väliseen tilaan tehden pakkautumisesta väljemmän.



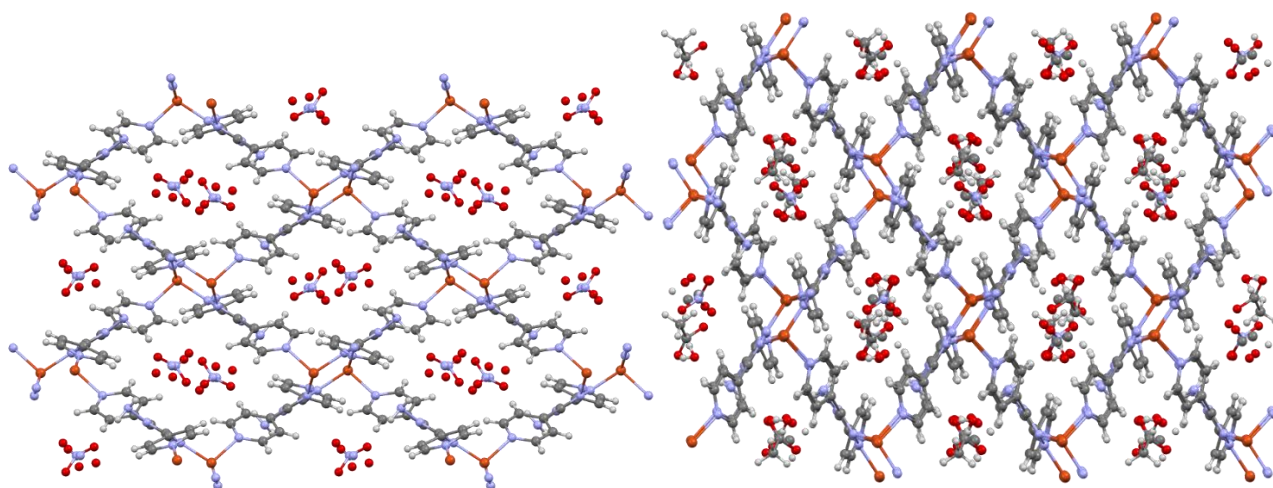
Kuva 21: Vasen: Yhdisteen **2** (dimeeri) asymmetrinen yksikkö. Oikea: Yhdisteen **2** pakkautuminen c-akselin suuntaisesti.

Solvotermiset synteesit aloitettiin L1- NO_3 :n ja kuparinitraatin / sinkkinitraatin välisillä reaktioilla (1:1, 120 °C, 3 vrk). Näistä tuotteena saatiin kuparin tapauksessa kirkas, vihreä liuos ja sinkillä väritön liuos. Samanlainen synteesi tehtiin kuparilla refluksimalla seosta 60 °C:ssa kahden päivän ajan, jolloin muodostui samanlainen vihreä liuos. Näiden synteesien perusteella pääteltiin, että metallien nitraattisuolat eivät ole tarpeeksi reaktiivisia deprotonoimaan ligandin nitraattisuola. Tällöin

siirryttiin käyttämään kupariasetaattia, jolloin kiteytyksistä 042 ja 043 saatiin odottamattomasti keltaisia kiteitä (kuva 22), jotka osoittautuivat 3D-MOF rakenteeksi. Kiteiden keltainen väri johtui kuparin pelkistymisestä hapetusluvulle +I. Näistä kiteytyksistä tehtiin myös toistoja, jolloin tuotetta saatiin tuotettua lisää, mutta hyvin vaihtelevilla saannoilla. Yhdisteet **3** ja **4** todettiin samaksi yhdisteeksi, mutta niiden kiderakenteissa on pieniä eroja. Kuvasta 22 nähdään kummankin rakenteen asymmetriset yksiköt. Yhdisteen **3** asymmetrinen yksikkö koostuu yhdestä ligandista ja kuparista sekä yhdestä epäjärjestyneestä nitraatista. Yhdisteen **4** asymmetrinen yksikkö on siihen verrattuna kaksinkertainen, mutta epäjärjestyneen nitraatin lisäksi se sisältää epäjärjestyneen asetaatin ja vesimolekyylin. Kummankin rakenteen alkeiskoppiin kuuluu neljä yksikköä ja niiden avaruusryhmä on sama monokliininen $P2_1/c$. Kupariatomit ovat rakenteissa koordinoituneet tetraedrisesti neljän ligandin triatsoli- tai pyridyylylityppi atomeihin. Näin ne muodostavat kolmiulotteisen rakenteen (kuva 23), jonka vinoneliön muotoisiin kanaviin ovat sijoittuneena vapaat anionit/liuotinmolekyylit.



Kuva 22: Ylävasen: Kiteytyksen 043 toistosta saatuja kiteitä. Yläoikea: Yhdisteen **3** (3D-MOF) asymmetrinen yksikkö. Alhaalla: Yhdisteen **4** (3D-MOF) asymmetrinen yksikkö. Atomit ilman sidoksia kuvaavat epäjärjestystä anioneissa.

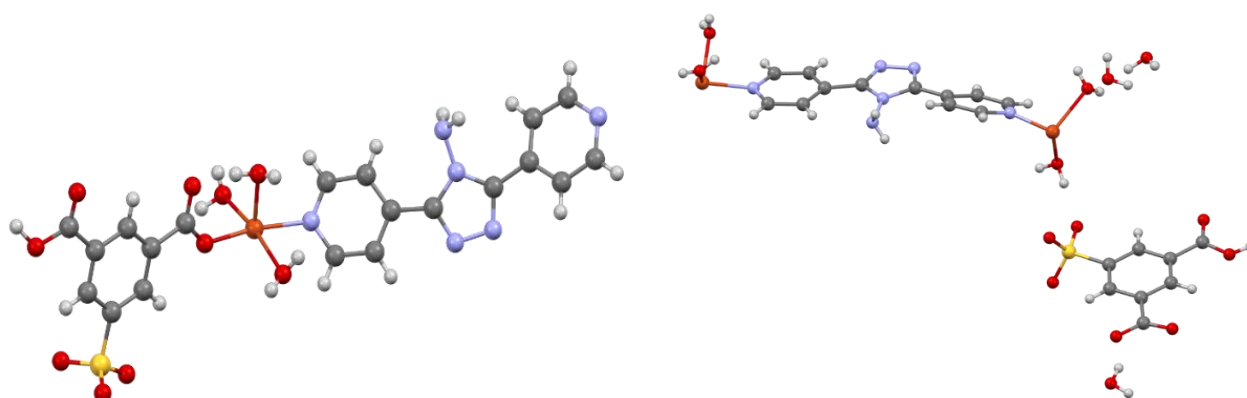


Kuva 23: Vasen: Yhdisteen **3** (3D-MOF) pakkautuminen a -akselin suunnasta katsottuna. Oikea: Yhdisteen **4** (3D-MOF) pakkautuminen kidetason $(-1\ 0\ 1)$ suunnasta katsottuna.

Rakennetietokantojen perusteella lähin vastine yhdisteille **3/4** on Dong *et al.*⁶¹ raportoima 3D-MOF rakenne CSD-tunnisteella QAPPUT. Tässä rakenteessa on käytetty samaa ligandia, mutta metallisuolana käytettiin hopea(I)perkloraattia. Ag-atomit ovat samalla lailla koordinoituneina kahden ligandin pyridiylityppiin ja kahden ligandin triatsolityppiin, kuin yhdisteiden **3/4** tapauksissa. Yhdisteen 3D-verkosto muodostaa myös samanlaisia vinoneliön muotoisia kanavia, joissa perkloraattianionit ja vesimolekyylit sijaitsevat. Yhdisteiden samanlaisuus on todennäköisesti hopean(I) ja kuparin(I) suosiman tetraedrisen koordinaation ansiota. Yhdisteet kuitenkin myös eroavat toisistaan kemialliselta koostumukseltaan ja kidehila pakkautumiseltaan.⁶¹

Solvotermisiä synteesejä jatkettiin yrittämällä optimoida yhdisteiden **3/4** synteesejä sekä muodostaa uusia rakenteita sinkkiasetaatin avulla. Matalammassa lämpötilassa (90 °C) kuparilla ja sinkillä tehdyt synteesit (073–076) tuottivat vain neutraalia ligandia, kuten myös 120 °C:ssa tehdyt synteesit sinkillä (077 ja 078). Kuparisuoloilla testattiin myös pienempiä ainemääriä ja erilaista ligandi-metalli suhdetta 2:1, 120 °C:ssa, mutta näilläkin muutoksilla ei uusia yhdisteitä reaktioista muodostunut. Näin ollen näyttää siltä, että yhdisteiden **3/4** muodostuminen vaatii 120 °C:n lämpötilan, jossa kuparin pelkistyminen tapahtuu (tuntemattomaksi jäävän reaktiomekanismin kautta) ja neutraali ligandi reagoi pelkistyneen kuparin kanssa. Tuotteiden vaihteleva saanto saattoi johtua solvotermisten synteesien reaktio- ja jäähdytysaikojen eroista tai reaktioissa autogeenisesti syntyneen paineen eroista.

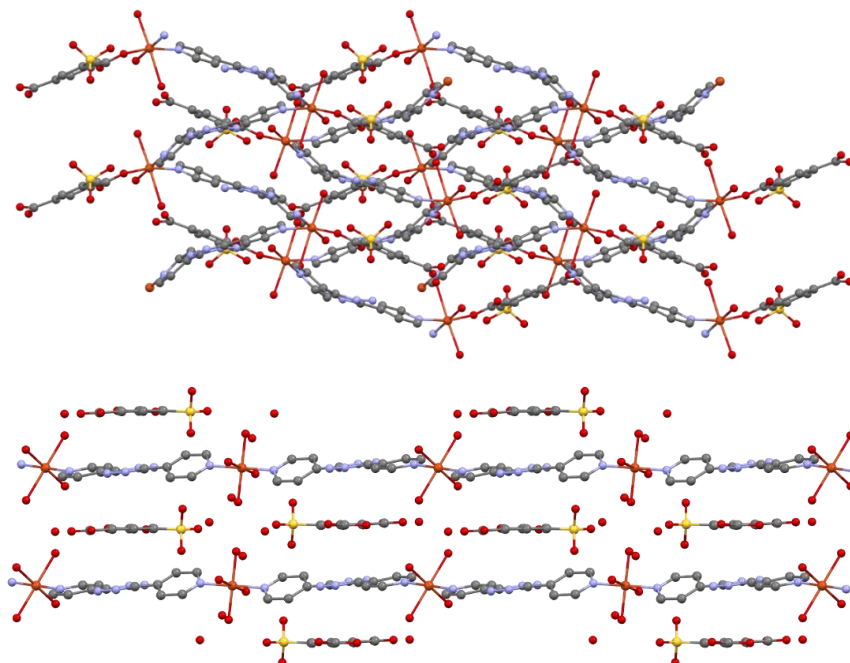
Seuraavaksi solvotermisissä synteeseissä ryhdyttiin käyttämään ns. apuligandeja MOF:ien muodostumisen helpottamiseksi. Ensimmäiset avustavat ligandit olivat 5-aminoisoftaalihappo ja 5-sulfoisoftaalihapon Na-suola. 5-aminoisoftaalihapon kanssa ei saatu MOF-rakenteita muodostettua, luultavasti sen huonon vesiliukoisuuden vuoksi. Ainoat saadut yksittäiskiteet synteeseistä, joissa sitä käytettiin, vastasivat rakenteeltaan neutraalia ligandia 1 tai neutraalia 5-aminoisoftaalihappoa. 5-sulfoisoftaalihapon Na-suola sen sijaan liukenee helposti veteen ja kupariasetaatin sekä L1-NO₃:n kanssa se muodosti reaktiossa 072 (L:L:M = 1:1:1, 90 °C, 3 vrk) 1D-MOF:n (yhdiste **5**). Kyseessä on kahden erilaisen ligandin MOF, jossa kupariatomeihin on koordinoitunut ligandia 1 ja 5-sulfoisoftaalihappoa, jotka muodostavat kaarevia polymeeriketjuja. MOF:n havaittiin myös muuttavan rakennettaan itsestään n. kolmessa viikossa, jos kiteytysliuos jätettiin haihtumaan ja se hitaasti saturoitui liuottimen haihtumisen myötä. Tällöin muodostui samanlainen 1D-MOF rakenne (yhdiste **6**), jossa 5-sulfoisoftaalihappo korvautui ligandilla 1 ja 5-sulfoisoftaalihappo jäi anioniksi rakenteeseen. Nämä kummatkin rakenteet on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24: Vasen: Yhdisteen **5** (1D-MOF) asymmetrinen yksikkö. Oikea: Yhdisteen **6** (1D-MOF) asymmetrinen yksikkö.

Yhdisteen **5** avaruusryhmä on monokliininen $P2_1/n$ ja yhdisteen **6** trikliininen $P-1$. Kummassakin yhdisteessä kuparit ovat oktaedrisesti koordinoituneita, mutta koska yhdisteen **6** kupari ei ole koordinoitunut 5-sulfoisoftaalihappoon, niin se on koordinoitunut yhteen ylimääräiseen vesimolekyylisiin. Vaikka yhdiste **5** on koordinoitunut myös 5-sulfoisoftaalihappoon, niin jatkuva 1D-ketju muodostuu ligandin 1 kautta, sillä 5-sulfoisoftaalihapon toinen happoryhmä on protonoitunut, siten terminoiden polymeerisen ketjun. Tämän takia yhdisteen **5** 1D-ketju on kulmikas ja kaareva, kun taas yhdisteen **6** 1D-ketju on lähes lineaarinen (kuva 25). Yhdistettä **5** saatiin myöhemmin muodostettua myös hyvin nopealla saturaatiokiteytyksellä. Kun lähtöaineiden vesiliuoksia

yhdistettiin, havaittiin vaalean saostuman muodostuminen. Tämän jälkeen, kun seosta lämmitettiin n. 70 asteeseen, saostuma muuttui vaalean siniseksi. Tästä jauhemaisesta tuotteesta mitattiin jauhediffraktiokuvio, joka vastasi hyvin yhdisteen **5** yksikidedatasta simuloidun kuvion kanssa.

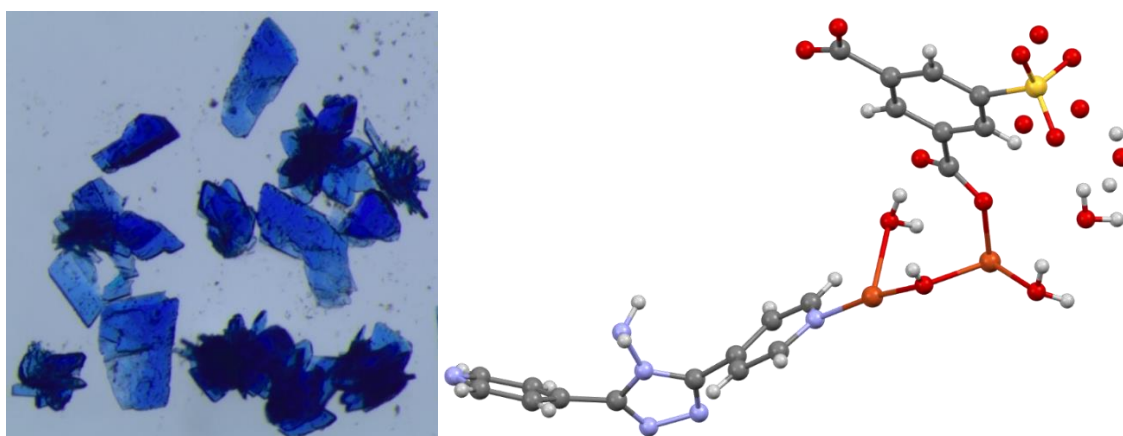


Kuva 25: Ylhäällä: Yhdisteen **5** pakkautuminen *c*-akselin suuntaisesti. Alhaalla: Yhdisteen **6** pakkautuminen *b*-akselin suuntaisesti. Vetyatomit on poistettu kuvista rakenteiden selkeyttämiseksi.

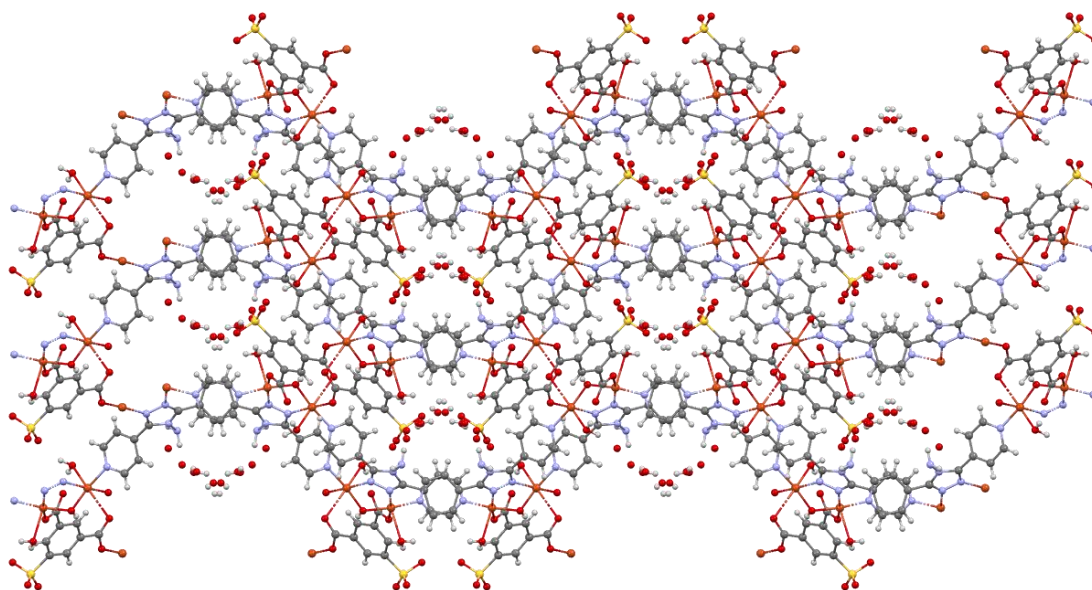
Ligandia **1** ja 5-sulfoisoftaalihappoa yhdistäviä MOF-rakenteita ei ole tiettävästi raportoitu kuin yksi Liu *et al.*⁶² toimesta (CSD-tunniste DEYHAS). Tämänkin rakenne on 1D-MOF, mutta kuparin sijaan metallina on käytetty kadmiumia (II). Rakenne eroaa yhdisteestä **5** myös sillä, että kun yhdisteessä **5** 1D-ketju jatkuu neutraalin ligandin **1** kautta ja 5-sulfoisoftaalihapon toinen karboksylaateista on protonoitunut, niin yhdisteessä DEYHAS, tilanne on päinvastoin. Rakenne on jatkuva 5-sulfoisoftaalihapon deprotonoituneiden karboksylaattien koordinaation kautta, kun taas ligandin **1** toinen pyridyylityppi on protonoitunut ja siten se estää rakenteen koordinoitumisen toisessa kideakselin suunnassa.⁶²

Synteesin 072 perusteella tehtiin solvotermiäinen synteesi samoilla yhdisteillä, mutta korkeammassa lämpötilassa (120 °C) ja suuremmilla metallipitoisuuksilla. Tällöin kiteytyksestä 090 saatiin 3D-MOF (yhdiste **7**), jossa ligandi **1** on koordinoitunut sen pyridyylityppien lisäksi myös sen atsotyypin

kautta. Kuvassa 26 on esitetty synteesisistä saatuja yksittäiskiteitä sekä rakenteen asymmetrinen yksikkö. Kaksi kupariatomia muodostavat noodin, jossa ne ovat yhteydessä toisiinsa hydroksi-sillan kautta. Kummankin kuparin koordinaatiogeometria on neliöpyramidi, mutta toisella niistä on oktaedrisessa asemassa 5-sulfoisoftaalihapon karbonyyli, joka on tavallista kupari-happi sidosta pidempi. Noodin kummatkin kuparit ovat koordinoituneet yhteen vesimolekyylisiin, triatsoliiniin, pyridiiniin, karboksylaattiin ja hydroksiin. Rakenteen alkeiskoppiin kuuluu neljä yksikköä ja sen avaruusryhmä on $P2_1/c$. Yhdisteen kolmiulotteinen pakkautuminen on melko tiivis, mutta rakenteen väliin jää pieniä kanavia/huokosia, joihin vapaat vesimolekyylit sijoittuvat (kuva 27). Huomionarvoista on se, että funktionaaliset sulfonaatti- ja aminoryhmät kohdistuvat kanavan suuntaan. Kuten aiemmin kerrottiin, CSD-tunnisteen DEYHAS⁶² omaava yhdiste on ainoa raportoitu MOF-rakenne, joka sisältää sekä ligandia 1 että 5-sulfoisoftaalihappoa. Tämän vuoksi yhdiste **7** on hyvin ainutlaatuinen sen monipuolisen koordinaation ja 3D-MOF rakenteen ansiosta.



Kuva 26: Vasen: Kiteytyksen 090 toistosta saatuja kiteitä. Oikea: Yhdisteen **7** (3D-MOF) asymmetrinen yksikkö. Atomit ilman sidoksia kuvaavat epäjärjestyistä sulfonaattiryhmässä ja vedessä.

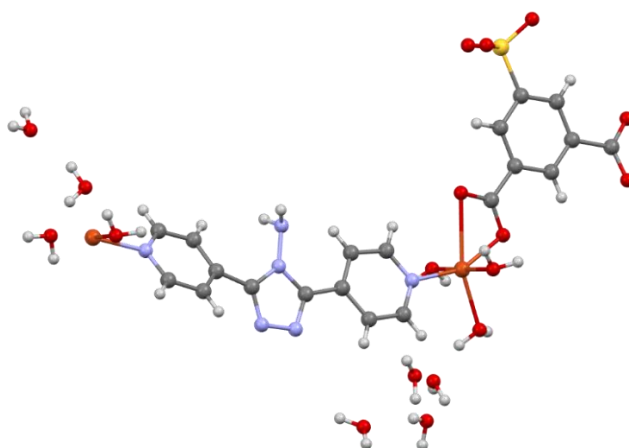


Kuva 27: Yhdisteen **7** (3D-MOF) pakkautuminen *c*-akselin suuntaisesti.

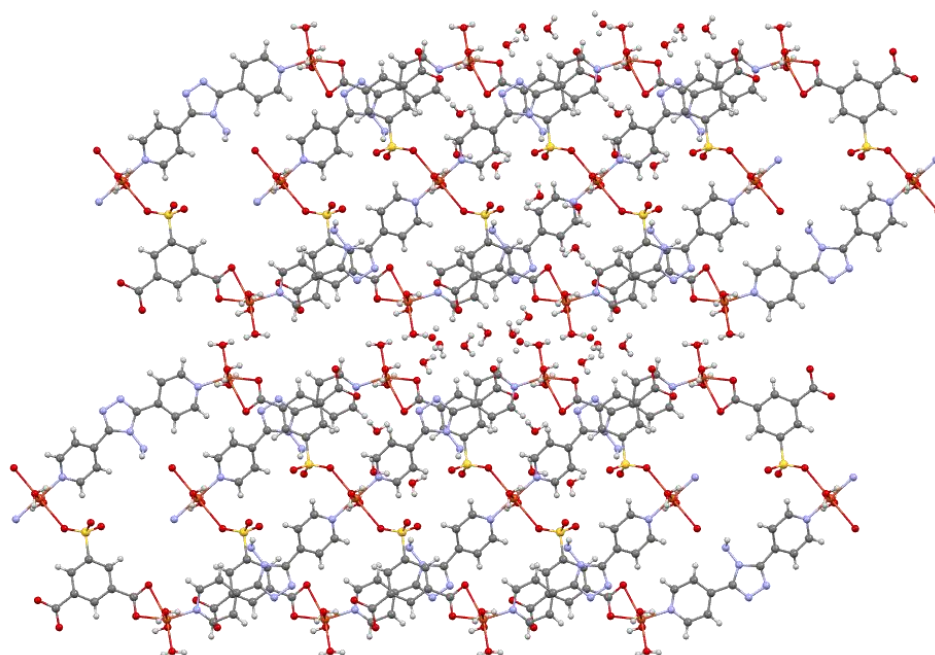
Yhdistettä **7** saatiin myös valmistettua yksinkertaisella synteesimenetelmällä ja puhtaana tuotteena vastaavanlaisella n. 5 minuutin lämmityksellä kuin yhdisteen **5** tapauksessa. Lähtöaineiden vesiliuoksia yhdistettäessä muodostui jälleen vaalea/sininen saostuma, mutta kun seosta lämmitettiin n. 70 asteeseen saostuma muuttui tumman siniseksi. Näin valmistettu tuote (**7B**) oli kuitenkin hyvin mikrokiteistä jauhetta verrattuna solvotermisessä reaktiossa muodostuneisiin yksittäiskiteen kokoiisiin partikkeleihin. Tuotteen jauhediffraktiokuvio vastasi kuitenkin täysin yksikidedatasta simuloitua kuviota. Solvotermisten synteesien tuotteet olivat yleisesti ottaen epäpuhtaampia tai MOF:ia oli vain pieni määrä koostumukseltaan tuntemattoman saostuman seassa, joten normaalipaineessa ja matalammassa lämpötilassa tehty nopeaan lämmitykseen perustuva reaktio osoittautui selvästi paremmaksi valmistustavaksi. Yhdisteen 3D-rakenteen muodostuminen oli luultavasti suuremman metallipitoisuuden ansiota, joka mahdollisti kuparinoodin muodostumisen sekä 5-sulfoisoftaalihapon karboksyylihappojen deprotonoitumisen asetaatin vaikutuksesta. Yhdisteessä **5** käytettiin samoja lähtöaineita, mutta koska kupariasetaattia oli vähemmän, sitä ei riittänyt 3D-rakenteen muodostamiseen. Lopulta yhdistettä **7** saatiin tuotettua lähes grammaskaalassa, 5 minuutin reaktiolla ja 93,5 % saannolla (0,8771 g).

