

**4,4'-(4-amino-4*H*-1,2,4-triatsoli-3,5-
diyyli)dibentsoehappopohjaiset metalliorganiset
verkkorakenteet ja
hiilidioksidin suora talteenotto ilmasta**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

29.7.2022

Kasper Salonen

Tiivistelmä

Ilmakehän kasvavan hiilidioksidipitoisuuden aiheuttama ilmastonmuutos on yksi nykyajan suurimmista globaaleista uhista, ja sen hillitsemiseksi on tehtävä huomattavia ja välittömiä muutoksia, joilla pystytään vähentämään ihmisen aiheuttamia kasvihuonekaasupäästöjä. Hiilidioksidia (CO_2) otetaan nykypäivänä runsaasti talteen erilaisista pistelähteistä, kuten esimerkiksi suurista tehtaista ja energiantuotantolaitoksista, mutta tämä ei yksinään riitä laskemaan jo kohonnutta ilmakehän CO_2 -pitoisuutta riittävästi, vaan sen lisäksi tarvitaan myös hiilidioksidin suoraa talteenottoa ilmasta (*Direct air capture*, **DAC**). Talteen otetusta CO_2 :sta on mahdollista valmistaa polttoaineita, kuten esimerkiksi metanolia, tai se voidaan säilöä syvälle maanalaisiin varastoihin tai meren pohjaan. Yksi potentiaalisista DAC-olosuhteissa tehtävään talteenottoon käytettävistä sorbenttivaihtoehdoista ovat metalliorganiset verkkorakenteet (*Metal-organic framework*, **MOF**).

MOF:it ovat nimensä mukaisesti metalli-ioneista tai -klustereista sekä niitä yhdistävistä orgaanisista ligandeista koostuvia verkkorakenteita, joilla on usein mielenkiintoisia ominaisuuksia kuten suuri huokoisuus ja ominaispinta-ala. Lisäksi niiden sisältämät ligandit ovat usein muokattavissa postsynteettisesti orgaanisen kemian keinoin. MOF:ien valmistukseen käytetään tyypillisesti paljon energiaa vaativia solvotermisiä reaktioita, mutta nykyään on kehitetty myös vaihtoehtoisia synteesisen menetelmiä, joilla synteessin energiatehokkuutta voidaan parantaa. Lisäksi uusilla menetelmillä on mahdollista valmistaa MOF:eja ilman ympäristölle haitallisia orgaanisia liuottimia. MOF:it ovat usein jauhemaisia, joten teollisen mittakaavan käyttöä varten niistä tulee valmistaa suurempia kappaleita, kuten esimerkiksi kalvoja tai pellettejä.

Tutkielman kokeellisessa osassa valmistettiin uusia kirjallisuudesta löytyneeseen 4,4'-(4-amino-4*H*-1,2,4-triaatsoli-3,5-diyli)dibentsoehappoon (dbatH₂) pohjautuvia MOF-rakenteita, joiden rakennetta ja CO_2 -adsorptio-ominaisuuksia karakterisoitiin. Ligandin huonon liukoisuuden vuoksi siitä valmistettiin natriumsuola (dbatNa₂), jonka avulla ligandista saatiin vesiliukoinen. Natriumsuolan avulla onnistuttiin tuottamaan kolmea erilaista karakterisointikelpoista sinkkiä sisältävää MOF-rakennetta, joista yksi sisälsi kahta eri ligandia. Termogravimetrinen sorptiomittausten perusteella kokeellisessa osuudessa tutkittujen MOF-rakenteiden CO_2 -talteenottokapasiteetit jäivät melko marginaalisiksi (< 1 mmol/g), mutta toisaalta tutkimusten aikana havaittu ligandin ja MOF:ien fluoresenssi voi mahdollistaa niille muita käyttökohteita.

Esipuhe

Tutkielma suoritettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella vuosien 2021 ja 2022 aikana. Työn ohjaajina toimivat yliopistonlehtori Manu Lahtinen, jonka tutkimusryhmässä työ suoritettiin, sekä väitöskirjatutkija Samu Forsblom, ja tutkimusta rahoittivat Jyväskylän yliopiston kemian laitos, Suomen Akatemia, sekä Magnus Ehrnroothin säätiö. Tutkielman kirjallisuushaku aloitettiin toukokuussa 2021, ja kokeellinen laboratoriotyöskentely suoritettiin touko-lokakuussa 2021. Itse tutkielman kirjoitus tapahtui pääasiassa kokeellisen työskentelyn päätyttyä. Kirjallisuushaku tutkielmaan suoritettiin Reaxys -hakupalvelua käyttäen.

Tutkielman kirjallinen osa käsitteli ilmastonmuutosta aiheuttavan hiilidioksidin talteenottoa ja siihen soveltuvia sorbentteja. Erityisesti tutkielmassa keskityttiin metalliorgaanisiin verkkorakenteisiin, jotka ovat uusia potentiaalisia adsorbentteja hiilidioksidin talteenottoon. Metallorgaanisten verkkorakenteiden osalta tutkielmassa käytiin läpi niiden ominaisuudet, valmistus, muokkaus, käyttökohteet, sekä teollisessa mittakaavassa hyödynnettävien MOF-pitoisten komponenttien valmistusmenetelmät. Tutkielman kokeellisessa osassa valmistettiin kirjallisuudesta löytyneeseen ligandiin pohjautuvia uusia metalliorgaanisia verkkorakenteita sekä tutkittiin niiden rakenteita ja CO₂-adsorptiota. Tutkielman aihe rajattiin työn aloitushetkellä tutkimusryhmässä käynnissä olleen tutkimuksen perusteella.

Haluan kiittää Samu Forsblomia kokeellisen työn ohjauksesta sekä uusista ideoista, joita työssä oli mahdollista hyödyntää. Haluan kiittää myös samaan aikaan omaa Pro Gradu -tutkielmaansa työstänyttä Antti Marttista vertaistuesta kokeellisen osan suorituksessa. Erityisesti haluan kiittää Manu Lahtista mahdollisuudesta mielenkiintoisen aiheen tutkimiseen, ja asiantuntevasta ohjauksesta, josta sain paljon hyödyllistä osaamista myös tulevaisuuden haasteisiin. Lopuksi haluan kiittää kaikkia läheisiäni ja ystäviäni, jotka ovat tukeneet minua opintojeni ja Pro Gradu -tutkielmani aikana.