Kiteytyksessä 090 muodostui myös paljon pienemmässä määrässä 1D-MOF:ia (yhdiste **8**), jossa sulfoisoftaalihapon sulfonaattiryhmä on koordinoitunut kupariin ja ligandi **1** on koordinoitunut vain sen pyridiylityppien kautta. Tämän rakenne on esitetty kuvassa 28. Rakenteessa on kaksi erilaista

kuparinoodia. Ensimmäinen noodi on geometrialtaan vääristynyt kuusikoordinaatio, jossa kupari on koordinoitunut kolmeen vesimolekyyliin, yhteen pyridiylityyppeen ja yhteen karboksylaattiin sen kummastakin hapesta. Toisen noodin geometria on oktaedrinen, jossa kupari on koordinoitunut kahteen vesimolekyyliin, kahteen pyridiylityyppeen ja kahteen sulfonaattiryhmään. Rakenteen avaruusryhmä on trikliininen *P*-1. Kiderakenteessa ketjut muodostavat tasomaisen kaksoisjuosteen, joka on jatkuva vain yhdessä kidesuunnassa (kuva 29). Näiden ketjujen väliin sijoittuu koordinoituneita ja vapaita vesimolekyyliä. Tätä 1D-MOF:ia ei yrityksistä huolimatta saatu valmistettua uudelleen, jonka seurauksena muita analyyseja yhdisteelle ei voitu tehdä.

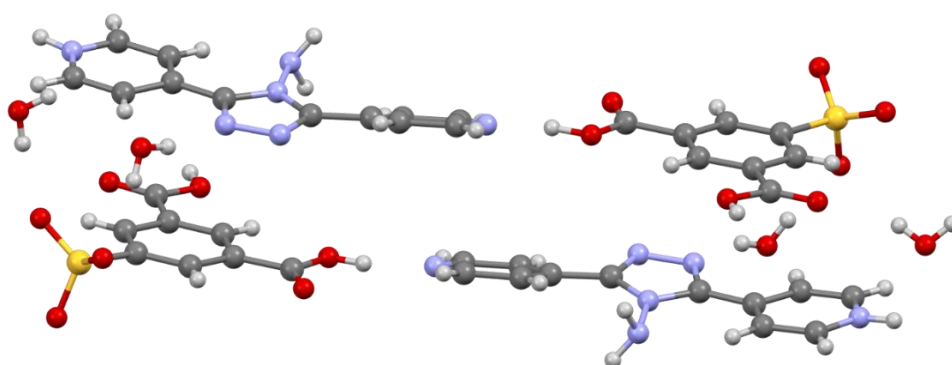


Kuva 28: Yhdisteen **8** (1D-MOF) asymmetrinen yksikkö.



Kuva 29: Yhdisteen **8** pakkautuminen *a*-akselin suuntaisesti.

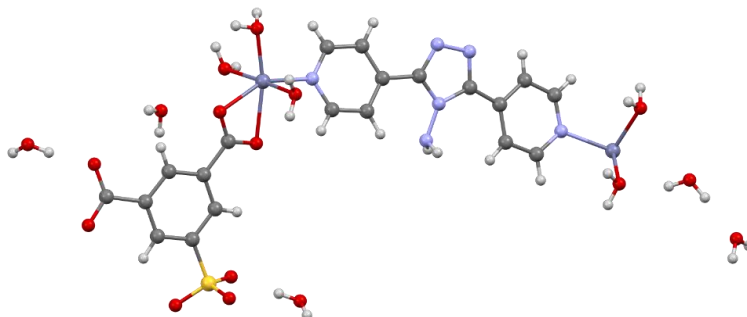
Kiteytyksestä 090 saatujen kokemusten perusteella 5-sulfoisoftaalihapon käyttöä apuligandina päätettiin jatkaa. Seuraavissa kompleksointireaktioissa kupariasetaatti korvattiin kuparinitraatilla ja kupariheksafluorosilikaatilla, ja solvotermisiä reaktioita tehtiin sekä neutraalilla ligandilla 1 että ligandin nitraattisuolalla. Synteeseiden tuloksena ei muodostunut aiemmin mainittua 3D-MOF-yhdistettä, mutta reaktioista 106 ja 108 muodostui jo aiemmin havaittua 1D-MOF:ia (yhdiste **6**), joka syntyi reaktion 072 tuloksena. Ks. rakenteessa 5-sulfoisoftaalihappo ei ollut osana verkkorakennetta, vaan se toimi varausta tasapainottavana anionina. Vastaava havainto tehtiin reaktiosta 105, kun käytettiin nitraattisuolan sijasta liukoisuudeltaan heikompaa neutraalia ligandia 1. On myös todettava, että edellä mainituissa reaktioissa MOF-yhdistettä **6** muodostui vain vähäisiä määriä kiteisessä muodossa. Lisäksi saturaatiokiteytyksessä 102 (L1-NO₃, 5-sip, Cu(NO₃)₂, L:L:M = 1:1:2) kiteytyi ligandin 1 ja 5-sulfoisoftaalihapon välinen suola (yhdiste **9**). Tämän rakenne on esitetty kuvassa 30. Rakenteessa ligandi 1 on protonoitunut vain yhdestä pyridiylitypestä ja siten sen varaus on +1. 5-sulfoisoftaalihapon karboksyylihapot eivät ole deprotonoituneet, mutta sulfonihapporyhmä on, joten sen varaus on -1. Asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta molekyylisestä kumpaakin ligandia sekä neljästä vesimolekyylisestä, jolloin suola on stoikiometrialtaan dihydraatti. Rakenteen avaruusryhmä on monokliininen *P2₁/c*. Rakenne on kemialliselta koostumukseltaan täysin sama kuin Du *et al.*⁶³ raportoima kiderakenne (CSD-tunniste NUGZUL). Rakenteiden molekulaarinen pakkautuminen kuitenkin eroaa toisistaan hieman, ja näin ollen kiderakenteet ovat keskenään polymorfeja. Tämä myös nähdään vertailemalla niiden yksikiderakenteista simuloituja jauhediffraktiokuvioita keskenään (Liite 3).



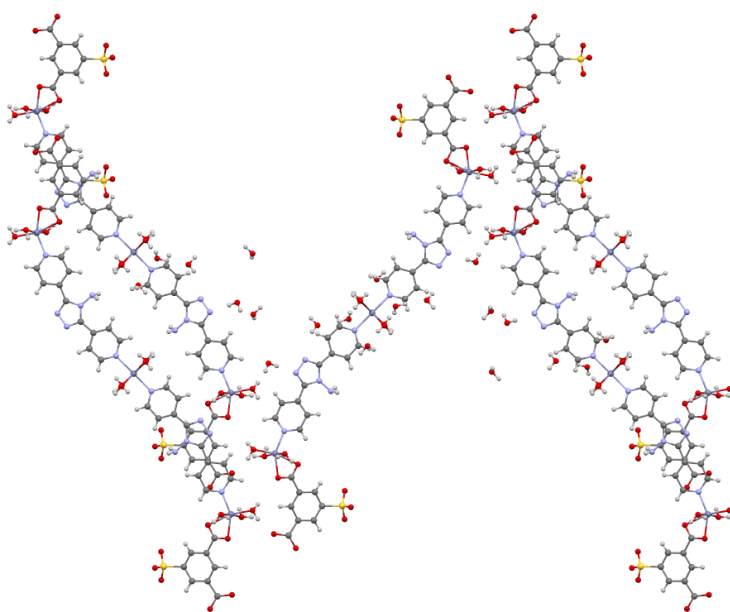
Kuva 30: Yhdisteen **9** (suola) asymmetrinen yksikkö.

Seuraavissa kompleksointireaktioissa käytettiin edelleen ligandin 1 ja 5-sulfoisoftaalihapon kombinaatiota, mutta kuparisuolojen sijasta reaktioissa käytettiin sinkkisuoloja.

Kompleksointireaktioita tehtiin sekä solvotermisillä että saturaatiomenetelmillä, käyttäen sinkkinitraattia tai sinkkiasetaattia. Reaktiosta 113 muodostui värittömiä valkeita kiteitä, jotka kiderakennemäärityksessä osoittautuivat dimeeriseksi rakenteeksi (yhdiste **10**). Rakenteen asymmetrinen yksikkö (kuva 31) koostuu puolikkaasta dimeeristä, johon sisältyy yksi kappale kumpaakin ligandityyppiä ja puolitoista sinkkiatomia. Rakenne on hyvin samanlainen yhdisteen **8** kanssa, mutta sillä poikkeuksella, että 5-sulfoisoftaalihapon sulfonaattiryhmät eivät ole koordinoituneet mihinkään, ja rakenteessa esiintyy kristallografisesti kaksi erilaista sinkkinoodia. Näistä ensimmäinen on vääristyneessä oktaedrisessä geometriassa oleva sinkki, johon on sitoutunut karboksyyli- ja pyridyyliryhmiä sekä vesimolekyylejä. Toisen sinkin oktaedrinen geometria on tavanomaisempi ja siihen on sitoutunut neljä vesimolekyyleä ja kaksi pyridyyliryhmää. Kuvasta 32 nähdään dimeeriyksiköiden rakenne ja niiden pakkautuminen kidehilassa.



Kuva 31: Yhdisteen **10** (dimeeri) asymmetrinen yksikkö.



Kuva 32: Yhdisteen **10** (dimeeri) pakkautuminen *a*-akselin suuntaisesti.

Kolmantena sekundäärisenä ligandina käytettiin 3-aminobentsoehappoa, jonka ajateltiin muodostavan SBU-yksiköitä metallien kanssa ja siten mahdollisesti edistävän MOF:ien muodostumista ligandin 1 kanssa. Saturaatiokiteytyksessä 127 ligandin 1 nitraattisuolan, 3-aminobentsoehapon ja kupariasetaatin (L:L:M = 1:1:1) reaktiossa muodostui lämmityksen yhteydessä tummanvihreä saostuma. Jauhemaiselle lopputuotteelle PXRD-menetelmällä tehdyn kidefaasin tunnistusanalyysin perusteella vihreä saostuma ei ollut mikään reaktiossa käytetyistä lähtöaineista, mutta sille ei myöskään löytynyt mitään vastaavuutta tietokannasta. Yhdiste ei myöskään yrityksistä huolimatta kiteytynyt yksittäiskiteisenä, joten sen rakennetta ei saatu varmistettua. 3-aminobentsoehapolla ja ligandin 1 nitraattisuolalla tehtiin myös solvotermisiä kiteytyksiä kupariasetaatin ja sinkkinitraatin kanssa. Näidenkin reaktioiden osalta lopputuotteena ei muodostunut mitattavia yksittäiskiteitä.

9.2 Ligandin 1 heksafluorosilikaattisuola

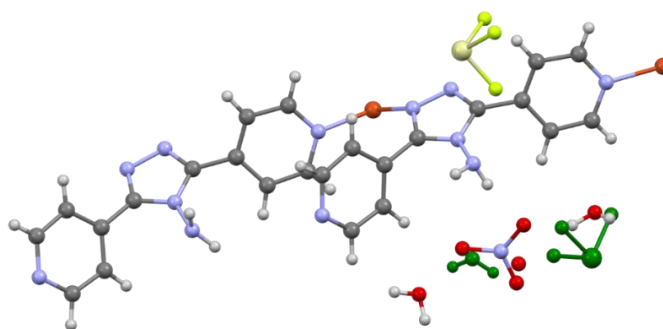
Ligandin heksafluorosilikaattisuolalla (L1-SiF₆) pyrittiin valmistamaan MOF:eja, joissa heksafluorosilikaatti olisi SIFSIX-3-Cu MOF-yhdisteen tapaan osana verkkorakennetta, sen sijaan, että anioni sijaitsee varauksen tasapainottajana rakenteen huokosissa. Taulukkoon 4 on koottu niiden kiderakenteiden kideparametrit, joissa SiF₆-anioni on osallisena.

Taulukko 4: Ligandin 1 SiF₆-suolalla valmistettujen rakenteiden alkeiskoppiparametrit.

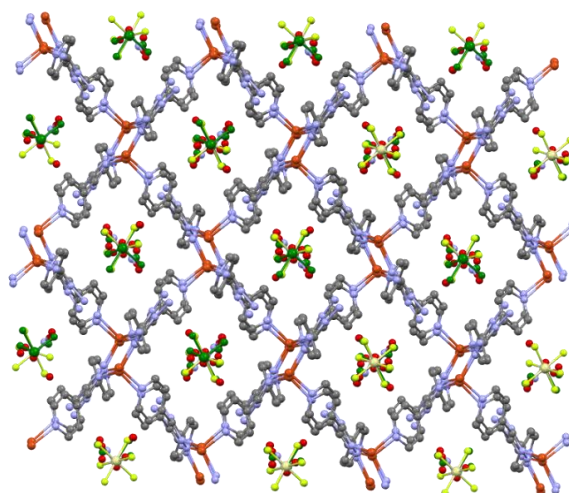
Alkeiskoppi parametrit	11	12	13
Empiirinen kaava	C ₂₄ H ₂₄ Cu ₂ F _{3.75} N _{12.75} O _{4.25} Si _{0.63}	C ₂₄ H ₃₄ CuF ₁₂ N ₁₂ O ₆ Si ₂	C ₃₆ H ₅₅ Cu _{1.5} F ₁₈ N ₁₈ O ₁₁ Si ₃
Avaruusryhmä	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> / Å	11.7977(3)	33.9211(10)	7.1430(5)
<i>b</i> / Å	13.6133(3)	7.0248(2)	18.3374(13)
<i>c</i> / Å	18.3881(3)	14.6392(5)	21.8285(11)
alpha/ °	89.9849(17)	90	70.338(6)
beta/ °	75.8517(17)	94.273(3)	86.447(5)
gamma/ °	89.9967(19)	90	83.405(6)
<i>V</i> / Å ³	2863.65(11)	3478.67(19)	2673.80(3)

Ensimmäiset ligandin 1 SiF₆-suolaa sisältävät solvotermiset reaktiot tehtiin kompleksointina kuparinitraatti ja -asetaatissuolajen kanssa. Solvotermisen reaktion 087 (CuNO₃, L:M = 1:1) tuloksena kiteytyi 3D-MOF (yhdiste **11**), joka oli rakenteeltaan hyvin samanlainen kuin aiemmin

karakterisoidut yhdisteet **3/4**. Nyt muodostuneessa yhdisteessä kupariatomit olivat jälleen pelkistyneet hapetusasteelle +1, joka oli pääteltävissä myös kiteiden kellertävästä väristä kupariyhdisteille tyypillisten sinivihreiden sävyjen sijaan. Rakenteen asymmetrinen yksikkö (kuva 33) on lähes täysin sama kuin **4** yhdisteellä, mutta asetaatin sijasta se sisältää (puolikkaan) SiF_6^- -anionin. Heksafluorosilikaatti ei kuitenkaan ole koordinoitunut rakenteeseen, kuten kompleksoinnin tavoitteena oli. Rakenteen toiselle SiF_6^- -anionille, nitraattianionille ja yhdelle vesimolekyyllille asetettiin miehitysparametreiksi 0.25 tai 0.75 niiden epäjärjestymisen takia. Kupariatomit ovat samalla tavalla koordinoituneet, kuin yhdisteiden **4/3** tapauksessa, tetraedrisesti kahteen atsotyyppiin ja kahteen pyridiylityppiin. Kidehilassa rakenne muodostaa samanlaisen kolmiulotteisen rakenteen, joka sisältää vinoneliön muotoisia kanavia, joihin vapaat vesimolekyylit ja anionit sijoittuvat (kuva 34).

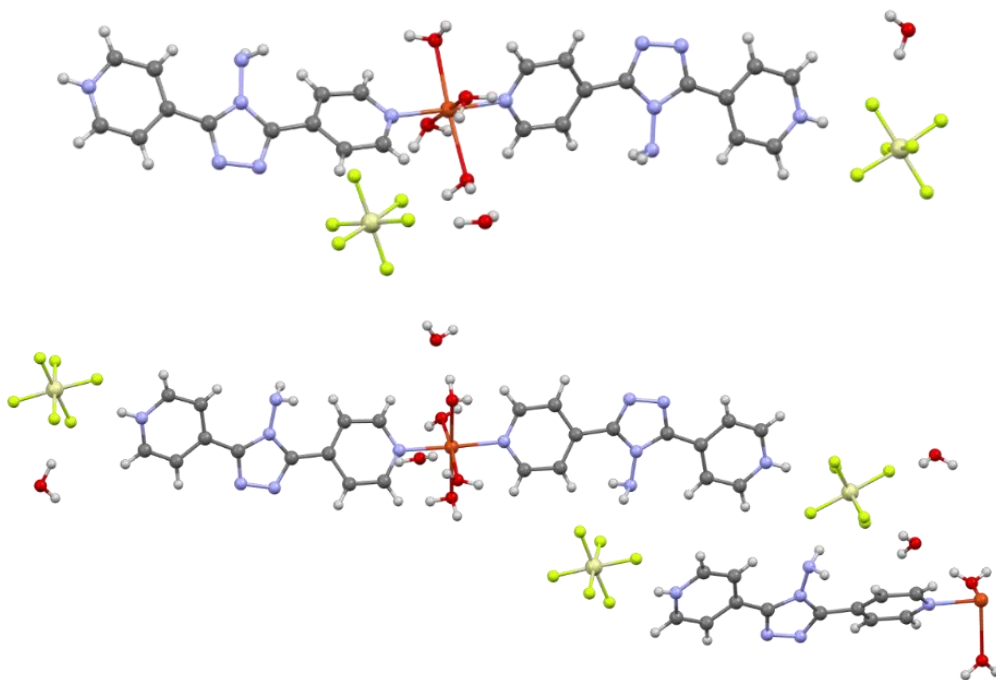


Kuva 33: Yhdisteen **11** (3D-MOF) asymmetrinen yksikkö. Tummanvihreät vesi ja heksafluorosilikaatti ovat kokonaan epäjärjestyneitä, kun taas yksittäinen sitoutumaton happiatomi kuvaa nitraatin osittaista epäjärjestymistä.



Kuva 34: Yhdisteen **11** (3D-MOF) pakkautuminen kidetason (1 0 1) suuntaisesti. Tummanvihreät vesi ja heksafluorosilikaatti ovat epäjärjestyneitä.

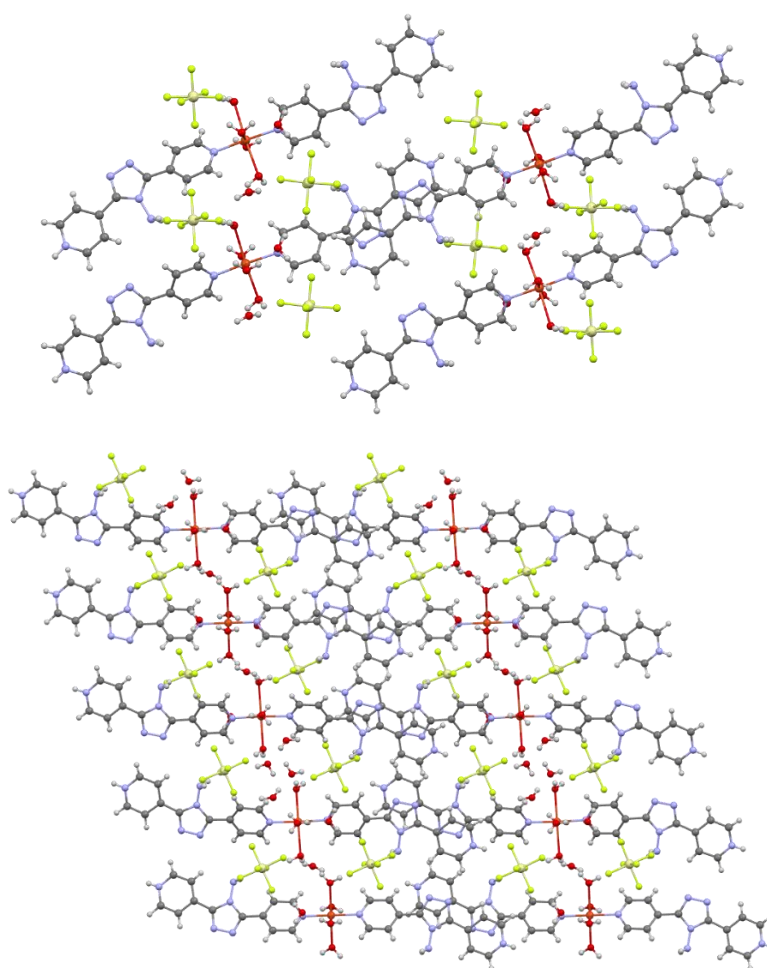
Useissa saturaatioreaktioissa, joissa käytettiin kupariasetaattia, havaittiin synteessin lopputuloksena vapaan ligandin kiteytyviä. Näin ollen voidaan olettaa, että asetaattianioni kykenee deprotonoimaan ligandin, joka sen seurauksena menettää vesiliukoisuutensa ja kiteytyy liuoksesta. Havaintojen pohjalta, kupariasetaatti korvattiin reaktioissa kupariheksafluorosilikaatilla, jolloin sekä ligandilla että metallilla oli sama anioni. Solvotermisestä reaktiosta ei muodostunut saostumaa tai yksittäiskiteitä, mutta kun reaktiota jatkettiin hitaalla haihduttamisella, muodostui vihreitä yksittäiskiteitä (kiteytys 093). Nämä osoittautuivat hydratoituneeksi dimeerirakenteeksi (6 vettä dimeeriä kohti; yhdiste **12**), jossa heksafluorosilikaatti ei osallistunut dimeeriseen osaan, vaan oli erillisenä anionina. Samoilla lähtöaineilla tehtiin myös saturaatiokiteytys (093C), jolloin kiteytysliuoksesta alkoi muodostumaan n. 30 minuutin kuluttua reaktion käynnistyksestä tumman ja vaalean sinisiä kiteitä. Tumman siniset kiteet osoittautuivat rakennemäärityksen perusteella olevan edellä kuvailun dimeerin eri tavalla hydratoitunut muoto (yhdiste **13**), jossa osin epäjärjestyneiden kidevesien määrä on dimeeriä kohti n. 7,3, kun se toisessa rakennemuodossa oli 6. Näin hydratoitunut muoto on myös pakkautumiseltaan erilainen. Kummankin rakenteen asymmetriset yksiköt on esitetty kuvassa 35.



Kuva 35: Ylhäällä: Yhdisteen **12** (dimeerin heksahydraatti) asymmetrinen yksikkö. Alhaalla: Yhdisteen **13** (dimeerin undekahydraatti) asymmetrinen yksikkö.

Kupariatomien koordinaatiogeometria kummassakin rakenteessa on oktaedrinen, niiden sitoutuessa kahteen pyridyliin ja neljään vesimolekyyliin. Yhdisteen **12** avaruusryhmä on monokliininen $P2_1/c$

ja yhdisteen **13** trikliininen *P-1*. Yhdisteet eroavat toisistaan vain vapaiden vesimolekyylien määrän suhteen, mikä tekee niiden kidehilasta hieman erilaisen ja siten myös asymmetriset yksiköt eroavat hieman toisistaan. Yhdisteen **13** asymmetrinen yksikkö vastaa yhtä ja puolta dimeerimolekyyliä, jolloin se sisältää kolme SiF_6 -anionia. Suhteuttamalla asymmetrisen yksikön sisältämät vesimolekyylit (11) yhtä dimeeriä kohden, saadaan yhdisteen **13** määritelmäksi ~7,3-hydraatti. Kuten kuvasta 36 on nähtävissä, yhdisteiden pakkautuminen kidehilassa on hyvin samankaltainen, dimeerien pakkautuessa tiivistä toisiaan vasten muodostaen kanaviston, jonka täytteenä ovat anionit ja vesimolekyylit.