Jyväskylä, heinäkuu 2022

Kasper Salonen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat	vii
Kirjallinen osa	1
1 Johdanto	1
2 CO₂:n ja muiden kasvihuonekaasujen vaikutus ympäristössä	3
2.1 CO ₂ -lähteet	4
2.2 CO ₂ :n talteenotto	5
2.2.1 Zeoliitit	6
2.2.2 Aktiivihiili	8
2.2.3 Maa-alkalimetallioksidit (CaO ja MgO)	9
2.2.4 Litiumzirkonaatti	10
2.2.5 Amiinit	10
2.3 Mitä tehdä kerätylle CO ₂ :lle?	11
3 Metalliorgaaniset verkkorakenteet	14
3.1 MOF:ien valmistus	16
3.1.1 Elektrokemiallinen synteesi	17
3.1.2 Mekanokemiallinen synteesi	18
3.1.3 Ultraääniavusteinen synteesi	18
3.1.4 Mikroaaltosynteesi	19
3.2 MOF:ien karakterisointi	19
3.3 Postsynteettinen muokkaus	23
3.4 Käyttökohteita	26
4 Kappaleiden valmistus MOF:eista	28
4.1 Pellettien muodostus	29
4.2 Monoliittien pursotus	30
4.3 3D-tulostus	31

4.4 Kalvot ja pinnoitus	35
4.5 Aerogeelit	37
4.6 Mikro- ja nanokuidut.....	37
5. Yhteenveto.....	39
Kokeellinen osa.....	42
6 Työn tarkoitus.....	42
7 Reagenssit, laitteet ja synteesit.....	42
7.1 dbatH ₂ -ligandin synteesi.....	44
7.2 Natriumsuolan valmistus.....	44
7.3 MOF:ien solvoterminen synteesi dbatH ₂ -ligandilla	45
7.4 MOF:ien hydroterminen synteesi dbatNa ₂ -ligandilla.....	47
7.4.1 MOF:ien hydroterminen synteesi dbatNa ₂ -ligandilla ja apuligandeilla	48
8 Kiteisten tuotteiden synteesit ja röntgendiffraktiomittaukset.....	50
8.1 dbatH ₂ -ligandi ja sen natriumsuola.....	51
8.2 MOF -rakenteet	56
8.3 Muut karakterisoidut kiderakenteet.....	62
8.4 Jauhenäytteiden analyysit.....	65
9 Termogravimetriset analyysit	68
10 Yhteenveto.....	73
Lähteet	75
Liitteet.....	85

Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat

BDC	Bentseeni-1,4-dikarboksylihappo
BTC	Bentseeni-1,3,5-trikarboksylihappo
DAC	<i>Direct air capture</i> = suora talteenotto ilmasta
dbatH ₂	4,4'-(4-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triatsoli-3,5-diiyli)dibentsoehappo
dbatNa ₂	4,4'-(4-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triatsoli-3,5-diiyli)dibentsoehapon natriumsuola
IRMOF	<i>Isorecticular MOF</i> = isoretikulaarinen MOF
MEA	2-aminoetanoli
MOF	<i>Metal organic framework</i> = metalliorgaaninen verkkorakenne
PEI	Polyetyleeni-imiini
PSM	Postsynteettinen muokkaus
PXRD	Jauheröntgendiffraktometria
RAM	<i>Resonant acoustic mixer</i> = resonanssiravistin
SCXRD	Yksikideröntgendiffraktometria
TG	Termogravimetria

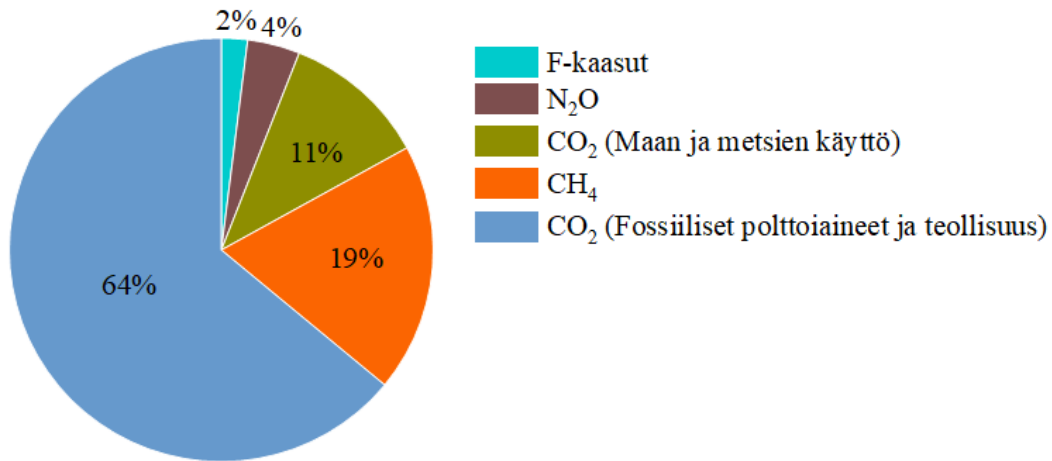
Kirjallinen osa

1 Johdanto

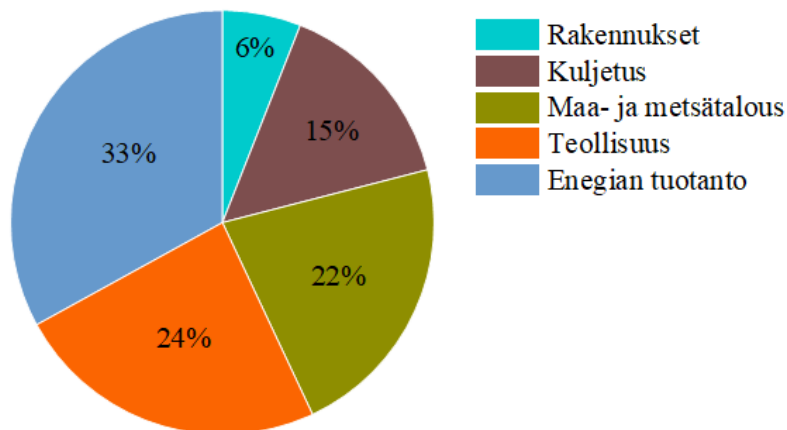
Hallitustenvälisen ilmastonmuutospaneelin (*The Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*) tuoreimman raportin (04/2022) mukaan ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi on tehtävä huomattavia ja välittömiä parannuksia ihmisen aiheuttamien kasvihuonekaasupäästöjen vähentämiseksi, jotta Pariisin ilmastopimuksessa (2015) sovitut tavoitteet olisi mahdollista saavuttaa. Tavoitteena on, että ilmaston lämpeneminen pysyisi alle 1,5 asteessa verrattuna teollisuutta edeltävään aikaan (1850-1900), ja raportin mukaan kyseinen lämpötilan kohoaminen saavutetaan nykyisillä päästöillä viimeistään vuoteen 2030 mennessä.¹

Aurinko säteilee maahan energiaa pääasiassa näkyvänä valona ja ultraviolettisäteilynä. Maahan saapuvasta energiasta osa heijastuu takaisin avaruuteen ilmakehästä ja maan pinnasta, mutta suurin osa absorboituu maan pintaan lämmittäen sitä. Jotta maan lämpötila pysyisi tasaisena, sen täytyy säteillä pois keskimääräisesti sama määrä energiaa, kuin mitä siihen on absorboitunut. Maa säteilee energiaa pääasiassa infrapunasäteilynä, josta iso osa absorboituu ilmassa oleviin kasvihuonekaasumolekyyleihin ja -pilviin. Näistä energia säteilee uudelleen infrapunasäteilynä kaikkiin suuntiin lämmittäen samalla maata. Tätä ilmiötä kutsutaan kasvihuoneilmiöksi. Kasvihuonekaasuja esiintyy maapallolla luontaisesti, ja ne mahdollistavat osaltaan elämän maapallolla, sillä ilman kasvihuonekaasuja maan lämpötila olisi kaikkialla alle 0 °C. Tärkeimpiä luontaisia kasvihuonekaasuja ovat vesihöyry (H_2O) ja hiilidioksidi (CO_2).²

Ihmisen aiheuttamia, toisin sanoen antropogeenisiä, kasvihuonekaasuja, joita IPCC raporteissaan seuraa, ovat CO_2 , metaani (CH_4), typpioksiduuli (N_2O) sekä fluoratut kaasut (**F-kaasut**), joita ovat fluorihilivedyt (**HFC**), perfluoratut yhdisteet (**PFC**), rikkiheksafluoridi (**SF₆**) ja typpitrifluoridi (**NF₃**). Jotta eri kasvihuonekaasujen vaikutuksia ilmaston lämpenemiseen olisi helpompi verrata keskenään, niiden määrät on raportissa ilmoitettu suhteessa kunkin kaasun ilmastolämmityspotentiaaliin, joka on suhteutettu CO_2 :een.¹ Yksikkönä kyseiselle arvolle toimii hiilidioksidiekvivalentti (**CO₂-ekv**). Kuvassa 1 on esitetty antropogeenisten kasvihuonekaasujen suhteellinen määrä ilmakehässä vuonna 2019, ja kuvassa 2 antropogeenisten kasvihuonekaasupäästöjen suhteellinen jakautuminen aloittain vuonna 2019.



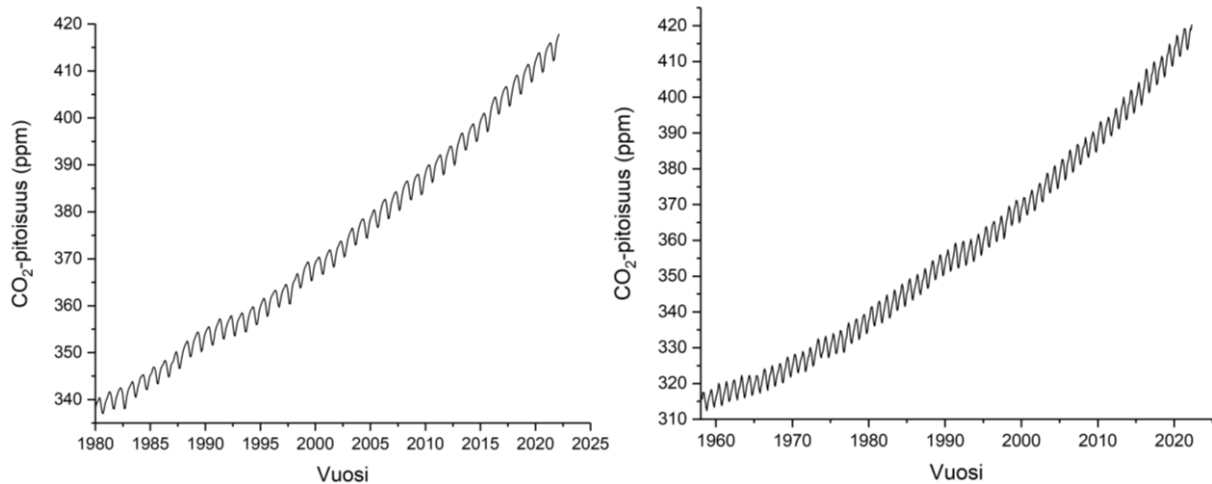
Kuva 1. Ihmisen aiheuttamien kasvihuonekaasupäästöjen suhteellinen määrä vuonna 2019. Arvot on annettu suhteessa kunkin kasvihuonekaasun ilmastolämmityspotentiaaliin. Data: IPCC, 2022.¹



Kuva 2. Ihmisen aiheuttamien kasvihuonekaasupäästöjen jakautuminen aloittain vuonna 2019. Antropogeenisten kasvihuonekaasupäästöjen kokonaismäärä vuonna 2019 oli 59 GtCO₂-ekv. Data: IPCC, 2022.¹

Kuten kuvasta 1 huomataan, CO₂ on määrältään ylivoimaisesti suurin (75 %) ilmastomuutosta aiheuttava antropogeeninen kasvihuonekaasu. Ilmakehässä olevan CO₂:n määrä oli helmikuussa 2022 globaalisti keskimäärin 417,81 ppm. Se on korkein pitoisuus, joka on dokumentoitu moderneissa yhtäjaksoisissa mittauksissa, ja sen sanotaan olevan korkein pitoisuus viimeiseen 800 000 vuoteen. Ilmakehän CO₂-pitoisuuden mittauksista löytyy yhtäjaksoiset tulokset globaalisti tammikuusta 1980 lähtien, jolloin pitoisuus oli keskimäärin 338,55 ppm. Havaijilla sijaitsevalla Mauna Loan observatoriolla mittauksia on suoritettu

yhtäjaksoisesti jo maaliskuusta 1958, jolloin pitoisuus oli siellä keskimäärin 315,70 ppm.³ Kuvassa 3 on esitetty kuvaajat sekä globaalista että Mauna Loan CO₂-pitoisuuden mittaustuloksista.