Kuva 36: Ylhäällä: Yhdisteen **12** pakkautuminen *b*-akselin suuntaisesti. Alhaalla: Yhdisteen **13** pakkautuminen *a*-akselin suuntaisesti.

Myöhemmin dimeerin vesipitoisemman hydraatin muotoa havaittiin muodostuneen myös $\text{L1-SiF}_6:n$ ja kuparinitraatin pitempiaikaisella *n.* kuukauden mittaisella saturaatiokiteytyksellä (091B). Näin ollen, näyttää siltä, että solvotermisellä reaktiolla ennen saturaatiokiteytystä on ollut jokin rooli, jonka seurauksena vähäisempi hydraattimuoto **12** muodostui yhdisteen **13** sijasta. Mutta erilaisten anionien

vaikutusta ei myöskään voida poissulkea, yhdisteen **12** synteesissä niiden ollessa pelkästään SiF_6^- -anioneja, kun taas reaktiossa 091B mukana oli myös nitraattianioneja. Huomattavaa kummassakin rakenteessa on se, että vain yksi ligandin pyridiyleistä on deprotonoitunut ja SiF_6^- -anionit eivät muodostaneet polymeeristä rakennetta kuparinooidien kanssa. Näin ollen vaikuttaa siltä, että vesiliuoksessa tehdyissä reaktioissa vesi koordinoituu SiF_6^- -anioneja herkemmin kuparinoodeihin, joten polymeerisen rakenteen muodostuminen saattaisi olla todennäköisempi, jos reaktiot olisi tehty orgaanisessa liuotimessa, kuten DMF:ssä. Kationisen ligandin 1 deprotonoimiseksi kokonaan ja siten mahdollisen MOF-rakenteen muodostamiseksi, metalli-ligandi suhteita muutettiin ja samalla solvotermisen reaktio tehtiin matalammassa reaktiolämpötilassa (90 °C). Lisäkokeiden lopputuloksina muodostui aina jompaa kumpaa hydratoituneista dimeerirakenteista. L1- SiF_6^- :llä tehtiin myös saturaatio/solvotermisiä reaktioita käyttäen sinkkinitraattia, mutta reaktioiden lopputuotteina muodostui jauhemaisia tuotteita tai vaihtoehtoisesti liuokset eivät sisältäneet kiinteitä lopputuotteita.

9.3 Ligandi 2 ja sen natriumsuola

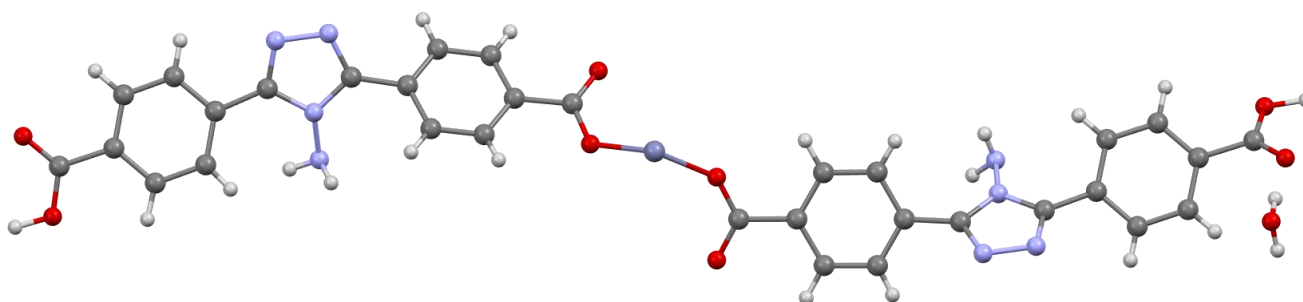
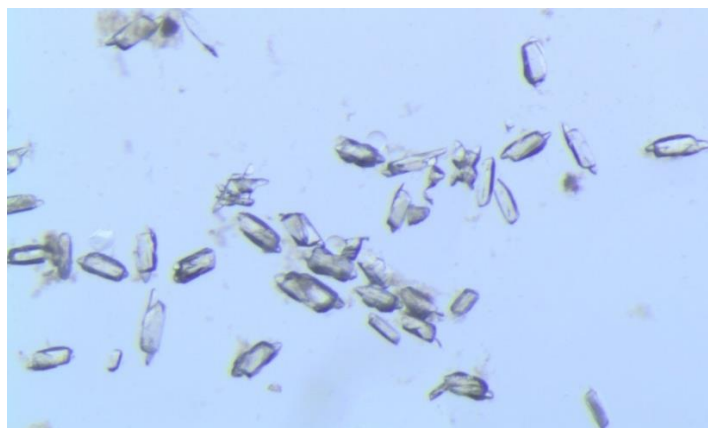
Ligandin 1 ohella ligandia 2 ja sen Na-suolaa kompleksoitettiin eri metallisuolojen kanssa sekä solvotermisillä reaktioilla että saturaatiokiteytyksillä. Taulukkoon 5 on koottu ligandia 2 sisältävien rakenteiden alkeiskoppiparametrit. Seuraavaksi käydään läpi tarkemmin ligandilla 2 saatujen rakenteiden valmistusta ja tuloksia.

Taulukko 5: Ligandia 2 käyttämällä saatujen rakenteiden alkeiskoppiparametrit.

Alkeiskoppi parametrit	14	15	16
Empiirinen kaava	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_9\text{Zn}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$
Avaruusryhmä	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 222 ₁
a/ Å	8.0099(6)	5.1250(5)	4.9360(5)
b/ Å	11.3411(5)	13.3355(11)	11.7153(12)
c/ Å	16.3868(7)	20.736(2)	26.010(4)
alpha/ °	78.035(4)	90	90
beta/ °	81.757(5)	90.370(11)	90
gamma/ °	83.990(5)	90	90
V/ Å ³	1436.88(14)	1417.20(2)	1504.00(3)

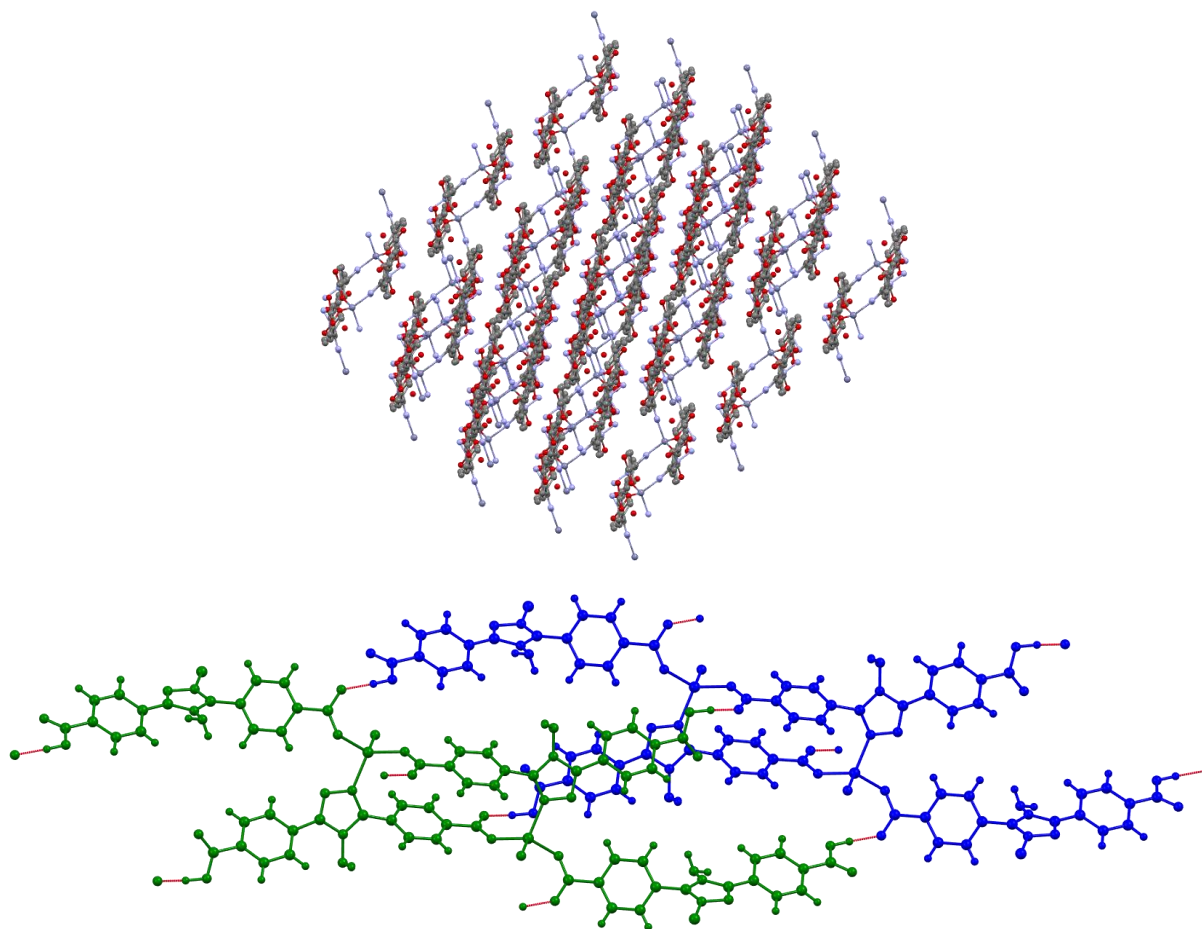
Ligandilla 2 MOF-synteesit aloitettiin Na-suolan (L2-Na) ja kuparisuolojen sekä apuligandina toimivan ligandin 1 nitraattisuolan välisillä solvotermisillä reaktioilla. Näissä Na-suolan havaittiin reagoivan kiivaasti metallisuolojen kanssa muodostamalla lähes välittömästi vihertävän saostuman. Samanlainen välitön saostuminen havaittiin myös, jos kuparisuolojen sijasta käytettiin sinkkisuoloja ja tai reaktiossa käytettiin jotakin työssä käytetyistä apuligandeista. PXRD-analyysien perusteella muodostuneet saostumat eivät kuitenkaan olleet ligandin neutraalia tai Na-suola muotoa, tai lähtöaineena käytetyn metallisuolan eri rakenne- tai hydraattimuotoja. Muutamissa reaktioissa jauheen joukossa oli muutamia värittömiä yksittäiskiteitä, jotka rakenneanalyysin perusteella osoittautuivat reaktiossa käytetyksi neutraaliksi ligandiksi.

Ligandin 2 Na-suolan osoittautuessa liian reaktiiviseksi, solvotermisiä synteesejä jatkettiin käyttämällä ligandin 2 neutraalia happomuotoa, edelleen kupari- ja sinkkisuolojen kanssa kompleksoiden. Synteesistrategian muutoksesta huolimatta reaktioiden tuloksena kiteytyi pääasiassa vain reagoimatonta neutraalia ligandia. Tämä ei sinänsä ollut kovinkaan yllättävää, koska neutraalin ligandin erittäin huono vesiliukoisuus oli ennalta jo tiedossa. Reaktioista tehtyjen havaintojen pohjalta ligandin 2 Na-suolaa päädyttiin käyttämään uudelleen reaktioissa, joissa käytettiin sinkkisuoloja. Solvotermisen reaktion 115 (ZnNO_3 , L:M = 1:1) tuote oli jälleen hienojakoinen jauhe, mutta erona aiempiin reaktioihin, saostuma jätettiin emäliuokseen, ja liuoksen annettiin haihtua hitaasti. Noin kuukauden kuluttua seokseen muodostui kiteitä (kuva 37). Kiteiden rakennemääritys osoitti niiden olevan 1D-MOF (yhdiste **14**), jossa sinkki on tetraedrisesti koordinoitunut kahteen triatsoli-tyypeen ja kahteen karboksylaattiryhmään. Trikliinisessä *P*-1 avaruusryhmässä kiteytyvän polymeerisen rakenteen asymmetrinen yksikkö esitetty kuvassa 37.



Kuva 37: Ylhäällä: Solvotermisestä reaktiosta 115 muodostuneita kiteitä. Alhaalla: Yhdisteen **14** (1D-MOF) asymmetrinen yksikkö.

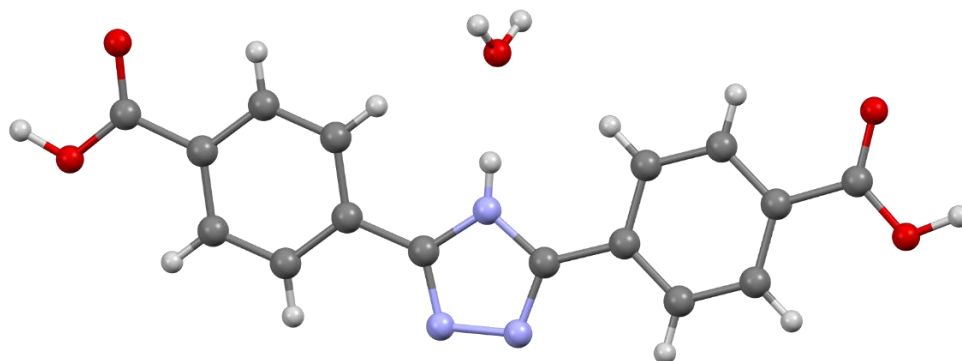
Erityistä rakenteessa **14** on se, että vain yksi ligandin karboksyylihapporyhmistä on koordinoitunut sinkkiin. Toinen karboksyylihapporyhmistä muodostaa vahvan, varauksellisen vetysidoksen viereisen polymeerisen ketjun yksittäisen ligandin vapaan karboksyylihapporyhmän kanssa. Rakenteen 1D-polymeeriset molekyyliketjut ovat kaksitasoisia ja kaksoisjuosteisia, joissa sinkkiatomit sijaitsevat periodisesti ketjurakenteen keskellä (kuva 38). Sinkkinooodeista ligandeja koordinoituu neljään suuntaan, mutta ketju on jatkuva vain yhteen kidesuuntaan triatsolityppien metallikoordinaation välityksellä. Kuvasta 38 nähdään että, vierekkäiset ketjut ovat toisiinsa limittyneitä intermolekulaaristen vetysidosten välityksellä. Kirjallisuuden perusteella ligandilla 2 valmistettuja MOF-rakenteita on raportoitu hyvin vähän. Wang *et al.*⁵² valmistama HUST-1 (CSD-tunniste ROTNUM) on yksi harvoista rakenteista. Sen kiderakenne ja koordinaatiogeometria on kuitenkin aivan erilainen yhdisteeseen **14** verrattuna. HUST-1 koostuu kahdeksankoordinoituvien zirkoniumatomien ja hydroksidi-ionien muodostamasta noodista sekä noodien välillä olevista ligandeista, jotka ovat koordinoituneet molemmista karboksylaattiryhmistään zirkoniumnoodeihin, muodostaen hyvin huokoisen 3D-MOF rakenteen.⁵²



Kuva 38: Ylhäällä: Yhdisteen **14** (1D-MOF) pakkautuminen kidetason (1 0 1) suuntaisesti. Vetyatomit on poistettu kuvasta rakenteen selkeyttämiseksi. Alhaalla: Yhdisteen **14** 1D-ketjujen liittymisen ja intramolekulaarinen vetysitoutuminen *a*-akselin suuntaisesti. Erilliset 1D-ketjut on esitetty sinisellä ja vihreällä ja niiden väliset vetysidokset punaisella värillä.

Yhdistettä **14** yritettiin valmistaa uudelleen myös neutraalin ligandin **2** avulla, mutta tuotteena muodostui toistuvasti vain reagoimatonta ligandia. Sinkkinitraatin sijasta kokeiltiin myös sinkkiasetaattia, jolloin reaktiossa muodostui hienojakoista jauhetta. PXRD-analyysin perusteella reaktiossa on mahdollisesti muodostunut MOF-yhdiste, mutta lopullista varmistusta ei saatu, koska yksittäiskiteitä ei reaktioissa saatu syntymään. Tämän jälkeen kiteytyksiä jatkettiin apuligandina toimivan ligandin **1** NO₃-suolan kanssa. Synteeseistä 119 (Cu(NO₃)₂, L:L:M = 1:1:4) ja 119C (Cu(NO₃)₂, L:L:M = 1:1:6) muodostui sekä vihreää saostumaa, että väriltään vaalean keltaisia yksittäiskiteitä. Yksittäiskiteiden rakennemääritys osoitti yhdisteen vastaavan ligandia **2**, mutta ilman triatsoliryhmään sitoutunutta aminoryhmää, joka oli vallitsevien reaktio-olosuhteiden myötä irronnut ligandista. (yhdiste **15**). Kuvassa 39 esitetyssä monokliinisessä avaruusryhmässä *C2/c* kiteytyneestä

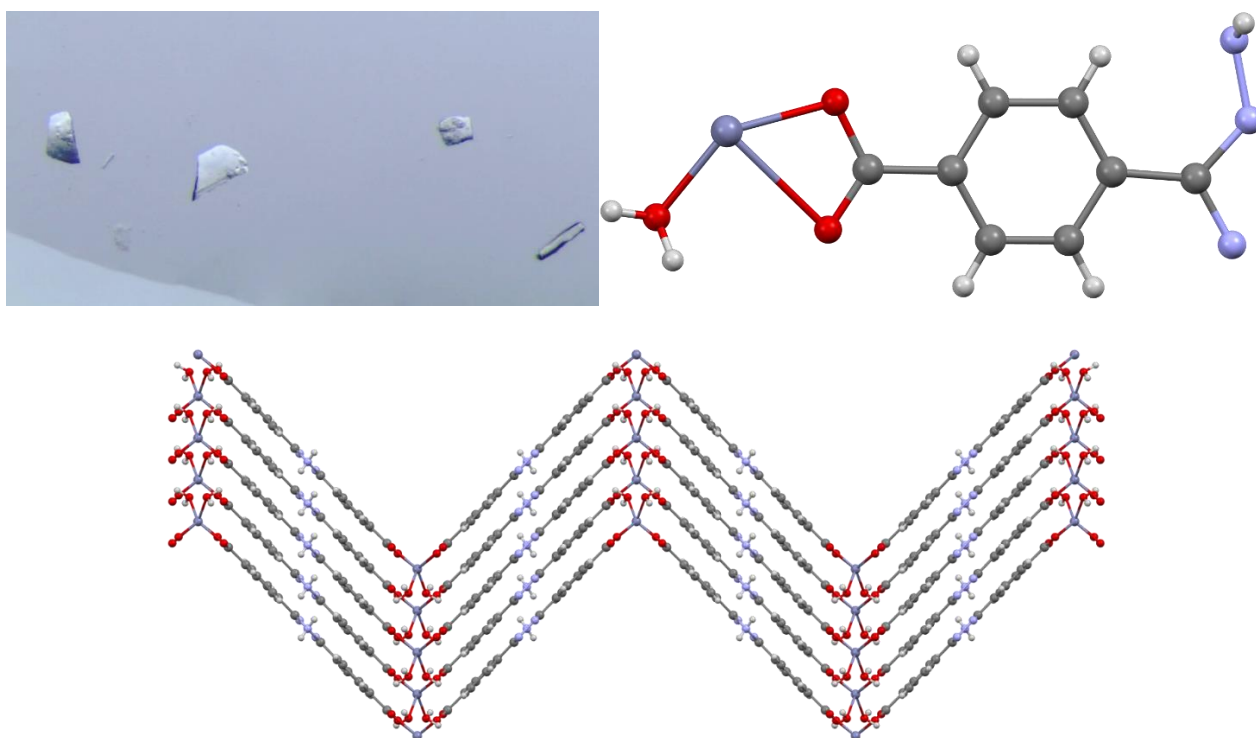
rakenteesta nähdään, kuinka alun alkaen triatsolirenkaaseen sitoutunut NH₂-ryhmä on korvautunut vedyllä, ja joka on vetysitoutunut läheiseen vesimolekyyliin. Aminoryhmän irtautuminen ligandista oli yllättävä tulos, koska ligandia on käytetty usein vastaavanlaisissa solvotermisissä reaktioissa, joissa lämpötila jää n. 120 °C:een tai sen alle. On mahdollista, että kyseistä yhdistettä on muodostunut epäpuhtautena jo itse ligandia syntetisoidessa, tai sitten vallitseva reaktio-olosuhde, jossa oli runsas nitraattipitoisuus, on edesauttanut aminoryhmän korvautumista protonilla.



Kuva 39: Yhdisteen **15** (aminoryhmän menettäneen ligandin 2 monohydraatti) rakenne.

Synteesissä 123 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, L:L:M = 1:1:4) neutraalin ligandin, 5-sulfoisoftaalihapon ja kupariasetaatin solvotermisellä reaktiolla kiteytyi tuotteena sinisiä kiteitä. Nämä kuitenkin osoittautuivat jo aiemmin raportoiduksi kuparin ja 5-sulfoisoftaalihapon väliseksi dimeeriseksi rakenteeksi.⁶⁴ Synteesi toistettiin käyttämällä neutraalin ligandin sijasta sen Na-suolaa. Synteesin tuloksena kiteytyi sinisiä kiteitä, jotka edustivat edellä mainittua dimeeristä rakennetta, mutta kiteiden lisäksi muodostui myös mikrokiteistä jauhetta, jonka rakenteellista koostumusta ei saatu selvitettyä. Synteesissä 135, joka poikkesi synteesistä 123 käyttämällä kupariasetaatin sijasta sinkkinitraattia, kiteytyi kahdenlaisia kiteitä (kuva 40). Vaaleat blokkimaiset kiteet osoittautuivat rakenteeltaan samoiksi kuin **14**, mutta neulamaiset kiteet olivat rakennemäärityksen perusteella uudenlainen 1-D koordinaatiopolymeerinen MOF (yhdiste **16**). Kuvassa 40 on esitetty yhdisteen asymmetrinen yksikkö, joka koostuu puolikkaasta ligandista, sinkkinoodista ja yhdestä sinkkiin koordinoituneesta vesimolekyylistä. Alkeiskoppiin kuuluu kahdeksan tällaista yksikköä ja sen avaruusryhmä on ortorombinen $C222_1$. Toisin kuin yhdisteessä **14**, tässä rakenteessa ligandin kummatkin karboksyylihapot ovat deprotonoituneita. Tässäkin rakenteessa sinkki on tetraedrisesti koordinoitunut, mutta nyt se on koordinoitunut kahteen karboksylaattiin ja kahteen vesimolekyyliin. Lisäksi vaikka koordinaatio on geometrialtaan tetraedri, niin sinkki on koordinoitunut kuuteen atomiin karboksyyliiryhmien koordinoituessa sinkkiin kaksihampaisesti. Toisin sanoen molemmat

karboksylaattiryhmän happiatomeista ovat sitoutuneet sinkkiin ja sidos karbonyylihapesta on n. 0,5 ångströmiä pitempi. Ligandit ovat pakkautuneet hyvin tiiviisti ja tasomaisesti, muodostaen hyvin kulmikkaan rinnakkaisesti pakkautuneen polymeerirakenteen (kuva 40). Tämäkin rakenne poikkeaa merkittävästi ligandilla 2 aiemmin raportoiduista rakenteista, kuten HUST-1 yhdisteestä.⁵² Yhdisteellä **16** ei ole oikeastaan muuta yhteistä yhdisteen HUST-1 kanssa kuin, että molemmissa tapauksissa ligandi on siltaavasti koordinoitunut sen molemmista karboksylaattiryhmistä. Sinkin vääristynyt kuusikoordinaatio ja rakenteen tiivis 1D-koordinaatiopolymeerien pakkautuminen eroaa huomattavasti HUST-1:n zirkoniumnoodien koordinaatiogeometriasta ja yhdisteen huokoisesta 3D-MOF rakenteesta.⁵² Yhdisteet **14** ja **16** ovat tällä hetkellä raportoitujen rakenteiden perusteella ainoat 1D-MOF rakenteet, mitä ligandilla 2 on valmistettu.



Kuva 40: Ylävasen: Kiteytyksestä 135 saatuja kiteitä. Yläoikea: Yhdisteen **16** (1D-MOF) asymmetrinen yksikkö. Alhaalla: Yhdisteen **16** pakkautuminen *b*-akselin suuntaisesti.

Yhdisteille **14** ja **16** tehtiin seuraavaksi synteesioptimointia, ja samalla solvotermisiä reaktioita jatkettiin apuligandien kanssa. Toisena sekundäärisenä ligandina käytettiin 3-aminobentsoehappoa, kuten ligandin 1 tapauksessa. Ligandin 2 natriumsuolaa reagoitettiin hydrotermisesti 3-aminobentsoehapon, kupari-/sinkkinitraattien sekä sinkkiasetaatin kanssa. Reaktio 131 muodosti

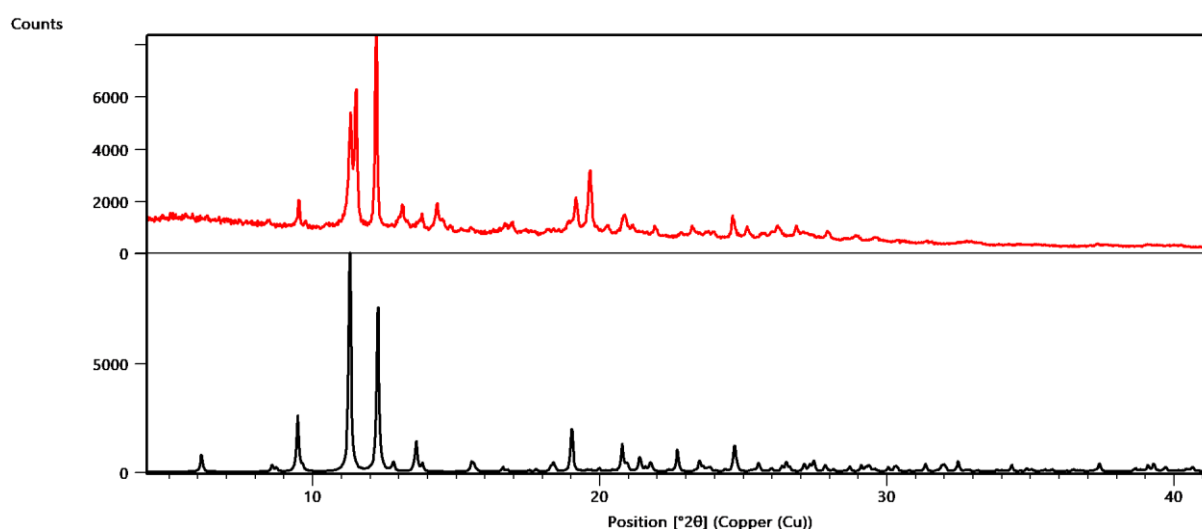
värittömiä neulamaisia kiteitä, mutta ne osoittautuivat rakennemäärityksen perusteella samaksi rakenteeksi yhdisteen **16** kanssa. Kuparinitraatin tai sinkkiasetaatin tapauksissa yksittäiskiteitä ei reaktioissa muodostunut.

Yhdistettä **14** ja **16** yritettiin valmistaa useilla eri synteesisimenetelmillä, tavoitteena lisätä reaktioiden synteesisaantoja ja faasipuhautta. Synteesisitoista tehtiin saturaatio, refluksointi ja solvotermisillä menetelmillä. Lisäksi reaktioiden ligandi-metallisuhteita varioitiin (esimerkiksi L:M = 1:4, 2:1, 1:6). Toistojen ja synteesisivariointien perusteella voitiin todeta, että yhdistettä **14** muodostuu vain solvotermisellä reaktiolla, mutta niistäkään yhdistettä ei sellaisenaan saatu eristettyä faasipuhautta. Kiteiden sekaan muodostui aina vaihteleva määrä yhdistettä **16** ja koostumukseltaan tuntematonta mikrokiteistä jauhetta (yhdiste **17**), joka muodostui myös ligandin Na-suolan ja metallisuolan välisessä reaktiossa. Yhdistettä **16** sen sijaan saatiin valmistettua myös saturaatio ja refluksointikiteytyksillä. Refluksointikiteytys osoittautui vaihtoehtoisista menetelmistä kaikkein tehokkaimmaksi sen tuottaessa lopputuotetta n. 4 tunnin reaktioajalla. Tässäkään tapauksessa lopputuote ei ollut täysin puhdasta, vaan seassa oli edelleen vähäinen määrä rakenteeltaan tuntematonta saostumaa (**17**). Samaa tuntematonta, mutta toistuvasti eri reaktioista havaittavaa kidefaasia oli myös saturaatiokiteytyksissä, joissa yhdistettä **16** muodostui yksittäiskiteinä n. kuukauden saturaatio-/haihdutuskiteytyksen jälkeen.

9.4 Synteesituotteiden PXRD-tulokset

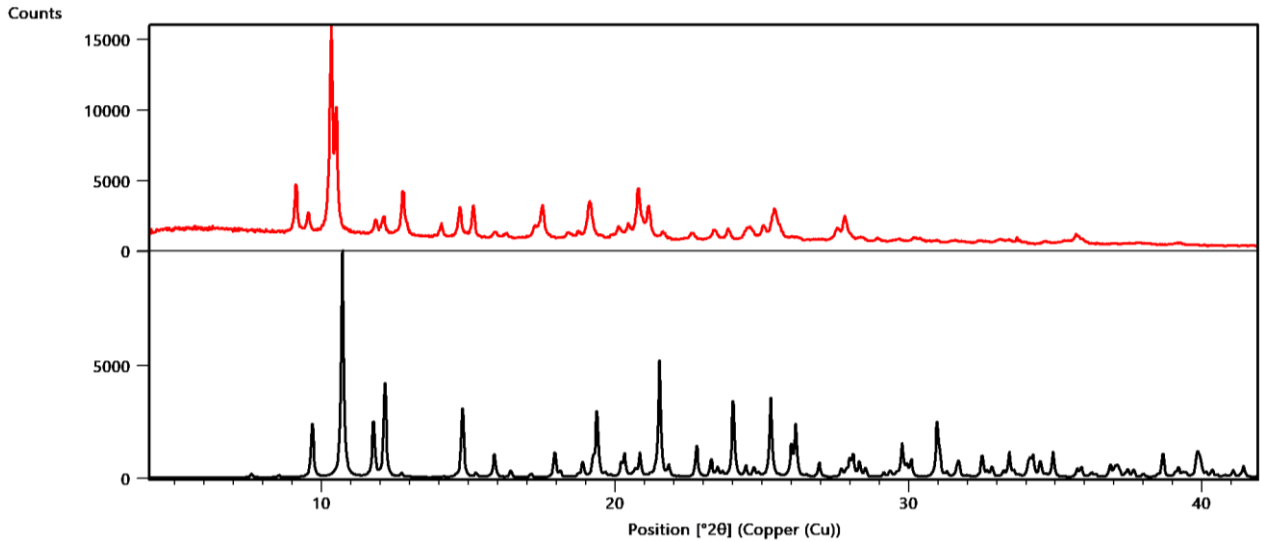
Synteesituotteiden karakterisointiin käytettiin yksikideröntgendiffraktion lisäksi ja sitä tukien, jauhediffraktiota, kuten edellisissäkin luvuissa kerrottiin. Tässä luvussa käydään läpi synteesituotteista mitattuja jauhediffraktiokuvioita ja niiden vastaavuuksia yksikiderakenteista simuloituihin kuvioihin. Kaikista synteesituotteista ei kuitenkaan mitattu jauhediffraktiokuvioita ajanpuutteen tai niiden epäoleellisuuden vuoksi (aiemmissa tutkimuksissa karakterisoidut suolat/dimeerit). Kaikkien jauhediffraktiokuvioiden vertailuissa yksikiderakenteesta simuloituihin kuvioihin, täytyy ottaa huomioon mittausten lämpötilaerot. Jauhediffraktiomittaukset on tehty huoneenlämmössä, kun yksikidemittaukset on tehty -153 asteessa. Tästä seuraa se, että samojakin rakenteita vastaavien kuvioiden piikit poikkeavat hieman toisistaan kiderakenteen lämpölaajenemisen seurauksena.

Kuvassa 41 on esitetty yhdisteen **1** jauhediffraktiokuvio ja sen yksikiderakenteesta simuloitu kuvio. PXRD-kuvio vastaa suurimmaksi osaksi simuloitua kuviota, mutta siinä on joitain ylimääräisiä diffraktiopiikkejä (esim. 13.5°) tai kuviosta puuttuu piikkejä (6.1°). Tämä saattaa johtua yhdisteen **1** rakenteessa olevasta suuresta liuotin määrästä, jonka koostumus/epäjärjestyminen saattaa vaihdella ja siten tehdä kiderakenteesta hieman erilaisen. Ylimääräiset diffraktiopiikit johtuvat todennäköisesti pienestä määrästä tuntematonta epäpuhtautta tuotteen joukossa, mutta kuvioiden perusteella voidaan todeta, että jauhemainen tuote koostuu suurimmaksi osaksi yksikiderakennetta vastaavasta yhdisteestä **1**.



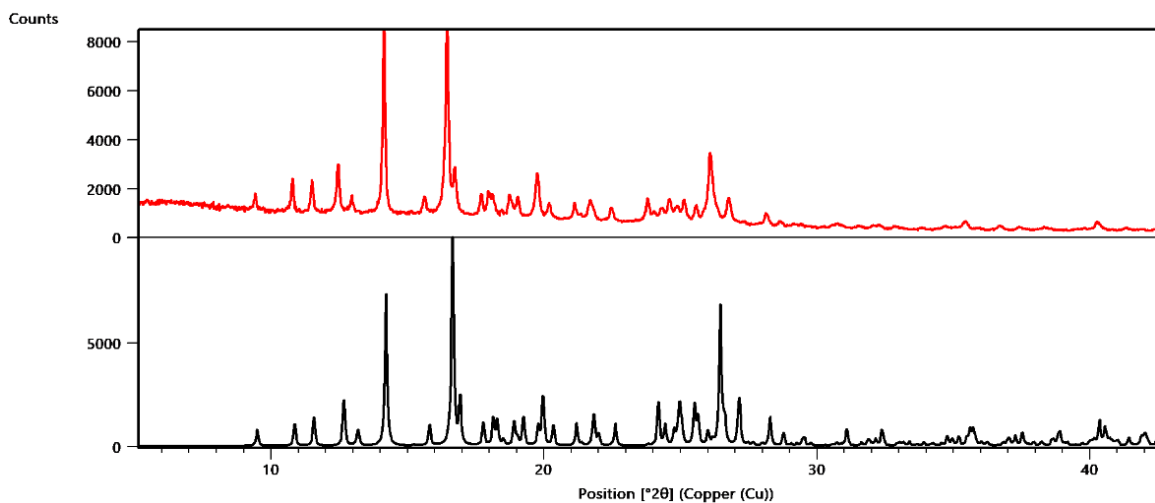
Kuva 41: Yhdisteestä **1** mitattu jauhediffraktiokuvio (punainen) ja sen yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

Yhdisteen **4** jauhekuvio on myös hyvin samanlainen simuloidun kuvion kanssa. Kuvassa esitettyjen PXRD-kuvioiden intensiteettiskaalat ovat toisistaan hieman poikkeavat, joka osaltaan hankaloittaa pienempien intensiteettien vertailua. Läheisemmällä tarkastelulla kuviossa voidaan kuitenkin nähdä joitain ylimääräisiä piikkejä esimerkiksi kulma-arvoilla 9.5° ja 12.5° . Nämä voisivat mahdollisesti olla peräisin yhdisteen **4** synteesissä muodostuvasta ruskeasta sivutuotteesta, jota epäiltiin kuparioksidiksi. Tätä sivutuotetta eristettiin yhdisteen **4** solvotermisestä tuotteesta ja siitä mitattiin erillinen PXRD-kuvio, jolle ei kuitenkaan löytynyt vastaavuutta ICDD-PDF4+-tietokannasta löytyvien kuparioksidirakenteiden tai synteesissä käytettyjen lähtöaineiden osalta. Tähän saattaa vaikuttaa merkittävästi tuotteen heikko kiteisyys/amorfisuus. Kuvassa 42 esitetty yhdisteen **4** synteesierä oli kuitenkin melko puhdasta tuotetta, ylimääräisten piikkien ollessa lukumääräisesti vähäisiä ja intensiteeteiltään heikkoja.



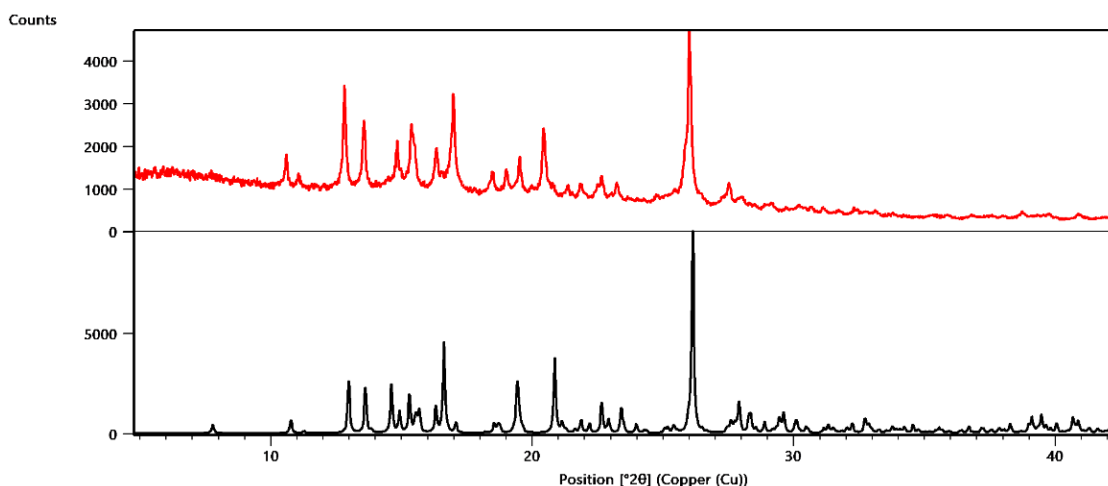
Kuva 42: Yhdisteestä **4** mitattu jauhediffraktiokuva (punainen) ja sen yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

Yhdistettä **5** saatiin valmistettua solvotermisen reaktion ohella myös huomattavasti lyhyemmällä n. 5 minuutin reaktioajalla kuumentamalla reaktioliuosta 70 C°:ssa. Nopealla lämmityksellä valmistetun tuotteen jauhediffraktiokuva on esitetty kuvassa 43. Kuviota vertaamalla sen yksikiderakenteesta simuloituun kuvioon, huomataan kuvioiden olevan lähes identtisiä. Yhdisteen **5** valmistus tällä menetelmällä osoittautui näin ollen erittäin energiatehokkaaksi valmistustavaksi tuottaa laadultaan erittäin puhdas tuote lähes kvantitatiivisesti, vaikka reaktioaika oli hyvin lyhyt.



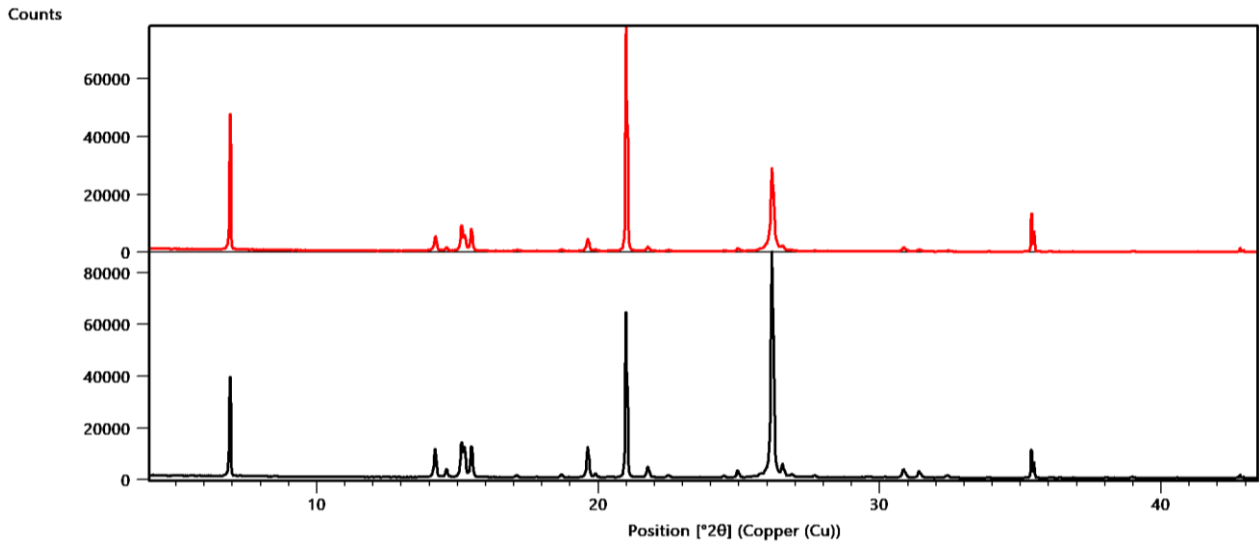
Kuva 43: Yhdisteestä **5** mitattu jauhediffraktiokuva (punainen) ja sen yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

Yhdistettä **6** muodostui analysointiin riittäviä määriä pelkästään synteesisä 072, jossa yhdisteen **5** yksittäiskiteet muuntuivat yhdisteen **6** yksittäiskiteiksi n. 3 viikon kuluessa. Tästä tuotteesta mitattu jauhekuvio ja yhdisteen **6** yksikiderakenteesta simuloitu kuvio on esitetty kuvassa 44. Kuten kuvasta havaitaan, mitattu kuvio vastaa simuloitua kuviota hyvin. Yllättävää on se, että kuviossa ei näy yhdisteen **5** piikkejä (esimerkiksi 14.2° ja 16.8° kohdilla). Tämän perusteella kiteytyksessä alun perin muodostuneet yhdisteen **5** yksittäiskiteet, ovat muuttuneet täysin yhdisteeksi **6**.



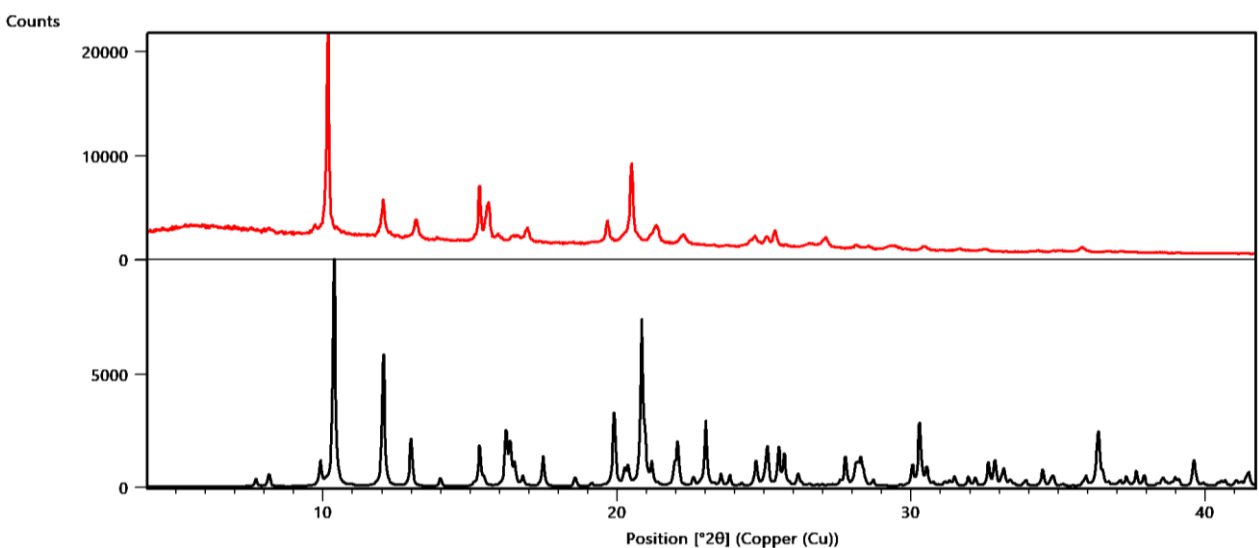
Kuva 44: Yhdisteestä **6** mitattu jauhediffraktiokuvio (punainen) ja sen yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

Edellisessä luvussa mainittujen kiteytyksien 073–078 tavoitteena oli optimoida yhdisteen **3/4** synteisiä tai valmistaa sen analogirakenne yksittäiskiteinä, mutta kiteytyksien lopputuotteena muodostui aina hienojakoista, kiteistä jauhetta, yksittäiskiteiden sijasta. Kuvassa 45 on esitetty esimerkkinä yhden kiteytyksen (078) synteesituotteesta mitattu jauhediffraktiokuvio ja neutraalin ligandin **1** simuloitu kuvio. Kuten kuvasta nähdään, synteesituotteet osoittautuivat neutraaliksi ligandiksi. Tuotteet olivat hyvin kiteisiä, piikkien suurien intensiteettien perusteella ja ligandin seassa ei näyttäisi olevan mitään muita reaktiotuotteita. Edellä mainittujen synteisien osalta kupari- ja sinkkiasetaatit neutraloivat ligandin NO_3 -suolan, mutta eivät näytä reagoivan sen kanssa muodostaen metallikoordinaatiokomplekseja tai polymeerisiä rakenteita.



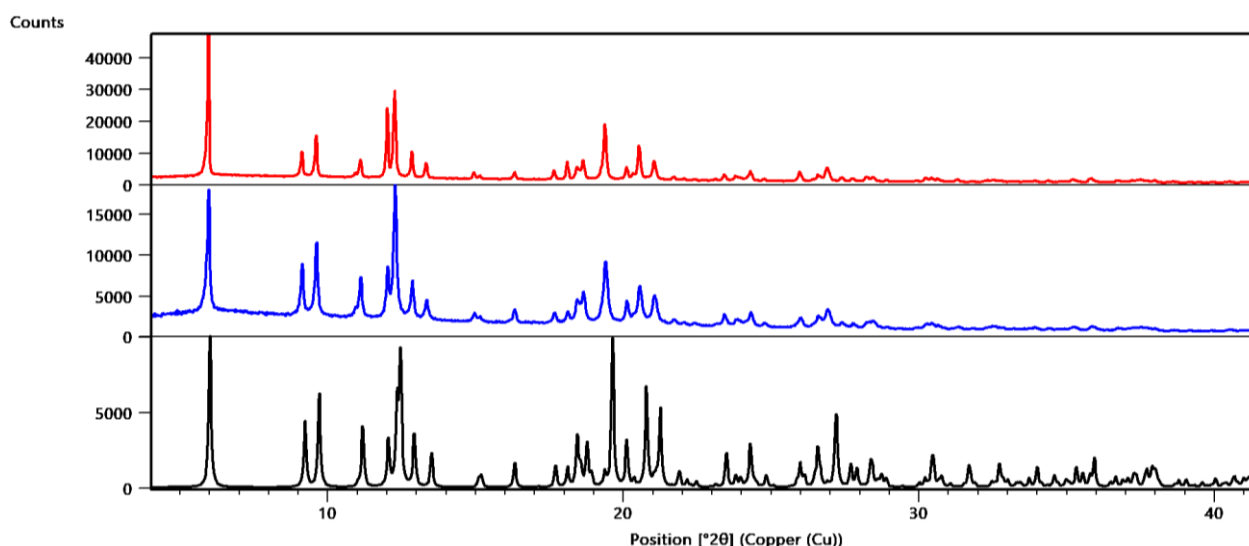
Kuva 45: Kiteytyksen 078 tuotteesta mitattu jauhediffraktiokuvio (punainen) ja neutraalin ligandin 1 yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

Yhdisteen **11** synteesi (ja rakenne) oli hyvin samanlainen kuin yhdisteellä **4** ja siinäkin muodostui samaa ruskeaa tuntematonta sivutuotetta. Tuotteen jauhekuviota vertaamalla sen yksikiderakenteesta simuloituun kuvioon (kuva 46), tuote vaikuttaisi kuitenkin melko puhtaalta. Jauhekuviossa ei näy ylimääräisiä piikkejä, jotka edustaisivat sivutuotetta tai neutraalia ligandia. Kuvion skaalan ja kokeellisen näytteen vähäisemmän kiteisyyden takia, simuloitun kuvion pienimpiä piikkejä ei voida erottaa jauhekuviosta, mutta suurin osa piikeistä vastaavat simuloitussa kuviossa näkyviä piikkejä.