Kuva 3. Vasemmalla kuukausittainen keskimääräinen globaali CO₂-pitoisuus, oikealla keskimääräinen kuukausittainen CO₂-pitoisuus Mauna Loan observatoriolla mitattuna. Data: Global Monitoring Laboratory, NOAA.³

2 CO₂:n ja muiden kasvihuonekaasujen vaikutus ympäristössä

Kuten edellä mainittiin, lisääntyvät kasvihuonekaasut voimistavat maapallon kasvihuoneilmiötä, ja aiheuttavat siten ilmastonmuutosta ja ilmaston lämpenemistä. Ilmaston lämpeneminen on vaikuttanut epäsuotuisasti useisiin eri osa-alueisiin maapallolla. Näitä vaikutuksia ovat esimerkiksi jäätiköiden sulaminen, äärimmäisten sääolosuhteiden, kuten esimerkiksi rankkasateiden, hirmumyrskyjen, ja pitkien äärimmäisten kuivuusjaksojen, yleistyminen, sekä merien lämpeneminen. Kaikilla edellä mainituilla vaikutuksilla on myös välillisiä vaikutuksia. Jäätiköiden sulaminen nostaa meriveden pintaa (nousut keskimäärin 21 – 24 cm vuodesta 1880)⁴ ja pienentää jäätiköillä elävien eläinten asuinpinta-alaa. Rankkasateet ovat aiheuttaneet maanvyörymiä ja tulvia. Hirmumyrskyt tuhoavat ympäristöä ja rakennuksia, ja toisaalta taas pitkät kuivuusjaksot aiheuttavat esimerkiksi kasvillisuuden häviämistä ja suuria (metsä)paloja. Merivesien lämpeneminen tuhoaa merieliöstön monimuotoisuutta, tuhoamalla esimerkiksi lämpimän veden alueen koralleja.⁵

2.1 CO₂-lähteet

Suurimpia yksittäisiä CO₂-lähteitä kutsutaan pistelähteiksi. Näitä ovat suuret energiantuotanto- ja teollisuuslaitokset, jotka tuottavat CO₂:a joko polttoaineita polttamalla, prosessoimalla maakaasua, tai teollisten prosessien sivutuotteena. Ylivoimaisesti suurin CO₂:n lähde on hiilen hapettuminen poltettaessa fossiilisia polttoaineita energiantuotantolaitoksissa, öljynjalostamoilla, sekä suurissa teollisuuslaitoksissa. Esimerkkejä teollisista prosesseista, joissa CO₂:a vapautuu muista kuin palamisprosesseista, ovat esimerkiksi hiilen käyttö pelkistimenä metallintuotannossa, kalkin sekä sementin tuotanto, tai biomassan fermentaatio. Maakaasun prosessoinnista vapautuu CO₂:a, koska sitä esiintyy yleensä epäpuhtautena maakaasussa, ja se pitää poistaa maakaasun lämpöarvon parantamiseksi.⁶ Esimerkkejä erilaisista CO₂-lähteistä sekä niiden kaasujen pitoisuuksista on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Esimerkkejä CO₂-lähteistä ja niiden mahdollisista kaasujen pitoisuuksista. Taulukko mukailtu lähteestä⁷

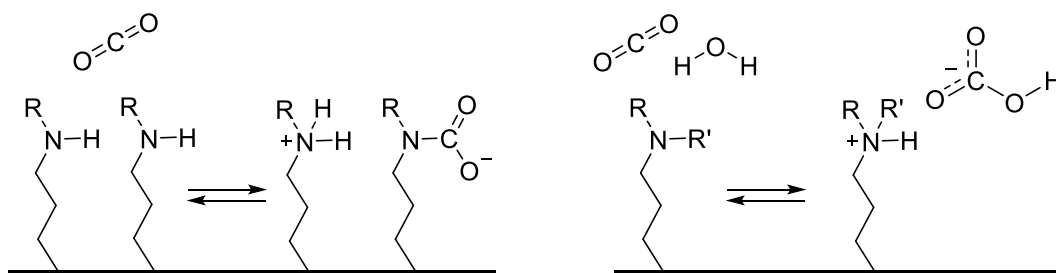
Lähde	Pitoisuudet	Olosuhteet
Voimalaitokset	CO ₂ : 12–15 %, N ₂ : 70–75 %, O ₂ : 4 %, H ₂ O: 4–6 %	<i>p</i> : 1 bar <i>T</i> : 40–75 °C
Ajoneuvot	CO ₂ : 12–14 %, N ₂ : 65–75 %, O ₂ : 10 %, H ₂ O: 6–12 %	<i>p</i> : 1–4 bar <i>T</i> : ≥ 70 °C
Sementtitehtaat	CO ₂ : 14–33 %, N ₂ : 50–70 %, O ₂ : 2–5 %, H ₂ O: 5–10 %	<i>p</i> : 1 bar <i>T</i> : 40–75 °C
Terästeollisuus	CO ₂ : 15 %, N ₂ : 60–70 %, O ₂ : 2–5 %, H ₂ O: 5–10 %	<i>p</i> : 1 bar <i>T</i> : 40–75 °C
Jalostamot	CO ₂ : 3–13 %, N ₂ : 70–75 %, O ₂ : 3–7 %, H ₂ O: 5–10 %	<i>p</i> : 1 bar <i>T</i> : ≥ 40 °C
Öllyteollisuus	CO ₂ : 8–20 %, N ₂ : 70–75 %, H ₂ O: 1–5 %	<i>p</i> : 1 bar <i>T</i> : ≥ 40 °C
Maakaasun tuotanto	CO ₂ : 5–70 %, CH _x : 28–95 %, H ₂ S: 1–20 %, H ₂ O: 1–5 %	<i>p</i> : 1 bar <i>T</i> : 10–60 °C
Tulivuoret	CO ₂ : 2–50 %, SO ₂ : 1–12 %, H ₂ O: 35–95 %	<i>p</i> : ≥ 1 bar <i>T</i> : ≥ 500 °C
Ihmisen uloshengitys	CO ₂ : 4–5 %, N ₂ : 78 %, O ₂ : 13–15 %, H ₂ O: 5 %	<i>p</i> : 1 bar <i>T</i> : 30–35 °C
Ilmakehä	CO ₂ : 417,81 ppm, N ₂ : 78 %, O ₂ : 21 %, Ar: 1 %, H ₂ O: 0–4 %	<i>p</i> : 1 bar <i>T</i> : -60–60 °C

Pienempiä CO₂:n lähteitä, joista suora talteenotto ei olisi teknologisesti mahdollista tai taloudellisesti kannattavaa, ovat esimerkiksi lentoliikenne, autoilu, tulivuoret, sekä esimerkiksi ihmisen hengitys. Lisäksi myös esimerkiksi merivesissä tapahtuu kiertoa, joka vapauttaa ilmakehään veteen liuennutta CO₂:a.⁷

2.2 CO₂:n talteenotto

Ilmakehästä poistuu hiilidioksidia luontaisesti esimerkiksi kasvien yhteyttämisen vaikutuksesta. Lisäksi ilmakehän hiilidioksidia sitoutuu meriveteen noin 7 Gt vuodessa. Nämä eivät kuitenkaan yksinään riitä pudottamaan ilmakehän kohonnutta CO₂-pitoisuutta riittävästi, joten myös hiilidioksidin suoraan talteenottoon ilmasta (*Direct Air Capture, DAC*) tarvitaan uusia parempia menetelmiä. DAC mahdollistaa talteenottoa paikan ja päästölähteen sijaintien olevan eri paikoissa. Tällöin CO₂:a voidaan ottaa talteen muualtakin, kuin pistelähteiden välittömästä läheisyydestä.⁶ Kuten taulukosta 1 voidaan huomata, pistelähteiden päästöjen sisältämät CO₂-pitoisuudet ovat yli satakertaiset verrattuna DAC-olosuhteisiin. Tästä johtuen DAC-olosuhteissa käytettäviltä sorbenteilta vaaditaan suurempaa selektiivisyyttä, jotta ne voivat toimia tehokkaina CO₂-sorbentteina.⁸

Sorptiomekanismeja on olemassa kahta eri päätyyppiä, fysisorptio ja kemisorptio. Fysisorptiossa CO₂ sitoutuu kiinni adsorbenttiin heikkojen vuorovaikutusten avulla, kun taas kemisorptiossa sitoutuminen tapahtuu kemiallisen sidoksen tai ioniparin muodostumisen kautta. Kemisorptiota on mahdollista tapahtua primääristen, sekundääristen sekä tertiääristen amiinien ja hiilidioksidin välillä. Kuivissa olosuhteissa primääriset ja sekundääriset amiinit voivat muodostaa hiilidioksidin kanssa karbamaatin, ja kosteissa olosuhteissa kaikki edellä mainitut amiinit voivat muodostaa vedestä ja hiilidioksidista vetykarbonaatin, jolloin adsorboiva aminoryhmä vastaavasti protonoituu. Kemisorptio on fysisorptiota selektiivisempi kemiallisen sidoksen muodostumisen johdosta, mutta samalla kemisorboivan adsorbentin regenerointi vaatii myös enemmän energiaa, joka kuluu kemiallisten sidosten katkaisemiseen.⁷ Kuvassa 4 on esitetty reaktiot karbamaatin ja vetykarbonaatin muodostumiselle.



Kuva 4. Kemisorption reaktio amiinien ja CO₂:n välillä kuivissa (vasen) ja kosteissa (oikea) olosuhteissa.⁷

CO₂:n talteenottoon (erityisesti pistelähteistä) on nykyisin olemassa jo useita erilaisia adsorbentteja. Jotta adsorbentti olisi hyvä ja käytännöllinen, sillä tulee olla yhdistelmä useita tärkeitä adsorptioon vaadittavia ominaisuuksia. CO₂:n adsorption ja desorption tulee olla kineettisesti nopeita ($> 1 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{min})$), ja niiden tulisi tapahtua riittävän alhaisissa lämpötiloissa, jotta CO₂:n talteenotto on energieteettisesti kannattavaa. Lisäksi adsorptiokapasiteetin tulee olla mahdollisimman suuri (mieluiten $> 2 \text{ mmol}/\text{g}$), ja adsorption tulee olla riittävän selektiivistä ($> 100 \text{ CO}_2$:muut kaasut), jotta CO₂:a saadaan otettua talteen mahdollisimman paljon mahdollisimman pienellä määrällä adsorbenttia.^{7,9}

Adsorbenttin tulee olla kestävä sekä termisesti, että kemiallisesti. Termistä kestävyyttä vaaditaan, jotta adsorbenttin on mahdollista käydä läpi tuhansia adsorptio/desorptio-syklejä, ja jotta se voi toimia esimerkiksi pistelähteistä vapautuvia kuumia savukaasuja puhdistettaessa. Toisaalta nykyisin suuri osa savukaasujen lämmöstä otetaan talteen, jolloin puhdistettavien savukaasujen prosessointilämpötila on alhaisempi. Kemiallista kestävyyttä vaaditaan erityisesti poistettaessa CO₂:a teollisuuden savukaasuista, joissa epäpuhtauksina voi olla esimerkiksi vettä, rikkidioksidia (SO₂), elohopeaa (Hg) ja typen oksideja (NO_x).⁹ Myös DAC-olosuhteissa adsorbentilta vaaditaan kemiallista kestävyyttä ilman sisältämän hapen (O₂) ja veden takia. Seuraavissa kappaleissa käydään läpi joitain olemassa olevia adsorbenttityyppejä, pois lukien metalliorganiset verkkorakenteet, jotka on esitelty tarkemmin luvussa 3.

2.2.1 Zeoliitit

Zeoliitit ovat huokoisia ja kiteisiä epäorgaanisia alumiinisilikaattimineraaleja, jotka koostuvat toistuvista MO₄ (M = Al tai Si) tetraedreistä.⁹ Zeoliitteja löytyy sekä luonnollisia että synteettisiä, ja erilaisia zeoliittien verkkorakennetyyppejä on lueteltu kansainvälisen

zeoliittijärjestön (*International zeolite association, IZA*) verkkosivuilla yhteensä 246 kappaletta (luettu 28.6.2022).¹⁰ Zeoliittien verkkorakenne sisältää negatiivisia varauksia, minkä vuoksi niiden huokoset voivat sisältää pieniä vaihdettavissa olevia kationeja, useimmiten alkalimetallikationeja. Tämän vuoksi zeoliitteja voidaan käyttää erilaisten kaasumaisten molekyylien, mukaan lukien happaman CO₂:n, fysisorptioon perustuvaan sieppaukseen. Zeoliittien ominaisuuksia muuttamalla voidaan vaikuttaa niiden kykyyn adsorboida CO₂:a. Näitä ominaisuuksia ovat esimerkiksi huokoskoon kasvattaminen, rakenteen alumiinipitoisuuden lisääminen sekä huokosten sisältämien varausta tasapainottavien kationien vaihtaminen. Kaupallisesti saatavien zeoliittien vertailu on osoittanut, että ainakin tietyissä tapauksissa huokoskoon kasvattaminen ja rakenteen alumiinipitoisuuden lisääminen parantavat adsorptiota. Lisäksi vertailu on osoittanut, että zeoliittimateriaalien adsorptiokapasiteettiin voidaan vaikuttaa vaihtamalla huokosissa olevia kationeja.⁹