Kuva 46: Yhdisteestä **11** mitattu jauhediffraktiokuvio (punainen) ja sen yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

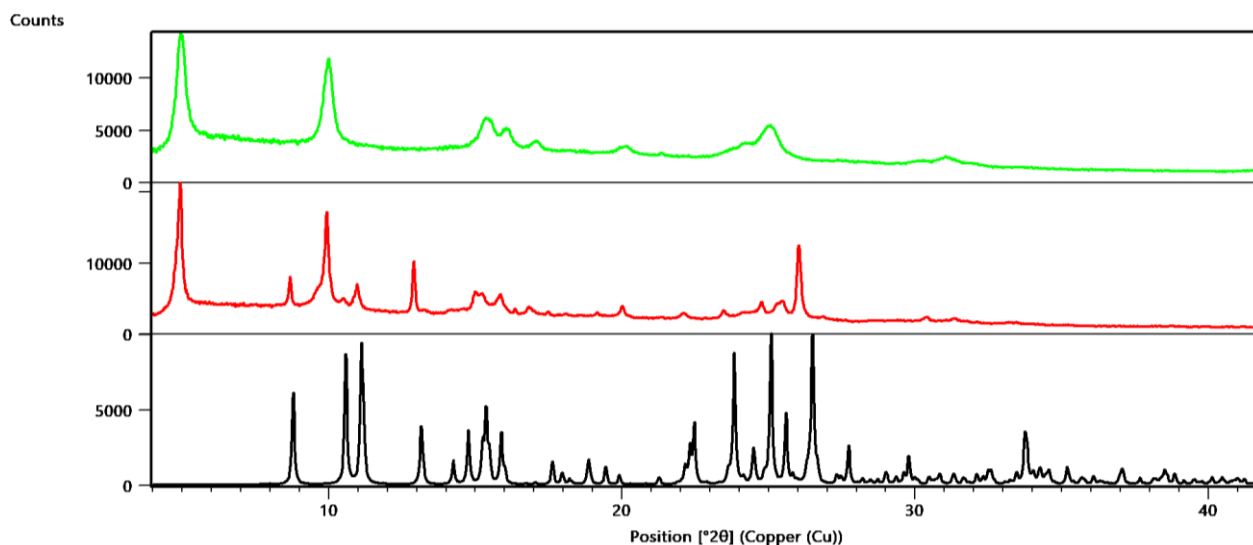
Yhdistettä **7** valmistettiin kahdella eri menetelmällä, kuten yhdisteen **5** tapauksessakin. Kuvassa 47 on esitetty solvotermisesti valmistetun tuotteen ja 5 minuutin lämmityksellä valmistetun tuotteen jauhediffraktiokuviot verrattuna yksikiderakenteesta simuloituun kuvioon. Kuvan perusteella voidaan todeta, että molempien synteesituotteiden kiderakenteet täsmäävät lähes täydellisesti yksikiderakenteen kanssa. Yllättävää on se, että tuotteen **7B** seassa ei näy epäpuhtauksia tai synteesin alussa muodostuvaa saostumaa, joka voisi olla jopa oletettavaa niinkin lyhyen reaktioajan takia. Yhdisteiden **7/7B** muodostuminen on siis hyvin suotuisa reaktio, jossa lähtöaineet reagoivat hyvin nopeasti ja hyvällä saannolla. Reaktion toistettavuus oli erinomainen varsinkin tuotteelle **7B** käytetyllä valmistusmenetelmällä. Kummallakin valmistusmenetelmällä tehtiin muutamia toistoja, joista mitatut jauhekuviot olivat hyvin samanlaisia kuvan 47 kuvioden kanssa, mutta solvotermisellä menetelmällä valmistettujen tuotteiden seassa oli myös jonkin verran koostumukseltaan tuntematonta kidefaasia.



Kuva 47: Yhdisteestä **7** mitattu jauhediffraktiokuvio (punainen), yhdisteestä **7B** mitattu jauhediffraktiokuvio (sininen), ja yhdisteen **7** yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

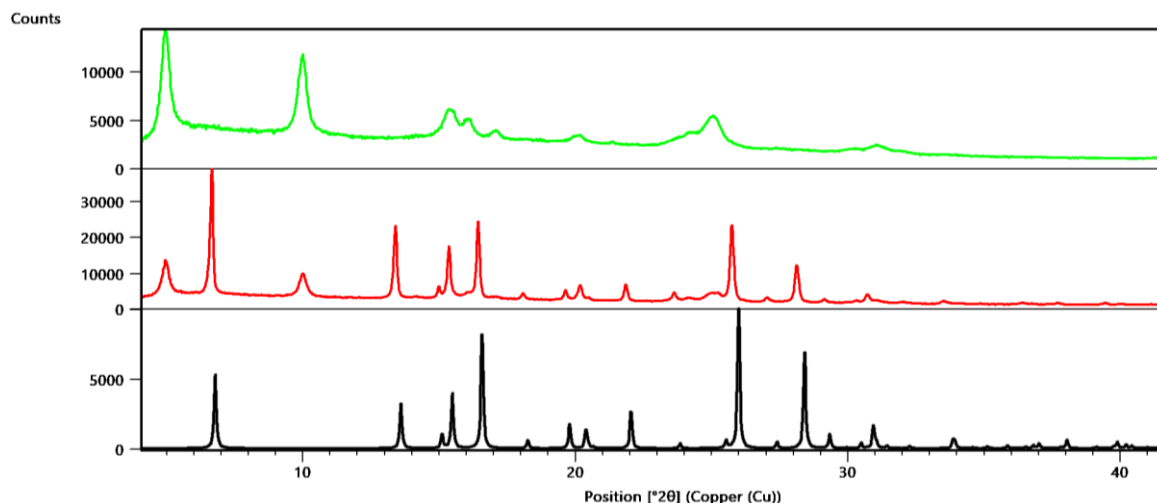
Ligandin **2** Na-suolalla valmistettuja MOF-yhdisteitä saatiin tuotettua ainoastaan erilaisten kidefaasien seoksina. Tästä esimerkkinä kuvassa 48 on esitetty synteesin **115** tuotteesta mitattu jauhediffraktiokuvio ja yhdisteen **14** yksikiderakenteesta simuloitu kuvio. Synteesin **115** tuotteen jauhekuvio vastaa simuloitua kuviota osittain, mutta kuvion suurimmat piikit ovat peräisin toisesta faasista. Kuvassa on esitetty myös tämän toisen yhdisteen (**17**) kuvio, joka saostuu välittömästi, kun ligandin **2** Na-suola ja sinkkinitraatti vesiliuokset yhdistetään. Tämän yhdisteen rakennetta ei saatu

selville SCXRD:n avulla, mutta jauhekuvion perusteella on selvää, että synteessin 115 tuote sisältää tätä yhdistettä. Tuntemattoman saostuman poistamiseksi kiteytymää yritettiin liuottaa useisiin orgaanisiin liuottimiin (dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi, metanoli, asetoni, asetonitriili, etanoli), mutta sen havaittiin olevan liukenematon näihin. Saostuman havaittiin liukenevan natriumhydroksidin vesiliuoksiin, mutta tämä myös hitaasti liuotti/hajotti MOF-yhdisteen yksittäiskiteet.



Kuva 48: Tuntemattomasta saostumasta (**17**) mitattu jauhediffraktiokuvio (vihreä), synteessin 115 tuotteesta mitattu jauhediffraktiokuvio (punainen), ja yhdisteen **14** yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

Yhdistettä **16** muodostui myös ainoastaan seoksina tuntemattoman kidefaasin **17** kanssa, kuten kuvassa 49 esitetyistä PXRD-kuvioiden vertailusta on nähtävissä. Synteessin 135 tuotteen seassa nähdään yhdisteen **16** simuloitua kuviota vastaavia piikkejä, mutta vähäisempänä faasina myös yhdisteelle **17** kuuluvia piikkejä. Kyseisen synteessierän lopputuote oli kaikista yhdisteen **16** synteesitoista kaikkein faasipuhtain. Kuten aiemmin mainittiin faasia **17** ei saatu poistettua/pestyä tuotteen seasta ilman, että MOF-yhdiste samanaikaisesti myös liukeni tai kemiallisesti hajosi prosessissa, samoin kuin havaittiin yhdisteen **14** tapauksessakin. Lopulta kumpaakaan näistä MOF-yhdisteistä (**14** ja **16**) ei saatu tuotettua riittäviä määriä termoaalyyseja varten.



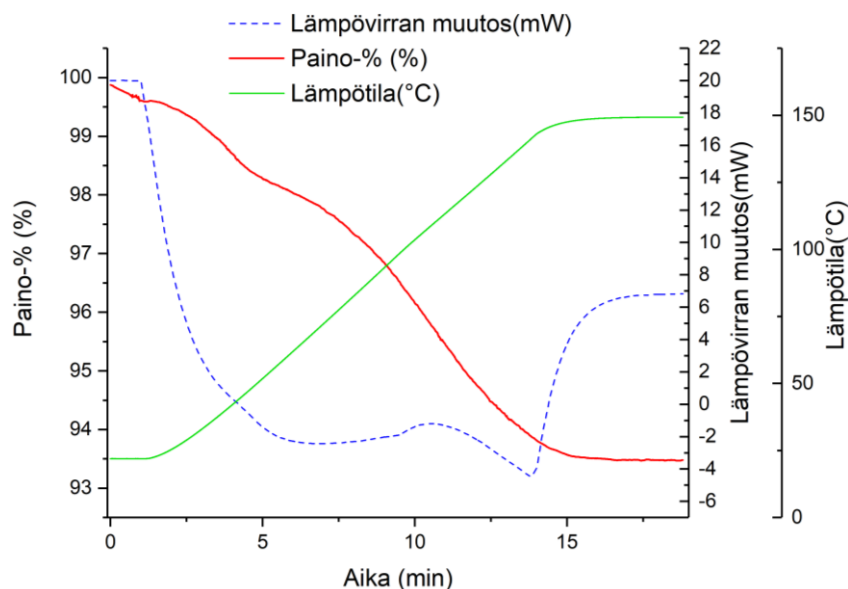
Kuva 49: Tuntemattomasta saostumasta (**17**) mitattu jauhediffraktiokuvio (vihreä), synteesin 135 tuotteesta mitattu jauhediffraktiokuvio (punainen), ja yhdisteen **16** yksikidedatasta simuloitu kuvio (musta).

10 Termogravimetriset analyysit ja sorptio mittaukset

MOF-yhdisteiden synteesien ja niistä muodostuneiden faasien karakterisoinnin lisäksi, niiden termistä kestävyttä ja hiilidioksidin talteenottokykyä analysoitiin TGA-DSC laitteella. Mittaukset suoritettiin niille MOF-rakenteille, joita onnistuttiin valmistamaan puhtaina faaseina ja riittävän suurina määrinä. Näin ollen analysoitavat yhdisteet olivat **1**, **4**, **5**, **6** ja **7**. Yhdisteen **7** tapauksessa mittaukset tehtiin sekä solvotermisesti valmistetusta tuotteesta (**7**) että n. 5 minuutin lämmityksellä valmistetusta tuotteesta (**7B**). Mittaukset suoritettiin platinaupokkaassa, johon näytettä punnittiin 3–10 mg. Termisen kestävyuden mittaukset suoritettiin ilma-atmosfäärissä, 40 ml/min virtausnopeudella. Mittauksessa näytettä pidettiin 1 minuutin ajan huoneenlämmössä, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin tasaisella nopeudella (10 °C/min) 600 asteeseen. Laite mittaa lämmityksen aikana tapahtuvat massan ja lämpövirran muutokset, jotka sitten muutettiin kuvaajiksi lämpötilan funktiona. Poikkeuksena tästä menettelystä, yhdiste **4** mitattiin typiatmosfäärissä ja 1 mg näyttemäärällä, koska sen havaittiin alustavissa mittauksissa reagoivan hyvin kiivaasti (eksoterminen reaktio), ilman kanssa lämmitettäessä. Esimerkit kaikkien näytteiden TG-, DTG- (derivatiivinen massanmuutos/massan muutoksen nopeus) ja DSC-käyristä on esitetty liitteissä 4–6.

Hiilidioksidin talteenottomittauksia varten näytteet aktivoitiin ensin lämmittämällä niitä typiatmosfäärissä (virtausnopeus 40 ml/min). Kuvassa 50 on esitetty esimerkki yhdestä

aktivointikäyristä. Näytteitä pidettiin ensin 1 minuutin ajan huoneenlämmössä, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin 10 °C/min nopeudella n. 110–150 asteeseen näytekohtaisesti. Näytettä pidettiin maksimilämpötilassa 5 minuutin ajan, jonka jälkeen sen annettiin jäähtyä takaisin huoneenlämpöön. Näytteen jäähtymisen jälkeen suoritettiin varsinainen, dynaaminen CO₂-talteenottotesti. Tämä testi suoritettiin kaikille näytteille, samanlaisella ohjelmalla. Ensimmäisessä vaiheessa typpiatmosfääri vaihdettiin puhtaaseen CO₂-kaasuun ja näytettä pidettiin huoneenlämmössä 1–3 minuuttia. Seuraavaksi lämpötilaa nostettiin 10 °C/min nopeudella 120–150 asteeseen huomioiden mitattavan yhdisteen terminen pysyvyys tällä lämpötila-alueella. Mittauksen lopuksi näytettä pidettiin maksimilämpötilassa minuutin ajan typpiatmosfäärissä. Dynaamisen CO₂-talteenottotestin lisäksi näytekohtaisesti mitattiin useita testisyklejä eri aktivointi-/adsorptiolämpötiloilla ja pitovaiheilla. Näistä kerrotaan tarkemmin tuloksien yhteydessä.

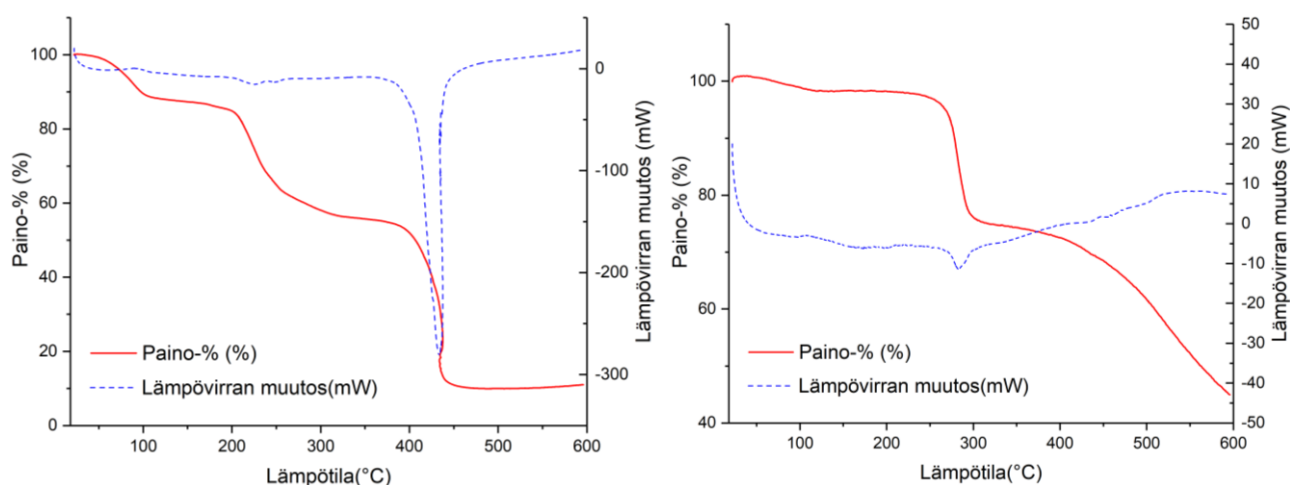


Kuva 50: Esimerkki tuotteiden aktivointikäyristä (yhdisteen **7** aktivointi). Endotermiset reaktiot kuvattu kuvaajassa ylöspäin (näin myös kaikissa seuraavissa kuvaajissa tästä lähtien).

10.1 Termogravimetrinen analyysin tulokset

Yhdisteiden **1** ja **4** massahäviöt olivat kolmevaiheisia (kuva 51 ja taulukko 6). Ensimmäiset massahäviöt kummankin rakenteen tapauksessa vastaavat hyvin todennäköisesti liuotinmolekyylien poistumista rakenteista. Yhdisteen **1** tapauksessa massahäviö on merkittävästi suurempi, kuten sen rakenteessakin on enemmän liuotinmolekyyliä. Molempien yhdisteiden osalta hajoaminen tapahtuu kaksivaiheisesti, mutta yhdisteellä **1** hajoaminen alkaa huomattavasti matalammassa lämpötilassa

(205 °C). Tähän vaikuttaa todennäköisemmin se, että yhdiste **1** on 2D-MOF ja se on mitatuista yhdisteistä ainut, jonka kanavistossa on orgaanista liuotinta (etanoli). Etanoli- ja vesimolekyylien poistuminen rakenteesta voi mahdollisesti aiheuttaa sen kemiallisen rapautumisen. Yhdisteen **1** massa hieman tasaantuu ennen lopullista hajoamista n. 430 asteessa, mikä havaitaan TG- ja DSC-käyrien jyrkästä pudotuksesta. Yhdisteellä **4** hajoaminen havaitaan 262 asteessa jyrkkänä painon pudotuksena, jonka jälkeen hajoaminen hidastuu ja vielä 600 asteessakin näytettä on jäljellä 45 %. Tässä huomionarvoista on kuitenkin se, että tämä mittaus tehtiin N₂-atmosfäärissä ja 1 mg:n näytemäärällä, kuten jo aiemmin kerrottiin. Tämän seurauksena, näytteen palamisen sijaan, näytteen jäännösmassa sisältää sekä noodimetalleja, että ligandin pyrolyysituotteita.



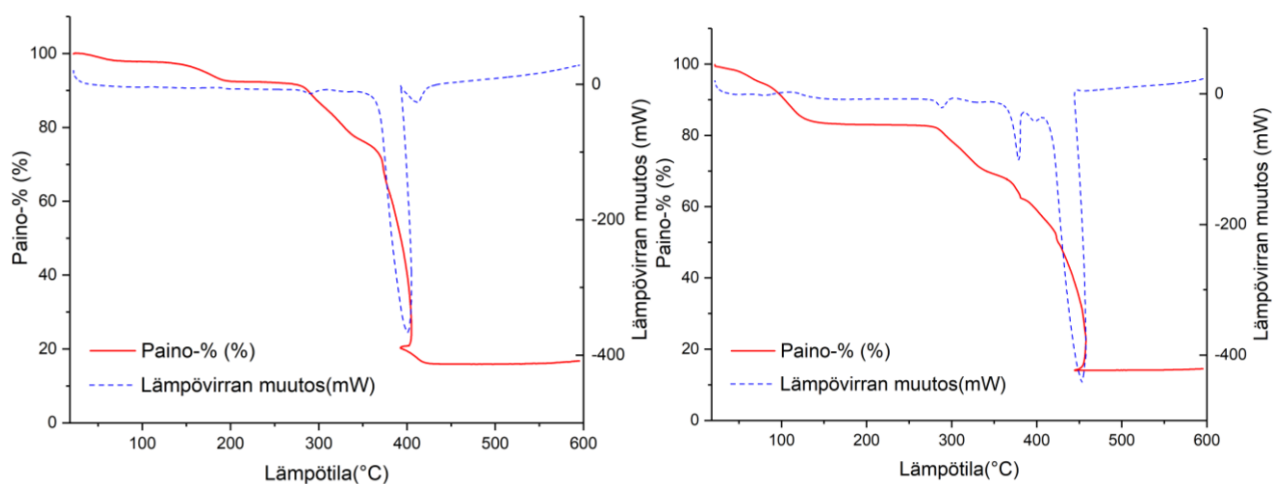
Kuva 51: Vasen: Yhdisteen **1** TG- ja DSC-käyrät lämpötilan funktiona. Oikea: Yhdisteen **4** TG- ja DSC-käyrät lämpötilan funktiona.

Taulukko 6: Yhdisteiden **1** ja **4** termogravimetrinen analyysin tulokset.

Yhdiste	Massahäviöt	Jäännösmassa	T_d (°C)
	p.-%, (%), (T -alue), (°C)	p.-%, (%), (T), (°C)	
1	11.85, (27–115)		
	32.03, (115–329)	9.96, (486)	205
	46.28, (330–486)		
4	2.64, (37–129)		
	23.35, (199–320)	45.00, (596)	262
	29.90, (320–596)		

T_d = termisen hajoamisen ekstrapoloitu onsets lämpötila

Yhdisteiden **5** ja **6** termisen käyttäytymisen kuvaajat on esitetty kuvassa 52 ja näistä saatuja tuloksia on eritelty taulukossa 7. Kummankin yhdisteen tapauksessa ensimmäinen massahäviö vastaa todennäköisesti näytteiden pintakosteuden poistumista. Yhdisteen **6** toinen massahäviö vastaisi näin ollen vapaiden/koordinoituneiden vesimolekyylien poistumista, joita rakenteessa onkin enemmän yhdisteeseen **5** verrattuna. Yhdisteen **5** toinen massahäviö on pienempi ja se tapahtuu korkeammassa lämpötilassa, mikä korreloi hyvin rakenteen koordinoituneiden vesimolekyylien poistumisen kanssa. Liutinmolekyylien poistuttua rakenteista, molempien yhdisteiden primäärinen hajoamisvaihe on hyvin samanlainen, vaikka niiden koordinaatiositoutumisessa ja pakkautumisessa on merkittäviä eroja. Toisaalta rakenteet koostuvat kemiallisesti identtisistä rakenneosista, mikä saattaa selittää vain yhden asteen eron hajoamislämpötiloissa. Kaksivaiheisen hajoamisen massahäviöt ovat myös hyvin samanlaisia rakenteiden välillä, tosin yhdisteen **5** lopullinen hajoaminen tapahtuu hieman matalammassa lämpötilassa (n. 405 °C vs. 450 °C).



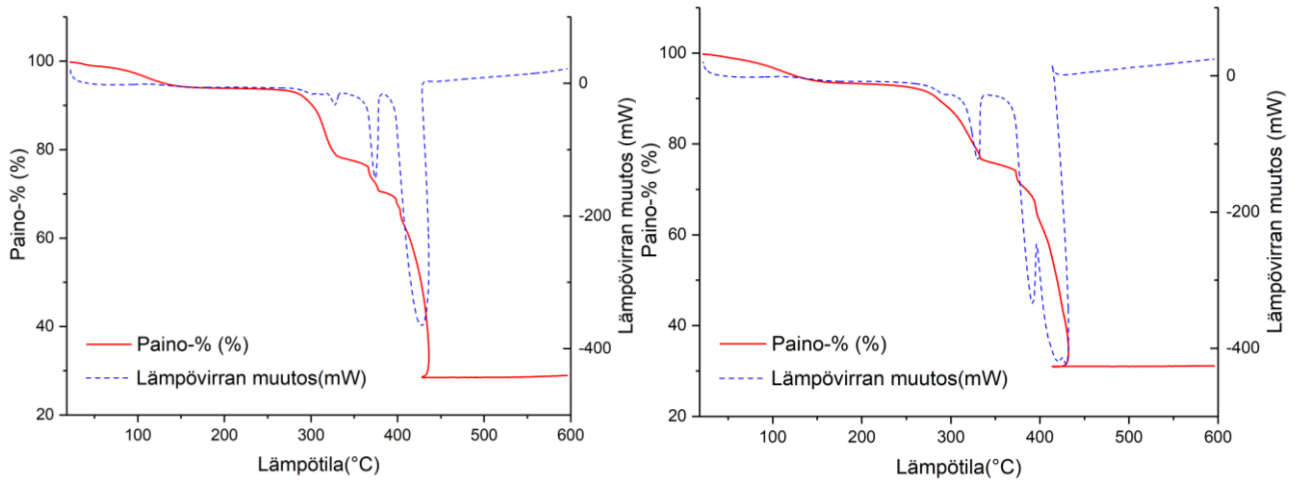
Kuva 52: Vasen: Yhdisteen **5** TG- ja DSC-käyrät lämpötilan funktiona. Oikea: Yhdisteen **6** TG- ja DSC-käyrät lämpötilan funktiona.

Taulukko 7: Termogravimetristen analyysien tulokset yhdisteiden **5** ja **6** osalta.

Yhdiste	Massahäviöt	Jäännösmassa	T_d (°C)
	p.-%, (%), (T -alue), (°C)	p.-%, (%), (T), (°C)	
5	2.09, (32–86)		
	5.49, (86–207)		
	17.37, (262–362)	16.05, (428)	283
	58.53, (362–428)		
6	5.12, (22–77)		
	11.28, (77–150)		
	20.41, (260–382)	14.09, (461)	282
	48.32, (382–461)		

T_d = termisen hajoamisen ekstrapoloitu onsets lämpötila

Yhdisteiden **7** ja **7B** terminen käyttäytyminen osoittautui täysin samanlaiseksi, kuten kuvasta 53 ja taulukosta 8 nähdään. Ensimmäinen massahäviö vastaa rakenteen vapaiden/koordinoituneiden vesimolekyylien poistumista. Tämän jälkeen rakenteet säilyvät hyvin stabiileina, niiden hajoamislämpötilaan asti, jotka ovat solvotermisellä (**7**) ja nopean reaktion tuotteella (**7B**) lähellä toisiaan (7 asteen ero). Yhdisteiden hajoamisvaiheet eivät poikkea tuotteiden välillä merkittävästi. Noin 290 asteen kohdalla tapahtuu ensimmäinen 16–17 % massahäviö, jonka jälkeen massa tasaantuu hieman. Kuitenkin nopeasti tämän jälkeen lopullinen hajoaminen alkaa n. 340 asteessa, jossa rakenteiden massasta häviää 45–50 %. Jäännösmassaksi jää noin 30 %, joka pysyy tasaisena 440 asteesta aina 600 asteeseen asti. Suuri jäännösmassa koostuu pääasiassa oksidoituneesta noodimetallista ja ligandin hiilipitoisista hajoamistuotteista.