Zeoliittien perusominaisuuksien optimoimisen lisäksi niitä voidaan muokata myös kemiallisesti esimerkiksi liittämällä niiden huokosiin erilaisia CO₂:n kemisorption mahdollistavia yhdisteitä. Esimerkiksi vuonna 2019 julkaistussa artikkelissa tutkijat muokkasivat kaupallista 13X-zeoliittia sitouttamalla sen rakenteisiin haarautunutta polymeeristä polyetyleneimiiniä (**PEI**). Reaktiossa kiinteästä zeoliitista sekä PEI:n metanoliliuoksesta koostuvaa lietettä sekoitettiin vuorokauden ajan, minkä jälkeen seos suodatettiin, ja saostuma kuivattiin uunissa. Tutkimuksessa testattiin eroja alkuperäisen zeoliitin sekä 20, 40, 60 ja 80 m-% PEI:tä sisältävien muokattujen zeoliittien CO₂-adsorptiossa useissa eri lämpötiloissa. Paras adsorptio saatiin aikaan 75 °C lämpötilassa ($p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$) 60 m-% PEI:tä sisältävällä muokatulla zeoliitilla. Muokatun zeoliitin adsorptiokapasiteetti oli kuusinkertainen (1,20 mmol/g) alkuperäiseen zeoliittiin (0,19 mmol/g) nähden.¹¹

Suurin zeoliiteilla saavutettu adsorptiokapasiteetti on 6.59 mmol/g ($p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$, $T = 0 \text{ °C}$)¹², ja ne adsorboivat CO₂:a erittäin nopeasti. Useimpien zeoliittien maksimikapasiteetin saavuttaminen on mahdollista jo muutamassa minuutissa. Zeoliittien regenerointi, toisin sanoen CO₂:n poistaminen desorption avulla, voidaan suorittaa joko lämmittämällä tai vakuumoimalla CO₂:a adsorbointua sorbenttia. Rakenteeltaan zeoliitit ovat hyvin regenerointia kestäviä niiden ollessa termisesti, kemiallisesti ja mekaanisesti pysyviä yhdisteitä, eivätkä ne tyypillisesti menetä merkittävästi maksimiadsorptiokapasiteettiaan edes useiden adsorptio/desorptio-sykliden jälkeen.⁹ Toisaalta veden läsnäolo voi erityisesti joidenkin hydrofiilisten zeoliittien tapauksessa olla merkittävänä haittana CO₂:n adsorptiolle, koska vesimolekyylit kilpailevat rakenteen aktiivisista sitoutumispaikoista CO₂:n kanssa.¹³ On myös raportoitu, että joidenkin

zeoliittien tapauksessa vesimolekyylien pääsy rakenteen huokosiin nopeuttaa CO₂:n adsorptiota, ja parantaa siten adsorbentin toimintaa.⁹

2.2.2 Aktiivihiili

Aktiivihiili on hiilestä koostuvaa mikro- tai mesohuokoista materiaalia, jonka huokoisuus ja ominaispinta-ala ovat erittäin suuria muihin tavanomaisiin huokosmateriaaleihin verrattuna (valmistustavasta riippuen pinta-ala jopa 3167 m²/g, vrt. tunnetun huokosmateriaalin, gamma aluminan (γ-Al₂O₃) pinta-alaan, joka on maksimissaan noin 400 m²/g).^{14,15} Lisäksi aktiivihiilen yksi merkittävimmistä eduista muihin adsorbenttimateriaaleihin verrattuna on sen halpa hinta, joka johtuu pääasiallisesti helposti saatavilla olevista halvoista raaka-aineista, kuten esimerkiksi puusta, sahanpurusta ja kookoksen kuorista. Aktiivihiilen valmistus tapahtuu kahdessa eri vaiheessa, jotka ovat hiillytys ja aktivointi. Hiillytyksessä raaka-ainetta kuumennetaan inertissä ympäristössä, jolloin siitä muodostuu hiiltä. Samalla raaka-aineesta poistuu suurin osa sen sisältämistä epäorgaanisista epäpuhtauksista. Epäorgaanisten epäpuhtauksien ohella hiillytyksessä vapautuu myös CO₂:a ja häkää (CO) biomateriaalin happipitoisten ryhmien poistuessa materiaalista.¹⁶

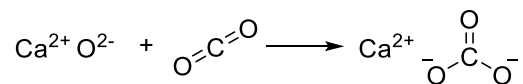
Aktivoinnin tarkoituksena on kasvattaa aktiivihiilen huokoskokoa ja pinta-alaa, ja se voidaan suorittaa joko fysikaalisesti tai kemiallisesti. Fysikaalisia aktivointimenetelmiä ovat kuumentaminen ympäristössä, joka sisältää joko höyryä, hiilidioksidia, typpeä, ilmaa, tai näiden seosta. Kemiallisissa aktivointimenetelmissä raaka-aine kyllästetään kemikaaleilla, kuten esimerkiksi natriumhydroksidilla (NaOH), kalsiumhydroksidilla (KOH) tai fosforihapolla (H₃PO₄), minkä jälkeen seos kuivataan ja sitä kuumennetaan, jolloin aiemmin syntyneet pienet huokokset kasvavat kokoa materiaalin hajotessa. Kemiallisten aktivointimenetelmien etuja fysikaalisiin menetelmiin verrattuna ovat matalampi aktivointilämpötila, nopeampi reaktio ja tuotteen parempi huokoisuus, mutta ne vaativat valmiin tuotteen runsasta pesua, jotta aktivoinnissa käytetyt kemikaalit saadaan poistettua lopputuotteesta.¹⁶

Aktiivihiilen CO₂-adsorptio perustuu aiemmin mainittujen zeoliittien tavoin fysisorptioon, ja adsorptionopeuden on havaittu olevan samaa luokkaa zeoliitti-sorbentteihin verrattuna. Aktiivihiilen adsorptiokapasiteetti on matalassa paineessa yleisesti ottaen zeoliitteja heikompi, mutta korkeammassa paineessa kapasiteetti voi joissain tapauksissa olla parempi kuin

zeoliiteilla. CO₂:n desorptio voidaan aktiivihiilen tapauksessa suorittaa joko lämmittämällä tai vakuumoimalla materiaalia, ja yleensä aktiivihiili voidaan regeneroida useita kertoja sen adsorptio-ominaisuuksien säilyessä lähes muuttumattomina. Vaikka aktiivihiilen adsorptiokapasiteetti on heikko alhaisessa CO₂-paineessa, vastaavasti CO₂:n desorptio aktiivihiilestä vaatii vähemmän energiaa kuin desorptio esimerkiksi zeoliiteista, mikä osaltaan voidaan nähdä aktiivihiilen etuna muihin epäorgaanisiin sorbentteihin verrattuna.⁹ Aktiivihiilen ollessa fysisorbentti, veden läsnäolo vähentää merkittävästi sen adsorptiokapasiteettia alhaisessa CO₂-paineessa, mikä osaltaan johtuu fysisorption huonosta selektiivisyydestä. Korkeassa paineessa (> 15 bar) kapasiteetti on tyypillisesti korkeampi CO₂-osapaineen/-pitoisuuden ollessa suurempi.¹⁷