Kuva 53: Vasen: Yhdisteen **7** TG- ja DSC-käyrät lämpötilan funktiona. Oikea: Yhdisteen **7B** TG- ja DSC-käyrät lämpötilan funktiona.

Taulukko 8: Termogravimetristen analyysien tulokset yhdisteiden **7** ja **7B** osalta.

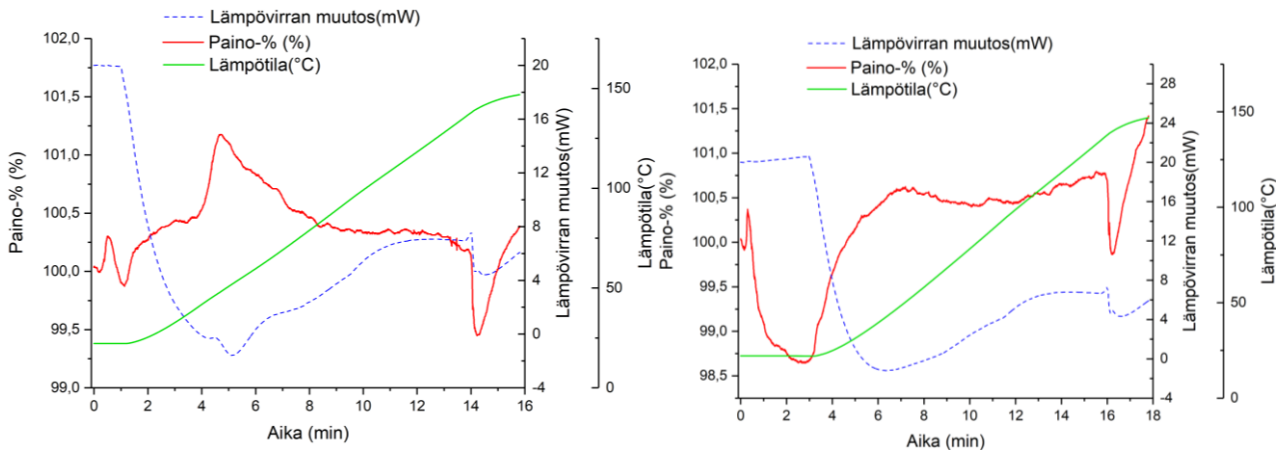
Yhdiste	Massahäviöt	Jäännösmassa	T_d (°C)
	p.-%, (%), (T -alue), (°C)	p.-%, (%), (T), (°C)	
7	5.69, (23–163)		
	15.91, (163–335)	28.48, (438)	293
	49.64, (336–438)		
7B	6.43, (22–178)		
	17.01, (177–338)	31.03, (435)	286
	45.37, (338–435)		

T_d = termisen hajoamisen ekstrapoloitu onset lämpötila

10.2 CO₂-talteenotto mittausten tulokset

Yhdisteen **1** 120 asteen aktivoinnin jälkeen tehdyn dynaamisen CO₂-talteenottotestin kuvaaja on esitetty kuvassa 54. Kuvaajan alussa näkyvä pieni massan muutos (n. 0,3 %) aiheutuu mittauksen alussa tehtävästä kaasujen vaihdosta. Tämä havaitaan systemaattisesti kaikissa seuraavissakin kuvaajissa. Yhdiste **1** adsorboi hiilidioksidia parhaiten n. 48 asteessa, jossa massan kasvu on 1,16 %. Välittömästi tämän lämpötilan yläpuolella hiilidioksidia alkoi vapautumaan ja massa tasaantuu

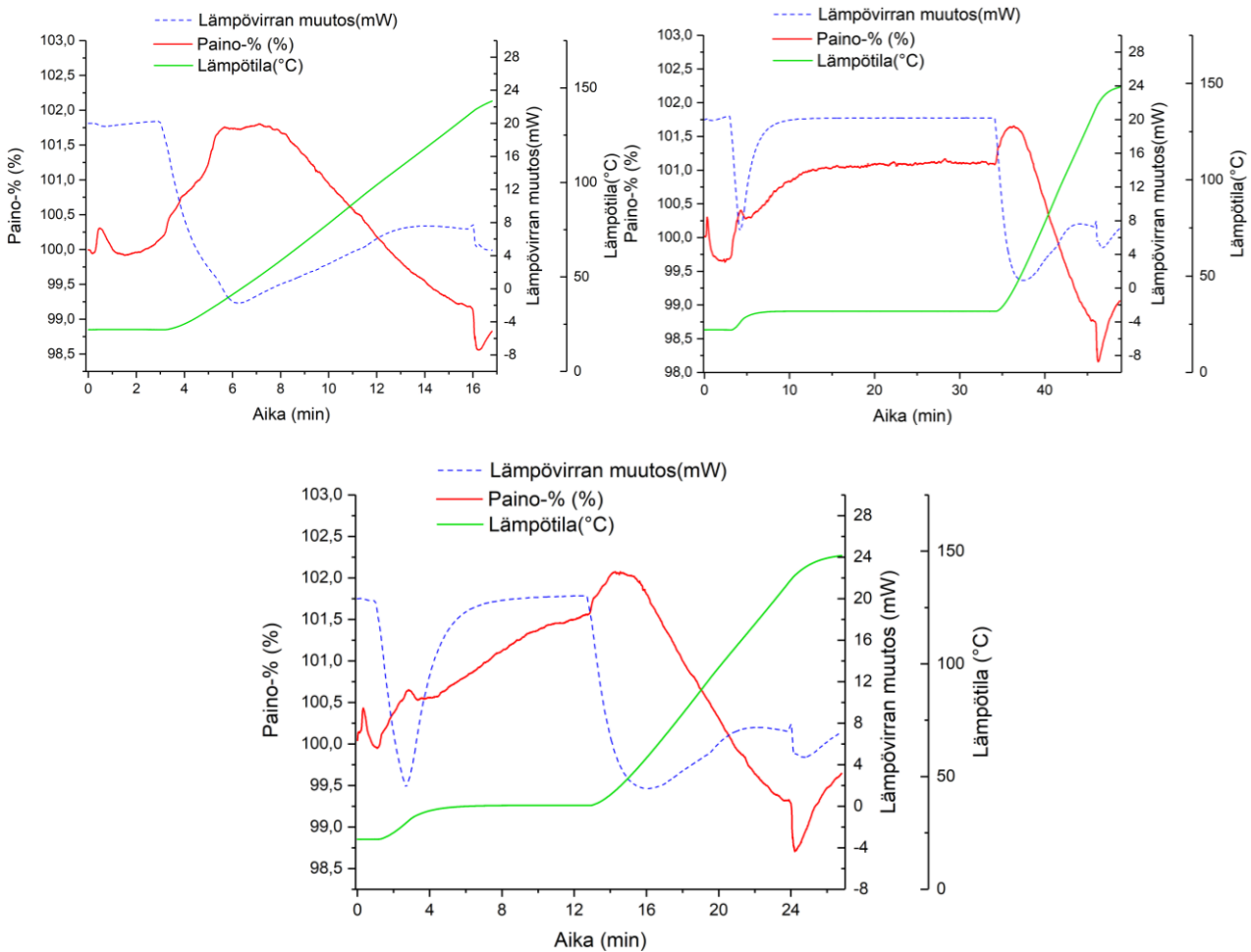
hitaasti takaisin lähtöpainoon 150 asteen loppulämpötilassa. Yhdisteelle **1** mitattiin myös toinen dynaaminen testi, jossa se ensin aktivoitiin 230 °C:ssa ja sitten mitattiin CO₂-talteenottokyky 22–150 °C alueella. Tällä haluttiin varmistaa, vastaako TG-analyysissä nähty 205 °C:n massahäviö rakenteen hajoamista vai sen aktivoitumista. Testissä massan kasvu oli ensimmäistä testiäkin pienempi (0,6 %), minkä perusteella tuotteen uskottiin osittain hajonneen korkeammassa aktivointilämpötilassa. Kuvaajan alussa näkyvä n. 1 %:n massahäviö, myös viittaisi jonkin pienen rakenneosan hajoamiseen. Testin jälkeen tuotteesta mitattiin jauhediffraktiokuvio, joka varmisti rakenteen hajoamisen (Liite 7).



Kuva 54: Yhdisteen **1** dynaamisen CO₂-talteenottotestin kuvaaja 120 °C aktivoinnin jälkeen (vasen) ja 230 °C aktivoinnin jälkeen (oikea).

Yhdisteelle **4** mitattiin ensin dynaaminen CO₂-testi, jossa maksimi massan muutoksen havaittiin olevan 1,86 %, 49 °C lämpötilassa (kuva 55). Tämän lämpötila-arvon yläpuolella, hiilidioksidia alkoi vapautumaan tasaisella nopeudella. Tämän testin perusteella samalle näytteelle mitattiin kaksi lisäsykliä, joissa lämpötila pidettiin adsorptiovaiheessa tasaisena tietyn aikaa ja sen jälkeen aloitettiin desorptiovaiheen lämmitys. Syklissä 2 lämpötila pidettiin 33 °C:ssa 30 minuutin ajan, jolloin näytteen massan muutos tasaantui 1,05 %:iin. Desorptiovaiheen lämmityksen aluksi näytteen massa kasvoi 1,65 % maksimiarvoon, jonka se saavutti 43 °C:n lämpötilassa. Tämän jälkeen hiilidioksidin vapautuminen eteni tasaisella nopeudella. Havaintojen perusteella kolmannen syklin pitovaiheen lämpötila nostettiin 39 °C:een, jotta lämpötila olisi lähempänä optimaalista adsorptiolämpötilaa, mutta ei kuitenkaan liian lähellä desorption alkulämpötilaa. Lämpötilaisotermiä pidettiin 10 minuutin ajan, jonka aikana massa kasvoi tasaisesti ja desorptiolämmityksen alkaessa talteenottomaksimiksi saatiin 1,93 %, 44 asteen lämpötilassa. Arvo olisi voinut tästä vielä kasvaa, jos pitovaihe olisi ollut pitempi tai pitolämpötila olisi ollut pari astetta korkeampi. Huomionarvoista kaikkien syklien

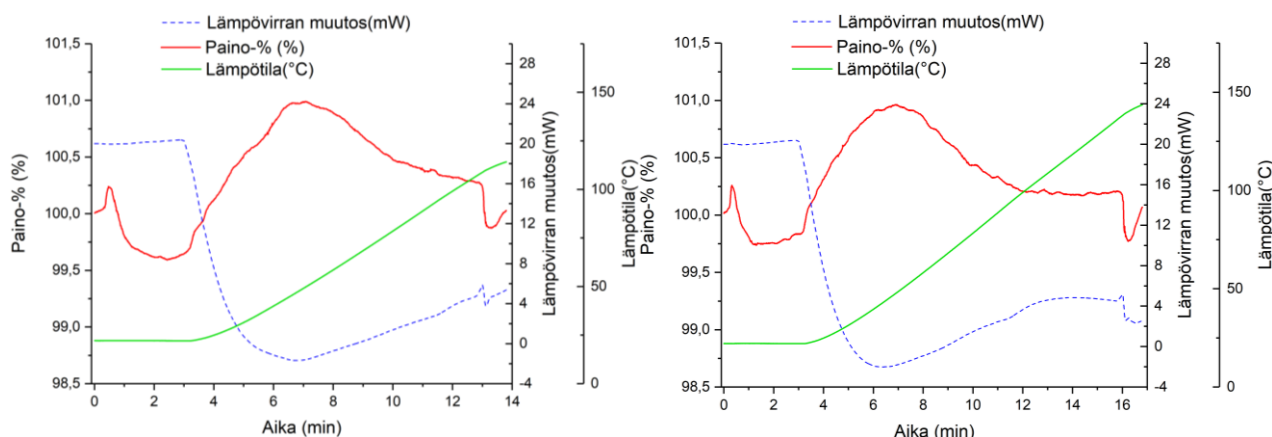
desorptiovaiheessa on se, että näytteestä häviää noin 1 % jokaisen desorptiion myötä. Tämä voi johtua riittämättömästä aktivointilämpötilasta- tai -ajasta, jolloin näytteeseen on mahdollisesti jäänyt kosteutta tai adsorboitunutta kaasua (N_2 , CO_2), mikä sitten poistuu testin desorptiovaiheessa. Mittauksen jälkeen näytteestä mitattiin jauhediffraktiokuvio, joka osoitti rakenteen pysyneen muuttumattomana (Liite 7).



Kuva 55: Yhdisteen 4 dynaamisen CO_2 -talteenottotestin kuvaaja (ylävasen), 2.syklin kuvaaja (yläoikea) ja 3.syklin kuvaaja (alhaalla).

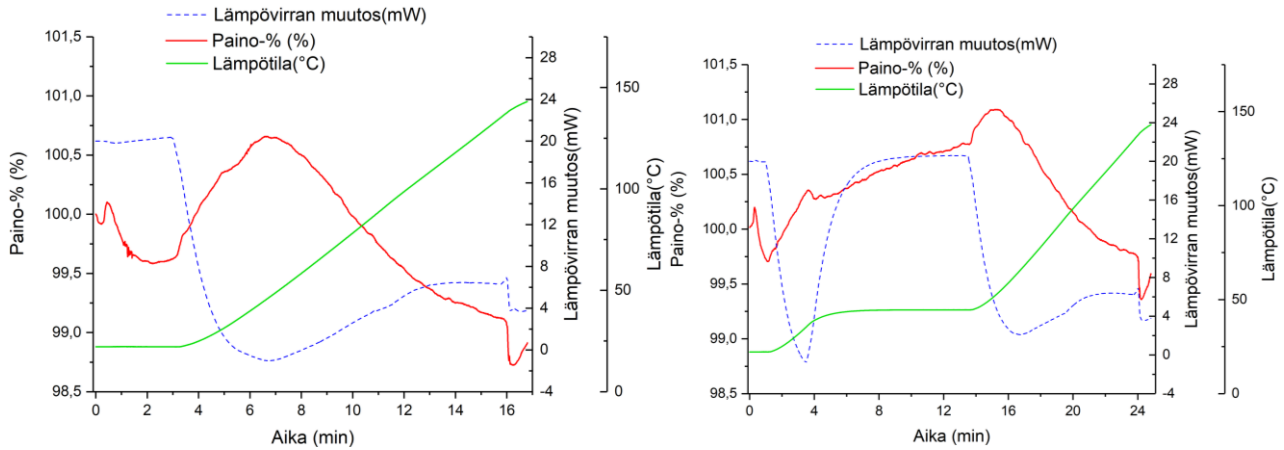
Yhdisteelle 5 mitattujen hiilidioksidin talteenottotestien kuvaajat on esitetty kuvassa 56. Dynaamisessa CO_2 -testissä maksimitalteenoton arvoksi havaittiin vain 0,98 %, 50 °C:n lämpötilassa. Tämä oli odotettua yhdisteen 1D-MOF rakenteen takia. Sama näyte aktivoitiin uudelleen N_2 -atmosfäärissä 230 asteessa 110 asteen sijaan. TG-analyysin perusteella yhdiste on tässä lämpötilassa stabiili ja massahäviöt viittasivat koordinoituneiden vesien poistumiseen tässä lämpötilassa.

Aktivoinnin jälkeen mitattiin uusi dynaaminen CO₂-talteenottotesti, jolloin saatiin hyvin samanlainen maksimitalteenoton arvo 0,94 %, 48 °C:n lämpötilassa. Mittauksen jälkeen näytteen havaittiin vaihtaneen väriä sinisestä vihertäväksi ja siitä mitattiin jauhediffraktiokuvio (Liite 8). Sen perusteella rakenne on hajonnut tai amorfisoitunut. TG-analyysin, talteenottotestien ja värin muutoksen perusteella amorfisoituminen ja koordinoituneiden vesien poistumisesta aiheutuva rakenteen uudelleenjärjestyminen olisi todennäköisempää, kuin yhdisteen osittainen hajoaminen.



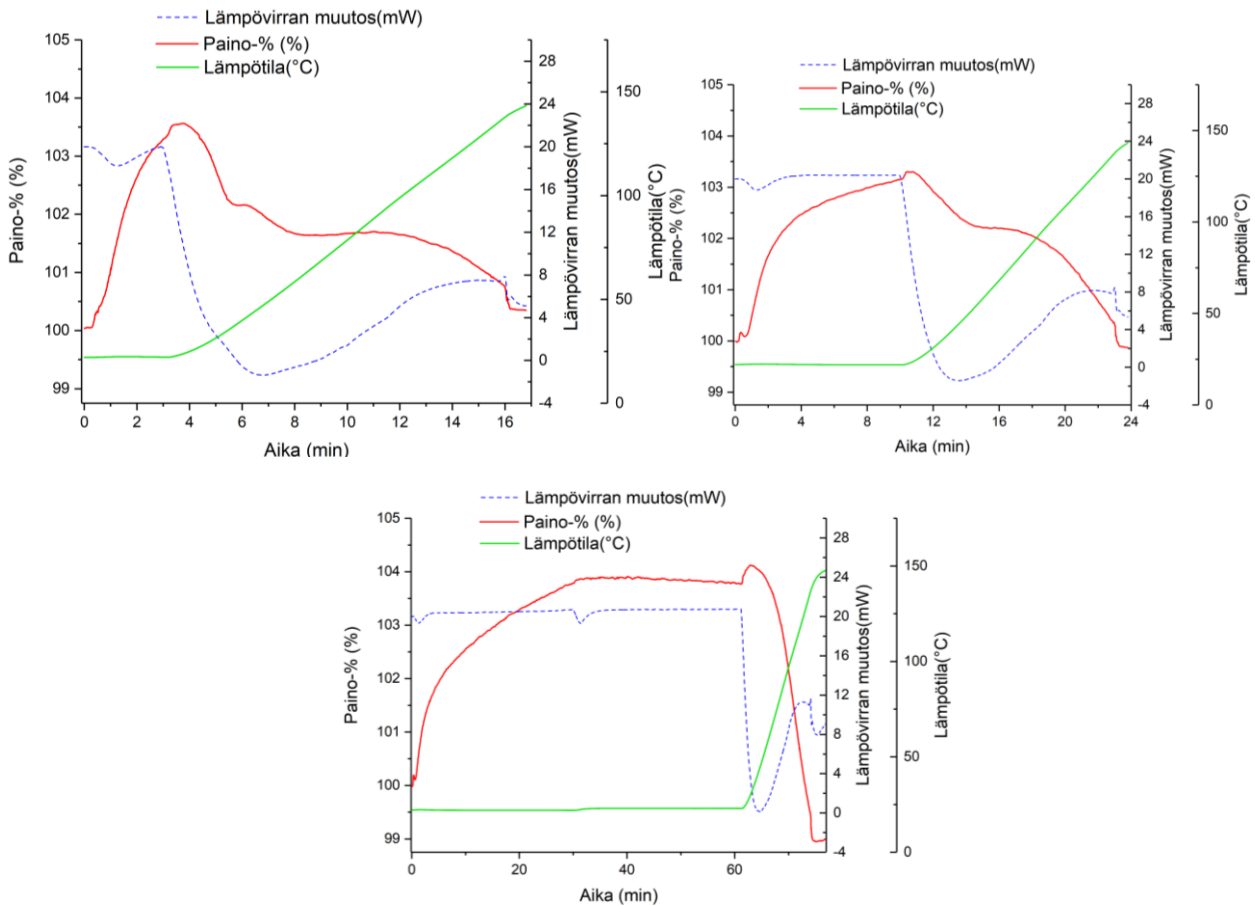
Kuva 56: Yhdisteen **5** dynaamisen CO₂-talteenottotestin kuvaaja 110 °C:ssa aktivoinnin jälkeen (vasen) ja 230 °C:ssa aktivoinnin jälkeen (oikea).

Yhdisteen **6** dynaamisessa CO₂-testissä (150 °C:n aktivoinnin jälkeen) maksimitalteenoton arvoksi havaittiin vain 0,74 %, 46 °C lämpötilassa (kuva 57). Tämä arvo oli hyvin samanlainen yhdisteen **5** kanssa, kuten niiden rakenteetkin ovat. Samalle näytteelle mitattiin toinen testisykli, jossa näytettä pidettiin 10 minuutin ajan 45 °C:n lämpötilassa. Tällöin maksimitalteenottokapasiteetin arvoksi saatiin 1,06 %, 52 asteen lämpötilassa. Tästäkin näytteestä mitattiin jauhediffraktiokuvio, (Liite 8) jonka perusteella voidaan tehdä sama oletus kuin yhdisteen **5** tapauksessa eli, että rakenne on uudelleenjärjestynyt/amorfisoitunut. Yhdisteen **6** uudelleenjärjestyminen ilmeisesti tapahtuu jo 150 asteessa, mikä voi johtua sen rakenteessa olevasta koordinoitumattomasta 5-sulfoisofaalihiaposta.



Kuva 57: Yhdisteen **6** dynaamisen CO₂-talteenottotestin kuvaaja (vasen) ja 2. talteenottosyklin kuvaaja (oikea).

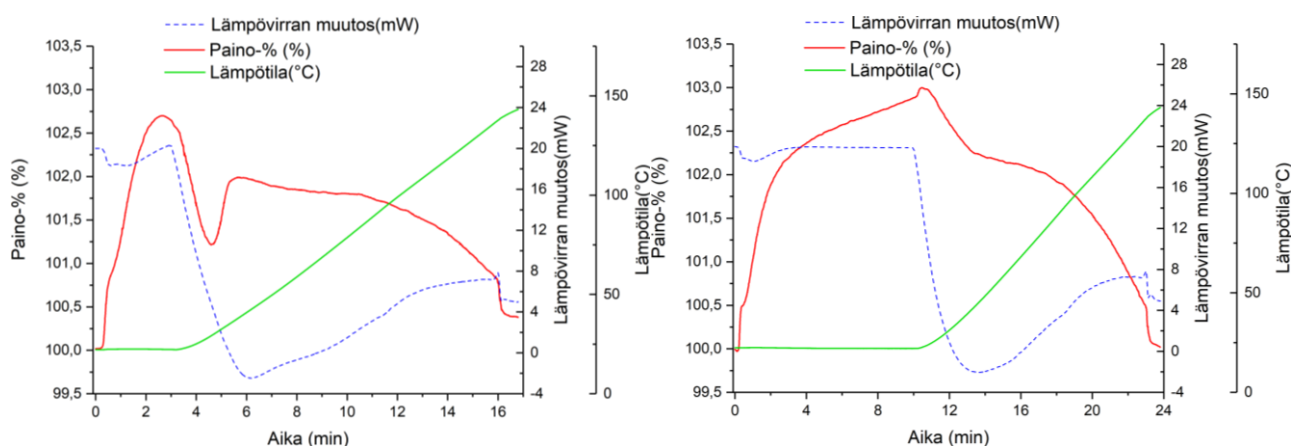
Yhdisteen **7** CO₂-talteenotto-kyky erosi kaikista edellisistä näytteistä huomattavasti, kuten kuvan 58 kuvaajista nähdään. Yhdisteen dynaamisessa CO₂-testissä, näyte adsorboi hiilidioksidia heti huoneenlämmössä (24 °C) 3,5 % verran. Noin 30 asteessa massa laskee 1,5 % verran, jonka jälkeen desorptio hidastuu, mutta 150 asteessa näytteen massa on lähes entisellään. Samalle näytteelle mitattiin toinen testisykli, jossa näytettä pidettiin 10 minuutin ajan 22 asteessa. 10 minuutin pito ei riittänyt massan tasaantumiseen, sillä desorptiolämmityksen alkaessa massa on vielä kasvamassa. Maksimikapasiteetin arvoksi tästä mittauksesta saatiin 3,3 %, 24 asteen lämpötilassa. Myöhemmin yhdisteelle **7** tehtiin vielä kolmas mittaus, uudella näytteellä, samanlaisella 150 °C:n aktivoinnilla. Tässä mittauksessa näytettä pidettiin 30 minuuttia 22 asteessa, jonka jälkeen vielä toiset 30 minuuttia 23 asteessa. Kuten kuvasta 58 nähdään, 22 asteen pitovaiheen lopussa massa on vieläkin kasvavaan suuntaan, mutta kun lämpötilaa nostetaan 23 asteeseen massa tasaantuu 3,8 % arvoon. Lämmitysvaiheen alkaessa maksimitalteenoton arvo kasvaa vielä 4,1 % arvoon, jonka jälkeen hiilidioksidin desorptio käynnistyy. Tämän mittauksen jälkeen näytteestä mitattiin jauhendiffraktiokuvio, joka oli identtinen alkuperäisen kanssa (Liite 9).



Kuva 58: Yhdisteen **7** dynaamisen CO₂-talteenottotestin kuvaaja (ylävasen), 2.syklin kuvaaja (yläoikea) ja 3. täydentävän mittauksen kuvaaja (alhaalla).

Yhdisteen **7B** CO₂-talteenotto mittausten tulokset olivat hyvin samanlaisia yhdisteen **7** tuloksien kanssa, joka sinänsä oli oletettavissa niiden ollessa rakenteeltaan samoja, vaikka ne poikkesivat toisistaan valmistusmenetelmän osalta. Dynaamisessa CO₂-testissä hiilidioksidia adsorboitui taas heti huoneenlämmössä, jolloin maksimitalteenoton arvoksi saatiin 2,7 %, 22 asteen lämpötilassa (kuva 59). Hiilidioksidia alkoi vapautumaan rakenteesta melko nopealla tahdilla, mutta 29 asteen lämpötilassa massa taas nousi n. 1 % verran. Kyseinen näyte siis adsorboi hiilidioksidia tässä vaiheessa enemmän, kuin siitä samanaikaisesti jo lämmön vaikutuksesta desorboitui. Tämän jälkeen hiilidioksidin desorptio etenee lämpötilan funktiona melko hitaasti ja näytteeseen jää vielä sitoutunutta hiilidioksidia 0,4 % verran 150 asteen loppulämpötilassa. Samalle näytteelle mitattiin toinen testisykli, jossa näytettä pidettiin 10 minuutin ajan 22 asteen lämpötilassa. Tämän mittauksen kuvaaja on hyvin samanlainen yhdisteen **7** toisen talteenottosyklin kuvaajan kanssa, jossa 10 minuutin pitoaika ei riittänyt CO₂-saturaation saavuttamiseen. Maksimitalteenoton arvoksi mittauksesta määritettiin 3,0 %, 23 asteen lämpötilassa, joka oli käytännössä lähes sama kuin

yhdisteellä **7** (3,3 %, 24 °C). Jos tuotteelle olisi tehty samanlainen, kolmas täydentävä mittausta kuin yhdisteen **7** tapauksessa, sen maksimitalteenottokapasiteetin arvo olisi luultavasti kasvanut lähes samaksi. Lopputuotteen **7B** pieni partikkelikoko ja sen seurauksena suurempi pakkaustiheys luultavasti heikentävät sille mitattua talteenottokapasiteettia hieman verrattuna solvotermisellä reaktiolla valmistettuun tuotteeseen. Toisaalta **7B**:n eduksi voidaan lukea sen huomattavasti energiataloudellisempi ja nopeampi synteesimenetelmä. Kiderakenteen todettiin myös säilyvän rakenteellisesti muuttumattomana aktivoinnin ja CO₂-sorptiosyklien jälkeen, käsitelystä näytteestä mitatun jauhediffraktiokuvion perusteella (Liite 9).



Kuva 59: Yhdisteen **7B** dynaamisen CO₂-talteenottotestin kuvaaja (vasen) ja 2.syklin kuvaaja (oikea).

Taulukkoon 9 on koottu tässä työssä mitatuille yhdisteille määritetyt maksimi CO₂-talteenottokapasiteettien arvot. Tärkeänä huomiona tuloksissa on se, että ne on saatu mittauksista, joissa käytettiin puhdasta ja kuivaa hiilidioksidia, normaali ilmanpainetta (1 bar) ja näytteiden pitoajat/-lämpötilat erosivat toisistaan. Yhdisteiden talteenottokapasiteetit voivat muuttua merkittävästi DAC-olosuhteissa tai kosteuden läsnä ollessa. Tuloksista nähdään 3D-MOF yhdisteiden kapasiteettien olevan merkittävästi parempia kuin 1D- ja 2D-koordinaatiopolymeereillä. Tämä oli odotettua 3D-MOF yhdisteiden huokos-/kanavarakenteiden ja niihin suuntautuvien funktionaalisten ryhmien takia. Yhdisteen **7** talteenottokapasiteetti on parhain tutkituista yhdisteistä, mutta verrattuna kirjallisuuden MOF-yhdisteiden kapasiteetteihin, samoissa olosuhteissa, arvo on melko alhainen. Yhdiste päihittää samoissa olosuhteissa (25 °C, 1 bar) talteenottokapasiteetillaan esimerkiksi zeoliittisen imidatsolaatti verkkorakenteen ZIF-100 (~0,86 mmol/g) sekä MOF-yhdisteet Mg-MOF-1 (~0,63 mmol/g) ja MOF-2 (~0,60 mmol/g).⁶ Kapasiteetit ovat kuitenkin kaukana MOF-yhdisteiden

kärkiluokasta, kuten yhdisteiden MOF-74 (8,72 mmol/g, 25 °C, 1 bar)³⁶ ja HKUST-1 (~4,5 mmol/g, 20 °C, 1 bar)⁶ arvoista nähdään. Suurin syy yhdisteen **7** matalaan kapasiteettiin on todennäköisesti sen tiivis rakenne ja pieni kanavakoko. Yhdisteen **4** kanavat ovat suuremmat, mutta niitä täyttävät nitraattianionit luultavasti pienentävät sen kapasiteettia.

Taulukko 9: Tutkituille yhdisteille määritetyt hiilidioksidin talteenottokapasiteetit.

Yhdiste	Max. talteenottokapasiteetti (p.%)	Max. talteenottokapasiteetti (mmol/g)
1	1,16	0,26
4	1,93	0,44
5	0,98	0,22
6	1,06	0,24
7	4,14	0,94
7B	3,02	0,69

11 Yhteenveto

Tutkimuksessa tehtiin yhteensä noin 210 MOF-synteesiä tai kiteytyskoetta. Näistä saatiin tutkimuksen aikana karakterisoitua 10 uutta MOF-rakennetta ja kolme dimeeristä koordinaatiokompleksia. MOF-rakenteista kahdeksan perustui ligandiin 1 ja kaksi rakennetta ligandiin 2. Kaikki määritetyt kiderakenteet muodostuivat reaktioista, joissa neutraalin ligandin sijasta käytettiin ligandien suolamuotoja (L1-NO₃, L1-SiF₆, L2-Na) sekä sinkki- ja kuparisuoloja. Ligandisuolojen avulla niiden vesiliukoisuus ja sitä kautta reaktiivisuus oli merkittävästi parempi kuin neutraalien ligandien, jotka käytännössä eivät olleet lainkaan vesiliukoisia. Ligandisuolojen ansiosta kaikki reaktiot oli mahdollista tehdä vesiliuoksissa, mikä on lähtökohtaisesti ekologisempaa ja turvallisempaa, kuin orgaanisilla liuottimilla, kuten DMF:lla tehtyinä.

Ligandi 1 tuotti kahdeksan uutta MOF-rakennetta, joissa rakenteen noodimetallina toimii kupari. Lisäksi ligandilla 1 muodostui yksi dimeerinen koordinaatiokompleksi, jossa ligandi on koordinoitunut sinkkiin (yhdiste **10**). Ligandin 1 voidaan siten päätellä suosivan kompleksoitumista

kuparin kanssa. Kahdeksan MOF-yhdistettä olivat rakenteiltaan hyvin monipuolisia. Yhdiste **1** edusti tutkimuksen ainoata uutta 2D-MOF rakennetta, jossa tasoneliömäisen huokosaukon omaavat 2D-kerrokset ovat pakkautuneet päällekkäin tiiviiksi rakenteeksi niin, että seuraavan kerroksen metallinoodi sijaitsee alemman kerroksen huokosaukon keskellä. Yhdisteet **3**, **4** ja **11** osoittautuivat 3D-MOF-rakenteiksi, joissa kupari oli pelkistynyt hapetusluvulle +I. Tällöin kuparin (I) suosima tetraedrinen koordinaatio mahdollisti kolmiulotteisten rakenteiden muodostumisen, joiden vinoneliön muotoiset kanavat sisältävät metallisuoloista peräisin olevat anionit.

Ligandilla 1 saatiin myös muodostettua kahta eri ligandia sisältäviä MOF-rakenteita käyttämällä 5-sulfoisoftaalihappoa sekundäärisenä ligandina. Yhdisteet **5** ja **8** olivat tällaisia rakenteita, mutta ne olivat rakenteeltaan 1D-koordinaatiopolymeerejä. Yhdisteessä **5** polymeeriketjut koordinoituivat vain ligandin 1 pyridyylityyppien kautta, mutta yhdisteen **8** rakenne koostui kaksoisjuosteista, joissa myös sulfonaattiryhmät ovat koordinoituneina metalliin. Yhdisteen **5** myötä saatiin myös toinen 1D-MOF rakenne **6**, jossa kupariin koordinoitunut 5-sulfoisoftaalihappo on korvautunut toisella ligandin 1 molekyylillä. Lopuksi ligandilla 1 saatiin muodostettua 5-sulfoisoftaalihapon kanssa 3D-MOF (yhdiste **7**), jossa kaksi hydroksiryhmään koordinoitunutta kupariatomia muodostavat noodin. Tämän MOF-yhdisteen havaittiin muodostuvan hämmästyttävän lyhyellä n. 5 minuutin reaktioajalla, puhtaana kidefaasina ja hyvällä saannolla (93,5 %).

Ligandilla 2 muodostuneiden tuotteiden kiteyttäminen osoittautui edellä käsiteltyä ligandia selvästi haastavammaksi. Neutraali ligandi ei reagoi metallisuolojen kanssa edes solvotermisissä olosuhteissa, kun taas sen natriumsuola reagoi jokaisen metallisuolan kanssa heti niiden vesiliuoksia yhdistettäessä. Suuren reaktionopeuden seurauksena tuotteet olivat lähes aina mikrokiteisiä jauheita, joiden analysoiminen SCXRD:llä oli mahdotonta ja PXRD:lläkin hyvin haastavaa. Jauhediffraktiokuvioiden perusteella tuotteet eivät edustaneet mitään lähtöaineista, jolloin niiden oletettiin olevan jonkinlaisia metallikoordinaatiokomplekseja. Ainoana poikkeuksena edellä esitetystä, ligandin 2 Na-suolaa käyttämällä saatiin muodostettua yksittäiskiteitä, kun metallisuolana reaktiossa oli sinkkinitraatti. Sinkkinitraattia sisältävien synteesien tuloksena SCXRD:llä saatiin karakterisoitua yhdisteet **14** ja **16**, jotka molemmat osoittautuivat 1D-MOF rakenteiksi. Yhdisteessä **14** vain toinen ligandin karboksylaateista on koordinoitunut sinkkiin, kun taas toinen karboksyylihappo muodostaa varauksellisen vetysidoksen viereisessä kaksoisjuosteessa olevan karboksylaattiryhmän kanssa. Yhdisteessä **16** molemmat ligandin karboksyylihapot ovat

deprotonoituneita ja koordinoituneita sinkkiin. Sinkin tetraedrisen koordinaatiogeometrian kautta ligandit muodostavat tasomaisia, kulmikkaita ja tiiviisti pakkautuneita koordinaatioketjuja.

Viittä MOF-yhdistettä saatiin valmistettua riittävässä määrin termisiä analyysejä ja hiilidioksidin talteenottokyvyn määrittämistä varten. Tutkittujen 1D-/2D-rakenteiden (yhdisteet **5**, **6** ja **1**) havaittiin hajoavan tai muuttavan rakennettaan melko matalissa lämpötiloissa (150–230 °C). Näiden yhdisteiden hiilidioksidin talteenottokapasiteetit olivat myös hyvin alhaisia (n. 0,25 mmol/g). Yhdisteen **4** havaittiin hajoavan palamalla/räjähämällä, kun sitä lämmitettiin ilma-atmosfäärissä, mutta sen todettiin olevan muutoin stabiili sen detonaatiolämpötilaan (262 °C) asti. Hiilidioksidin talteenottotesteissä yhdisteelle todettiin noin kaksinkertainen kapasiteetti (0,44 mmol/g) 1D/2D-rakenteiden kapasiteetteihin verrattuna. Yhdisteen rakenteessa ei havaittu muutosta kolmen adsorptio-/desorptiosyklin jälkeen. Yhdisteen **7** solvotermisen tuotteen ja 5 minuutin lämmityksellä valmistetun tuotteen (**7B**) terminen käyttäytyminen todettiin hyvin samanlaisiksi ja niiden rakenne säilyy muuttumattomana n. 290 asteeseen asti. Tuotteiden hiilidioksidin talteenottokyky oli myös hyvin samankaltaista ja yhdisteen **7** talteenottokapasiteetti oli tutkimuksen paras arvolla 0,94 mmol/g. Tuotteiden **7/7B** todettiin myös säilyttävän rakenteensa useiden regenerointisyklien jälkeen. Yleisesti ottaen tämän luokan talteenottokapasiteetit ovat kirjallisuuden arvoihin verrattuna melko matalia. Kuitenkin yhdisteen **7** poikkeuksellisen nopea synteesi vesiliuoksessa osoittaa, että ligandisuolojen käyttäminen voi mahdollistaa MOF-yhdisteiden paremmin skaalautuvan, energiataloudellisemman ja ekologisemman valmistustavan. Tulevaisuudessa tätä menetelmää voitaisiin hyödyntää yhdisteen **7** huokoisempien analogirakenteiden muodostamiseksi, jolloin talteenottokapasiteettia saataisiin kasvatettua ja sen käyttökelpoisuutta parannettua.

Kirjallisuusluettelo

1. Dlugokencky, E. ja Tans, P., Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gl_trend.html (20.12.2021).
2. Liu, J.; Wei, Y. ja Zhao, Y., Trace carbon dioxide capture by Metal–Organic frameworks, *ACS Sustainable Chem.Eng.*, **2019**, 7(1), 82-93.
3. IEA, CCUS in Clean Energy Transitions, <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions> (8.5.2021).
4. Sanz-Pérez, E. S.; Murdock, C. R.; Didas, S. A. ja Jones, C. W., Direct capture of CO₂ from ambient air, *Chem. Rev.*, **2016**, 116(19), 11840.
5. Intergovernmental Panel on Climate Change, Technical summary. Kirjassa: IPCC (toim.), *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change: Working Group III Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report*, Cambridge University Press, Cambridge, 2015, ss. 33-108.
6. Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. ja Long, J. R., Carbon dioxide capture in Metal–Organic frameworks, *Chem.Rev.*, **2012**, 112(2), 724-781.
7. Maslin, M., *Global Warming : A Very Short Introduction*, Oxford University Press, Oxford, 2004.
8. United Nations Environment Programme, *Emissions gap report 2020*, Nairobi, 2020.
9. IEA, The role of CCUS in low-carbon power systems , <https://www.iea.org/reports/the-role-of-ccus-in-low-carbon-power-systems> (8.5.2021).
10. National Research Council, *Climate Intervention: Carbon Dioxide Removal and Reliable Sequestration*, The National Academies Press, Washington, DC, 2015.
11. Pettinari, C.; Marchetti, F.; Mosca, N.; Tosi, G. ja Drozdov, A., Application of metal – organic frameworks, *Polym.Int.*, **2017**, 66(6), 731-744.
12. Butova, V. V.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A. ja Lamberti, C., Metal-organic frameworks: Structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russian Chemical Reviews*, **2016**, 85(3), 280-307.
13. Rowsell, J. L. C. ja Yaghi, O. M., Metal–organic frameworks: A new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials; Metal-Organic Open Frameworks*, **2004**, 73(1), 3-14.
14. Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkowska, I.; Kaskel, S. ja Fischer, R. A., Flexible metal–organic frameworks, *Chem.Soc.Rev.*, **2014**, 43(16), 6062-6096.
15. Shekhah, O.; Belmabkhout, Y.; Chen, Z.; Guillerm, V.; Cairns, A.; Adil, K. ja Eddaoudi, M., Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture, *Nature Communications*, **2014**, 5(1), 4228.

16. Singh, G.; Lee, J.; Karakoti, A.; Bahadur, R.; Yi, J.; Zhao, D.; AlBahily, K. ja Vinu, A., Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion, *Chem.Soc.Rev.*, **2020**, 49(13), 4360-4404.
17. Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T. ja Farha, O. K., Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks, *Nature Reviews Materials*, **2016**, 1(3), 15018.
18. Stock, N. ja Biswas, S., Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, *Chem.Rev.*, **2012**, 112(2), 933-969.
19. Cohen, S. M., Postsynthetic methods for the functionalization of Metal–Organic frameworks, *Chem.Rev.*, **2012**, 112(2), 970-1000.
20. Das, S.; Kim, H. ja Kim, K., Metathesis in single crystal: Complete and reversible exchange of metal ions constituting the frameworks of Metal–Organic frameworks, *J.Am.Chem.Soc.*, **2009**, 131(11), 3814-3815.
21. Sánchez-Sánchez, M.; Getachew, N.; Díaz, K.; Díaz-García, M.; Chebude, Y. ja Díaz, I., Synthesis of metal–organic frameworks in water at room temperature: Salts as linker sources, *Green Chem.*, **2015**, 17(3), 1500-1509.
22. Julien, P. A.; Mottillo, C. ja Friš i, T., Metal-organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis, *Green Chem.*, **2017**, 19(12), 2729-2747.
23. Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M. ja Mehring, M., Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)(OH)(H₂O)], *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 132(1), 121-127.
24. Ghanbari, T.; Abnisa, F. ja Wan Daud, W., Mohd Ashri, A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption, *Sci.Total Environ.*, **2020**, 707, 135090.
25. Kaskel, S., *The chemistry of metal-organic frameworks : synthesis, characterization, and applications*, Wiley, Weinheim, Germany, 2016.
26. Mohamed, E.; Jaheon, K.; Nathaniel, R.; David, V.; Joseph, W.; O'Keeffe Michael ja Yaghi Omar, M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, **2002**, 295(5554), 469-472.
27. Yin, Z.; Wan, S.; Yang, J.; Kurmoo, M. ja Zeng, M., Recent advances in post-synthetic modification of metal–organic frameworks: New types and tandem reactions, *Coord.Chem.Rev.*, **2019**, 378, 500-512.
28. Britt, D.; Lee, C.; Uribe-Romo, F.; Furukawa, H. ja Yaghi, O. M., Ring-opening reactions within porous Metal–Organic frameworks, *Inorg.Chem.*, **2010**, 49(14), 6387-6389.
29. Deshpande, R.; Minnaar, J. ja Telfer, S., Thermolabile groups in Metal–Organic frameworks: Suppression of network interpenetration, post-synthetic cavity expansion, and protection of reactive functional groups, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2010**, 49(27), 4598-4602.

30. Liu, B.; Zhou, H.; Hou, L. ja Wang, Y., Functionalization of MOFs via a mixed-ligand strategy: Enhanced CO₂ uptake by pore surface modification, *Dalton Trans.*, **2018**, 47(15), 5298-5303.
31. Qin, J.; Yuan, S.; Wang, Q.; Alsalmeh, A. ja Zhou, H., Mixed-linker strategy for the construction of multifunctional metal–organic frameworks, *J.Mater.Chem.A*, **2017**, 5(9), 4280-4291.
32. Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D. ja Férey, G., Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O₂C–C₆H₄–CO₂}·{HO₂C–C₆H₄–CO₂H}_x·H₂O_y, *J.Am.Chem.Soc.*, **2002**, 124(45), 13519-13526.
33. Patel, H. A.; Byun, J. ja Yavuz, C. T., Carbon dioxide capture adsorbents: Chemistry and methods, *ChemSusChem*, **2017**, 10(7), 1303-1317.
34. Piscopo, C. G. ja Loebbecke, S., Strategies to enhance carbon dioxide capture in metal-organic frameworks, *ChemPlusChem*, **2020**, 85(3), 538-547.
35. Samanta, A.; Zhao, A.; Shimizu, G. K. H.; Sarkar, P. ja Gupta, R., Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review, *Ind Eng Chem Res*, **2012**, 51(4), 1438-1463.
36. Sadiq, M. M.; Konstas, K.; Falcaro, P.; Hill, A. J.; Suzuki, K. ja Hill, M. R., Engineered porous nanocomposites that deliver remarkably low carbon capture energy costs, *Cell Reports Physical Science*, **2020**, 1(6), 100070.
37. Kumar, A.; Madden, D. G.; Lusi, M.; Chen, K.; Daniels, E. A.; Curtin, T.; Perry IV, J. J. ja Zaworotko, M. J., Direct air capture of CO₂ by physisorbent materials, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2015**, 54(48), 14372-14377.
38. Deutz, S. ja Bardow, A., Life-cycle assessment of an industrial direct air capture process based on temperature–vacuum swing adsorption, *Nature Energy*, **2021**, 6(2), 203-213.
39. McQueen, N.; Gomes, K. V.; McCormick, C.; Blumanthal, K.; Pisciotta, M. ja Wilcox, J., A review of direct air capture (DAC): Scaling up commercial technologies and innovating for the future, *Progress in Energy*, **2021**, 3(3), 032001.
40. Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R. ja Sayari, A., Adsorption of CO₂-containing gas mixtures over amine-bearing pore-expanded MCM-41 silica: Application for gas purification, *Ind Eng Chem Res*, **2010**, 49(1), 359-365.
41. Yao, Z.; Chen, Y.; Liu, L.; Wu, X.; Xiong, S.; Zhang, Z. ja Xiang, S., Direct evidence of CO₂ capture under low partial pressure on a pillared Metal–Organic framework with improved stabilization through intramolecular hydrogen bonding, *ChemPlusChem*, **2016**, 81(8), 850-856.
42. Sadiq, M. M.; Batten, M. P.; Mulet, X.; Freeman, C.; Konstas, K.; Mardel, J. I.; Tanner, J.; Ng, D.; Wang, X.; Howard, S.; Hill, M. R. ja Thornton, A. W., A pilot-scale demonstration of mobile direct air capture using metal-organic frameworks, *Adv.Sustainable Syst.*, **2020**, 4(12), 2000101.
43. Guo, M.; Wu, H.; Lv, L.; Meng, H.; Yun, J.; Jin, J. ja Mi, J., A highly efficient and stable composite of polyacrylate and Metal–Organic framework prepared by interface engineering for direct air capture, *ACS Appl.Mater.Interfaces*, **2021**, 13(18), 21775-21785.

44. Rubio-Martinez, M.; Batten, M. P.; Polyzos, A.; Carey, K.; Mardel, J. I.; Lim, K. ja Hill, M. R., Versatile, high quality and scalable continuous flow production of metal-organic frameworks, *Scientific Reports*, **2014**, *4*(1), 5443.
45. Glusker, J. P. ja Trueblood, K. N., *Crystal structure analysis : a primer*, 3rd ed painos, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2010.
46. Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T. ja Farha, O. K., Best practices for the synthesis, activation, and characterization of Metal–Organic frameworks, *Chem.Mater.*, **2017**, *29*(1), 26-39.
47. Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J. ja Armstrong, F., *Inorganic chemistry*, 6th edition painos, Oxford university press, Oxford, 2014.
48. International Centre for Diffraction Data, *ICDD-PDF4+*, Release 2020, 12 Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania USA, 2020.
49. Haines, P. J., *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.
50. Majchrzak-Kuceba, I. ja Ściubidło, A., Shaping metal–organic framework (MOF) powder materials for CO₂ capture applications—a thermogravimetric study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2019**, *138*(6), 4139-4144.
51. Cheng, L.; Zhang, W.; Ye, B.; Lin, J. ja Chen, X., In situ solvothermal generation of 1,2,4-triazolates and related compounds from organonitrile and hydrazine hydrate: A mechanism study, *Inorg.Chem.*, **2007**, *46*(4), 1135-1143.
52. Wang, X.; Zhang, P.; Kirchon, A.; Li, J.; Chen, W.; Zhao, Y.; Li, B. ja Zhou, H., Crystallographic visualization of postsynthetic nickel clusters into Metal–Organic framework, *J.Am.Chem.Soc.*, **2019**, *141*(34), 13654-13663.
53. Tervo, J., *Hiilidioksidin talteenotto suoraan ilmasta aminofunktionalisoitujen MOF-yhdisteiden avulla*, kandidaatin tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, 2020.
54. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P. ja Ward, S. C., The cambridge structural database, *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials*, **2016**, *72*, 171-179.
55. Dolomanov, O.; Bourhis, L.; Gildea, R.; Howard, J. ja Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program, *J.Appl.Cryst.J.Appl.Cryst*, **2009**, *42*, 339-341.
56. Sheldrick, G. M., SHELXT – integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallographica Section A*, **2015**, *71*(1), 3-8.
57. Sheldrick, G. M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C*, **2015**, *71*(1), 3-8.