2.2.3 Maa-alkalimetallioksidit (CaO ja MgO)

Maa-alkalimetallioksidit, kuten kalsiumoksidi (**CaO**) ja magnesiumoksidi (**MgO**) voivat adsorboida CO₂:a ja muodostaa sen kanssa karbonaatteja, jolloin reaktiossa yhtä moolia maa-alkalimetallioksidia kohden sitoutuu yksi mooli CO₂:a.⁹ Reaktioyhtälö, joka kuvaa CaO:n ja CO₂:n välistä reaktiota, on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. CaO:n ja CO₂:n välinen reaktio.

CaO:a voidaan valmistaa esimerkiksi kuumentamalla (> 800 °C) kalsiumkarbonaattia (**CaCO₃**), jota esiintyy luonnossa runsaasti kalkkikivessä ja dolomiitissa. Kuumennettaessa CaCO₃:sta lohkeaa CO₂:a, ja reaktio onkin käänteinen kuvassa 5 esitettyyn CaO:n ja CO₂:n väliseen reaktioon nähden. Valmistuksesta aiheutuneet CO₂-päästöt on teoriassa mahdollista kuitata jo ensimmäisellä adsorptio/desorptio-syklillä. Koska CaO:n adsorptio perustuu sen ja CO₂:n väliseen kemialliseen reaktioon, sen adsorptiokapasiteetti on teoreettisesti 17,8 mmol/g. Lopullinen adsorptio jää kuitenkin käytännön kokeissa aina alle teoreettisen maksimin. Tämän lisäksi tehokas adsorptio vaatii CaO:a käytettäessä useiden satojen asteiden (500–800 °C) lämpötilan, sillä matalassa lämpötilassa reaktio on erittäin hidas. Desorptio, jonka reaktio on sama kuin CaO:a valmistettaessa, vaatii CaO:n tapauksessa paljon energiaa korkeasta regenerointilämpötilasta (> 800 °C) johtuen. Lisäksi CaO saturoituu ja menettää

adsorptiokapasiteettiaan huomattavasti tehtäessä useampia adsorptio/desorptio-syklejä, sillä CaO:n lämmittäminen täydelliseen desorptioon asti ei ole energisesti kannattavaa.⁹

MgO:a voidaan valmistaa CaO:n tavoin kuumentamalla magnesiumkarbonaattia (**MgCO₃**) noin 400 – 450 °C:seen, jolloin siitä lohkeaa CO₂:a. MgO vaatii korkean lämpötilan (200–400 °C) adsorboidakseen CO₂:a, ja sen adsorptiokapasiteetti on huomattavasti CaO:n kapasiteettia alhaisempi (~ 0,1 mmol/g, $p = 1$ bar, $p_{\text{CO}_2} = 0,1$ bar, $T = 300$ °C). Korkeammassa paineissa MgO:n adsorptiokapasiteetti kuitenkin paranee huomattavasti, ja voi olla noin 2 mmol/g ($p = 20$ bar, $p_{\text{CO}_2} = 2$ bar, $T = 300$ °C). MgO:n regenerointi onnistuu CaO:a alhaisemmissa lämpötiloissa (n. 400 – 450 °C), mutta myös sen adsorptiokapasiteetti heikkenee huomattavasti tehtäessä useampia adsorptio/desorptio-syklejä johtuen sorbentin saturaatiosta.¹⁸

2.2.4 Litiumzirkonaatti

Litiumzirkonaatti (**Li₂ZrO₃**) on yksi potentiaalisista epäorgaanisista sorbenteista, jota voitaneen käyttää CO₂:n poistamiseen teollisuuden palokaasuista. Sen adsorptiokapasiteetti on noin 4,5 mmol/g, ja sen optimaalinen toimintalämpötila adsorptiolle on noin 500 °C. CO₂:n desorption on todettu tapahtuvan lähes täydellisesti noin 780 °C lämpötilassa, ja lisäksi Li₂ZrO₃ kestää hyvin useita adsorptio/desorptio-syklejä menettämättä tehoaan.¹⁹ Li₂ZrO₃:n heikkous muihin adsorbentteihin verrattuna on sen hidas kinetiikka, mutta sitäkin voi olla mahdollista parantaa esimerkiksi partikkelikokoa pienentämällä, tai lisäämällä Li₂ZrO₃:n joukkoon apuaineita, jotka voivat nopeuttaa adsorptioprosessia.⁹

2.2.5 Amiinit

Erilaiset amiinit ovat tällä hetkellä ylivoimaisesti eniten käytettyjä sorbentteja CO₂:n talteenotossa, koska ne ovat selektiivisiä ja tehokkaita sitomaan CO₂:a kemiallisesti. Amiinien vesiliuoksilla on poistettu CO₂:a maakaasusta ja vetykaasusta jo vuodesta 1930 (eng. *amine scrubbing*).²⁰ Yleisin CO₂:n talteenotossa käytetyistä amiinien vesiliuoksista on 2-aminoetanolin (*monoethanolamine*, **MEA**) vesiliuos, joka sisältää joko 20 tai 30 m-% MEA:a. Amiinien vesiliuosten absorptiotehokkuus heikkenee huomattavasti absorptio/desorptio-sykliden määrän lisääntyessä, sillä MEA hajoaa melko herkästi hapettumisen tai termisen stressin vaikutuksesta. Lisäksi vesiliuosten käyttö nostaa talteenoton