58. Macrae, C. F.; Sovago, I.; Cottrell, S. J.; Galek, P. T. A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G. P.; Stevens, J. S.; Towler, M. ja Wood, P. A., Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction, *Journal of applied crystallography*, **2020**, *53*, 226-235.
59. Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U. ja Nénert, G., The HighScore suite, *Powder Diffraction*, **2014**, *29*, S13-S18.
60. Wang, H.; Ma, J.; Huang, R. ja Dong, Y., Catena-poly[[[tetraaquazinc(II)]- μ -4-amino-3,5-di-3-pyridyl-4H-1,2,4-triazole] sulfate monohydrate] and poly[[bis(μ -4-amino-3,5-di-4-pyridyl-4H-1,2,4-triazole)diaquacopper(II)] dinitrate octahydrate], *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications*, **2009**, *65*, m211-m214.
61. Dong, Y.; Wang, H.; Ma, J.; Huang, R. ja Smith, M. D., Synthesis and characterization of new coordination polymers generated from triazole-containing organic ligands and inorganic ag(I) salts, *Crystal Growth & Design*, **2005**, *5*(2), 789-800.
62. Liu, P.; Li, C.; Bi, Y. ja Chen, J., Ligand-directed assembly of distinct 1-D CdII coordination polymers with a bent dipyridyl derivative and two isophthalates bearing different 5-substituents, *null*, **2013**, *66*(11), 2012-2022.
63. Du, M.; Jiang, X.; Tan, X.; Zhang, Z. ja Cai, H., Co-crystallization of a versatile building block 4-amino-3,5-bis(4-pyridyl)-1,2,4-triazole with R-isophthalic acids (R = -H, -NH₂, -SO₃H, and -COOH): Polymorphism and substituent effect on structural diversity, *CrystEngComm*, **2009**, *11*(3), 454-462.
64. Liu, Q.; Yuan, D. ja Xu, L., Diversity of coordination architecture of copper(II)-5-sulfoisophthalic acid: Synthesis, crystal structures, and characterization, *Crystal Growth & Design*, **2007**, *7*(9), 1832-1843.

Liitteet

Liite 1: Jauhediffraktiomittauksissa käytetyt mittaussparametrit.

Liite 2: Yhdistenumeroiden vastaavuudet synteesikoodeihin.

Liite 3: Yhdisteen **9** ja CSD-tunnisteen NUGZUL omaavan yhdisteen yksikiderakenteista simuloitujen jauhediffraktiokuvioiden vertailu.

Liite 4: Yhdisteistä **1** ja **4** mitatut TG-, DTG- ja DSC-kuvaajat ja niiden avulla lasketut tulokset.

Liite 5: Yhdisteistä **5** ja **6** mitatut TG-, DTG- ja DSC-kuvaajat ja niiden avulla lasketut tulokset.

Liite 6: Yhdisteistä **7** ja **7B** mitatut TG-, DTG- ja DSC-kuvaajat ja niiden avulla lasketut tulokset.

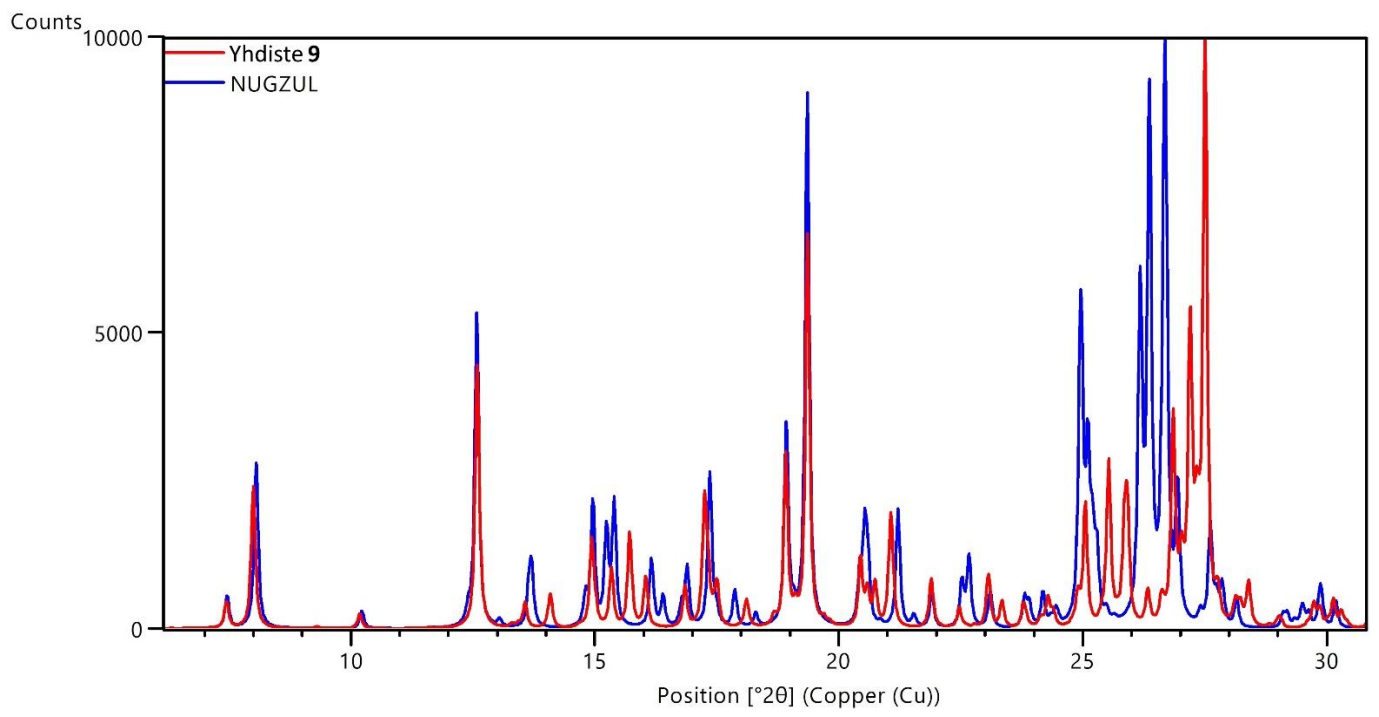
Liite 7: Yhdisteistä **1** ja **4** mitatut jauhediffraktiokuviot ennen TGA-testejä ja niiden jälkeen, verrattuna yksikidedatasta simuloituun jauhekuvioon.

Liite 8: Yhdisteistä **5** ja **6** mitatut jauhediffraktiokuviot ennen TGA-testejä ja niiden jälkeen, verrattuna yksikidedatasta simuloituun jauhekuvioon.

Liite 9: Yhdisteistä **7** ja **7B** mitatut jauhediffraktiokuviot ennen TGA-testejä ja niiden jälkeen, verrattuna yksikidedatasta simuloituun jauhekuvioon.

Parametri	Arvo
Aloituskulma ($^{\circ}2\theta$)	4.00836
Loppukulma ($^{\circ}2\theta$)	59.98936
Data askelväli	0,017
Mittausaika yhtä askelta kohden (s)	70 tai 140
Kokonaismittausaika (min)	32 tai 64
Röntgenputken jännite (kV)	45
Röntgenputken sähkövirta (mA)	40
K- α (\AA)	1,5418
Näytepidike	nollataustalevy (piilevy)

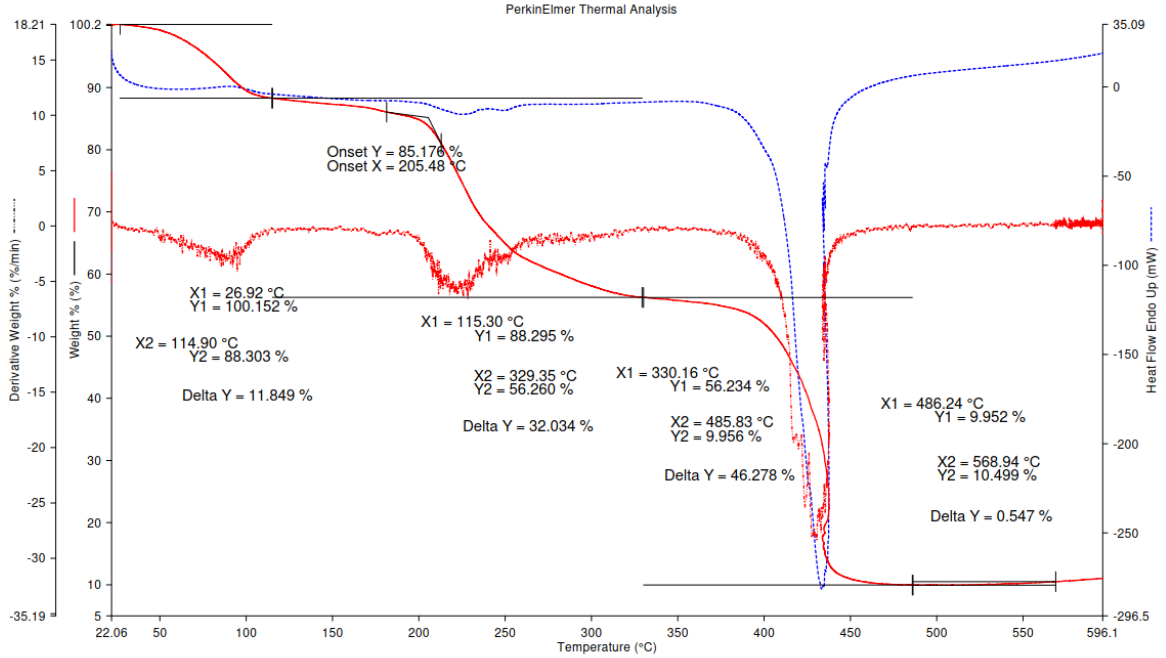
Yhdistenumero	Synteesikoodi (EBJ-xxx)	Huomioitavaa
1	037	2D-MOF
2	061	Dimeeri
3	042	3D-MOF
4	043	3D-MOF
5	072	1D-MOF
6	072 (large)	1D-MOF (072-synteesin alkuperäiset kiteet muuttuivat ajan kanssa suuremmiksi ja samalla yhdisteen rakenne muuttui)
7	090	3D-MOF
7B	111-B	3D-MOF (sama yhdiste kuin yhdiste 7, mutta valmistettu 5 minuutin reaktioajalla)
8	090 (green)	1D-MOF (samasta synteesistä saatiin kahdenlaisia kiteitä)
9	102	Suola
10	113	Dimeeri
11	087	3D-MOF
12	093	Dimeeri
13	093-C	Dimeeri
14	115	1D-MOF
15	119-C	Ligandi
16	135	1D-MOF
17	100-E	Tuntematon yhdiste



Yhdiste 1

Liite 4

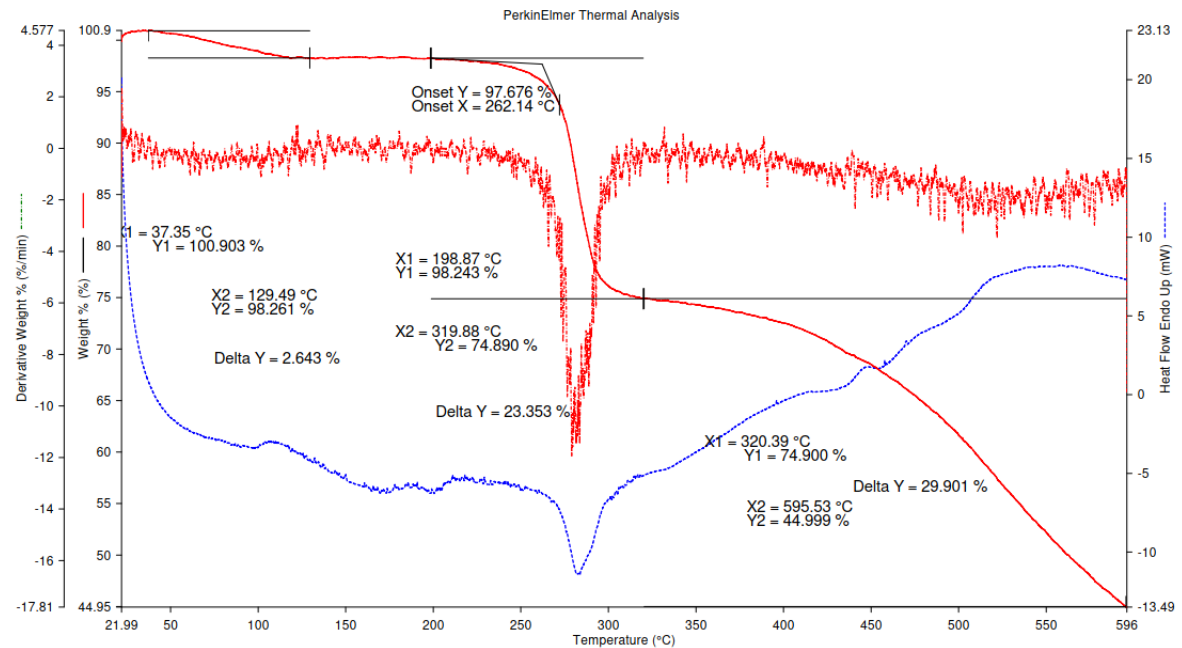
Filename: F:\Gradu\TGA\EBJ-037F_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBJ-037F_1
 Sample Weight: 3.131 mg
 Comment: #213, Air 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min
 19/10/2021 09:17:13

Yhdiste 4

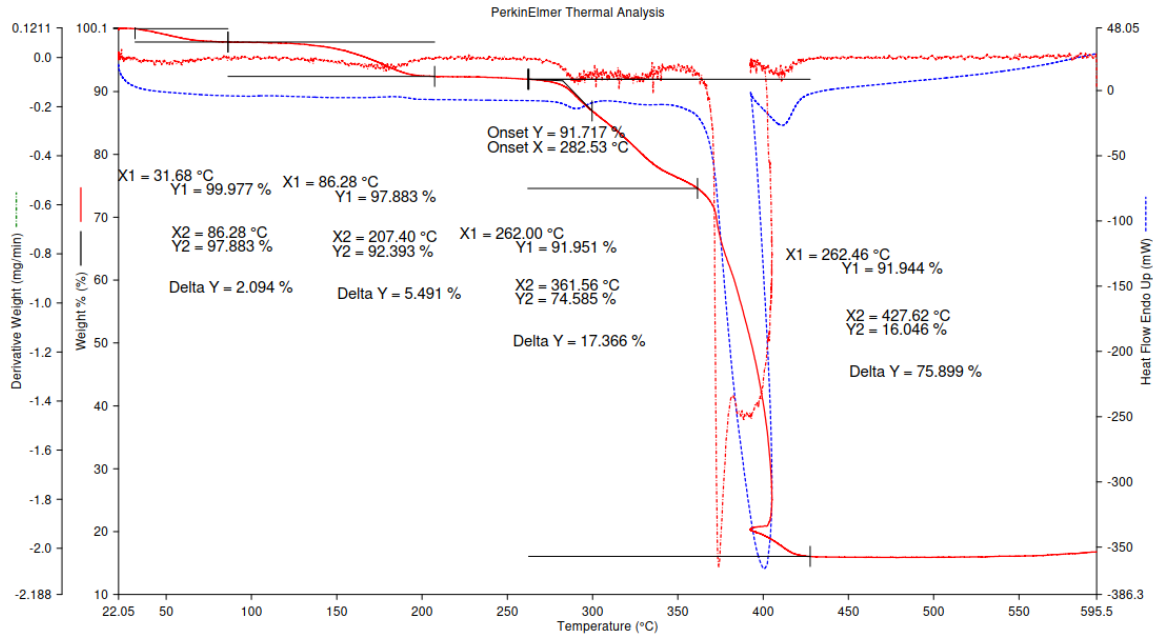
Filename: F:\Gradu\TGA\EBJ-043E_2.stad
 Operator ID: AM
 Sample ID: EBJ-043E_2
 Sample Weight: 1.193 mg
 Comment: #269, N2 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min
 19/10/2021 09:42:57

Yhdiste 5

Filename: F:\Gradu\TGA\EBJ-072B_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBJ-072B
 Sample Weight: 3.149 mg
 Comment: #222, Air 40 ml/min, Pt

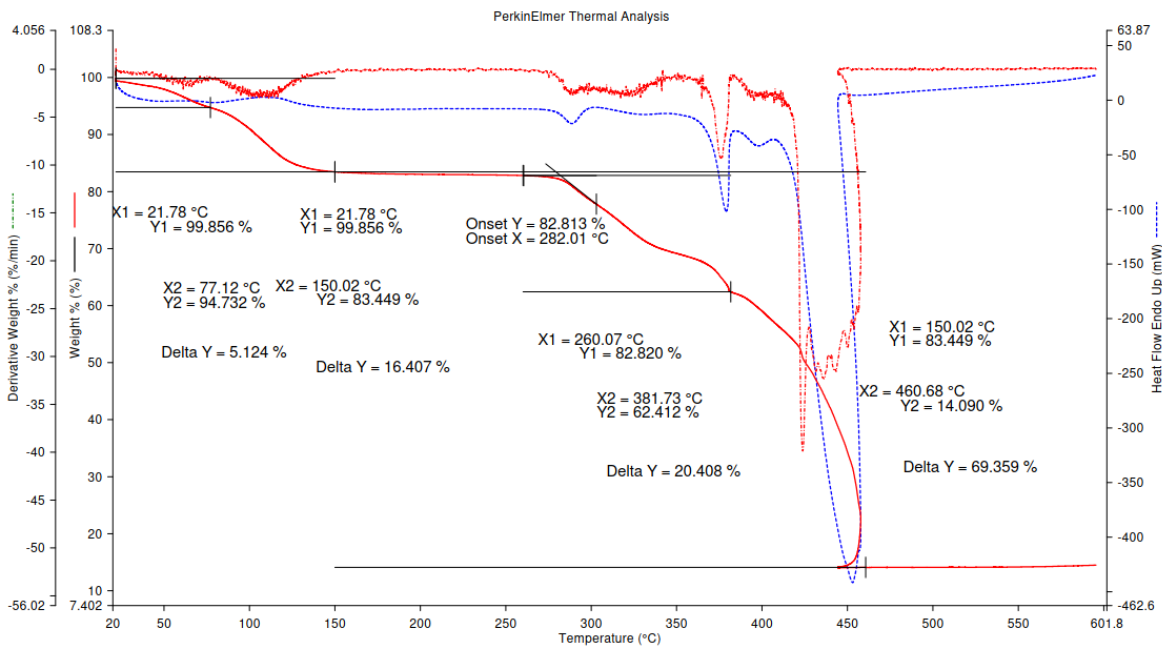


19/10/2021 10:44:11

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

Yhdiste 6

Filename: F:\Gradu\TGA\EBJ-072_1.stad
 Operator ID: AM
 Sample ID: EBJ-072
 Sample Weight: 5.909 mg
 Comment: #274, Air 40 ml/min, Pt



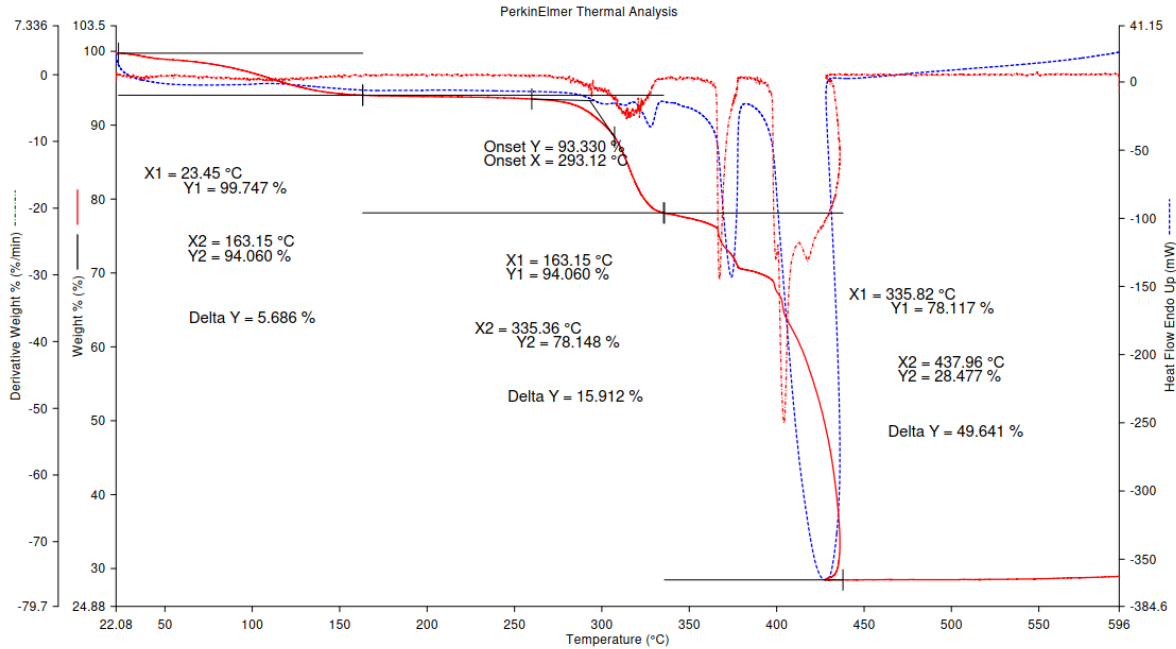
19/10/2021 10:14:48

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

Yhdiste 7

Liite 6

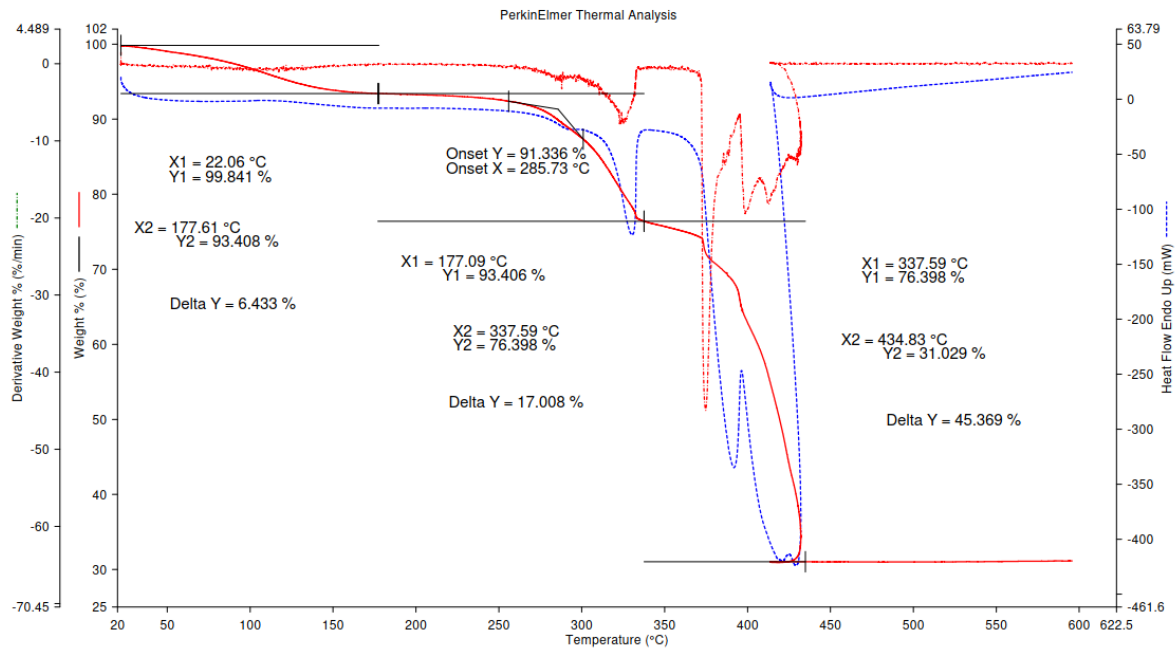
Filename: F:\Gradu\TGA\EBJ-104_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBJ-104_1
 Sample Weight: 5.138 mg
 Comment: #218, Air 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min
 19/10/2021 11:06:56

Yhdiste 7B

Filename: F:\Gradu\TGA\EBJ-111D_1.stad
 Operator ID: AM
 Sample ID: EBJ-111D
 Sample Weight: 8.445 mg
 Comment: #228, Air 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min
 19/10/2021 11:40:34