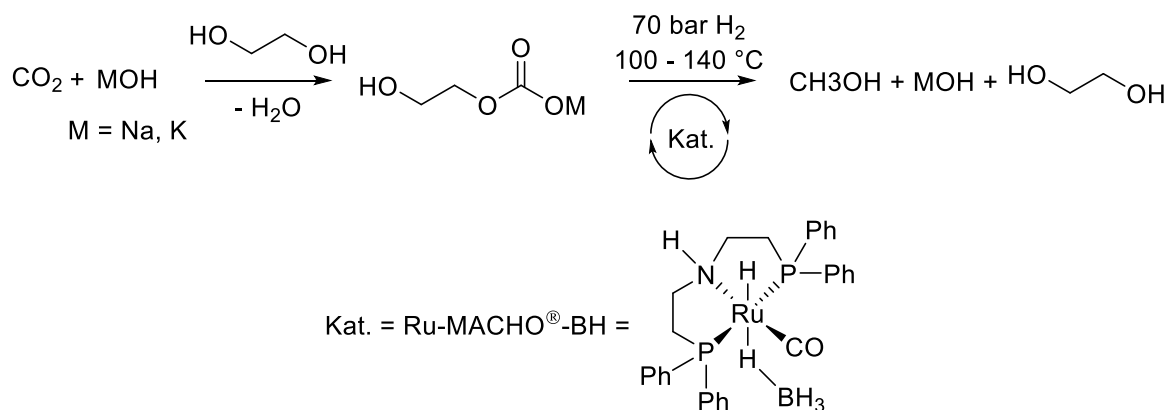
kustannuksia, koska regenerointiin, joka tehdään käyttämällä 100–120 °C vesihöyryä, tarvittava lämmitys vaatii paljon energiaa veden suuren ominaislämpökapasiteetin vuoksi.^{7,20}

Vesiliuosten lisäksi amiineja voidaan hyödyntää CO₂:n adsorptiossa nykyisin myös erilaisissa kiinteissä sorbenteissa. Amiinien avulla voidaan esimerkiksi funktionalisoida erilaisia geelejä, zeoliitteja, kalvoja, tai muita kiinteitä aineita, kuten esimerkiksi luvussa 3 esiteltäviä metalliorgaanisia verkkorakenteita, jolloin näihin materiaaleihin saadaan lisättyä kemisorboivia funktionaalisia ryhmiä.²¹ Vesifaasista kiinteään faasiin siirtymisessä on useita hyötyjä CO₂:n talteenotossa, sillä se helpottaa adsorbenttien käsittelyä, nopeuttaa CO₂:n diffuusiota adsorbenttiin, ja mahdollistaa adsorbenttien paremmin kemiallisen muokattavuuden.⁷

2.3 Mitä tehdä kerätylle CO₂:lle?

Jotta CO₂:n talteenotto olisi hyödyllistä ja tehokasta, on talteen otetulle CO₂:lle löydettävä joko käyttökohde, tai lopullinen säilytyskeino. CO₂:a voidaan käyttää suoraan esimerkiksi kasvihuoneiden sisältämän ilman rikastamiseen CO₂:lla, jolloin kasvien täysi yhteytyspotentiaali saadaan käyttöön. Rikastuksessa puhdasta CO₂:a syötetään kasvihuoneen sisäilmaan, ja sen hyöty kasvien kasvulle on todistettu ensimmäisen kerran jo vuonna 1804, minkä jälkeen tutkimukset ovat osoittaneet kasvien kasvulle optimaalisimman CO₂-pitoisuuden olevan jossain 700 – 900 ppm välillä.²² Muita suoria käyttökohteita CO₂:lle ovat esimerkiksi palontorjuntalaitteet (CO₂-sammuttimet ja -järjestelmät), jäädyttimet, pelastuslauttojen- ja liivien täyttökaasut, sekä hiilihapotetut virvoitusjuomat. Lisäksi esimerkiksi vaahtomuovien vaahdottamiseen aiemmin käytetyt kloorifluorihilivedyt on nykyisin korvattu CO₂:lla.²³

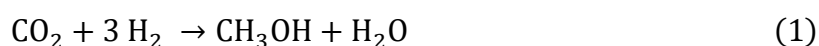
Suoran käytön lisäksi CO₂:sta voidaan valmistaa kemiallisesti uusia käyttökelpoisia yhdisteitä. Yksi yleisesti CO₂:sta valmistettava kemikaali on metanoli, ja sitä voidaan nykyisin valmistaa CO₂:sta usein eri menetelmin. Monet näistä menetelmistä vaativat kuitenkin paljon energiaa. Yksi potentiaalinen menetelmä, jolla energiantarvetta voitaisiin pienentää, on synteesi, jossa hyödynnetään natrium- tai kaliumhydroksidia ja etyleeniglykolia CO₂:n kaappaamiseen ilmasta, ja ruteniumpohjaista Ru-MACHO[®]-BH -katalyyttia ja vetykaasua aiemmassa vaiheessa muodostuneen karbonaattivälivaiheen hydraulukseen. Reaktiossa on mahdollista käyttää 70 bar painetta (H₂) ja 100 – 140 °C lämpötilaa.²⁴ Reaktiokaavio ja katalyytin rakenne on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. CO₂:n konversio metanoliksi natrium- tai kaliumhydroksidin, etyleeniglykolin, vedyn ja ruteniumkatalyytin avulla.²⁴

Ruteniumpohjaisiin katalyytteihin perustuva kemia on kuitenkin varsin kallista johtuen ruteniumin harvinaisuudesta, mutta edellä esitetty reaktio osoittaa, että CO₂:n konversio metanoliksi on mahdollista toteuttaa katalyyttien avulla myös kohtuullisissa olosuhteissa.

Perinteisempi menetelmä, jolla CO₂:sta valmistetaan metanolia, on katalysoitu reaktio, jossa CO₂ reagoi vetykaasun (H₂) kanssa reaktioyhtälön (1) mukaisesti.

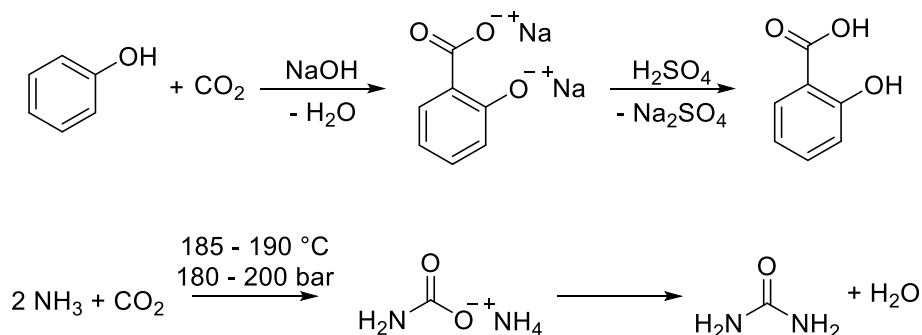


Tyypillisesti reaktiossa käytetään kiinteää katalyyttiä, joka on helppo erottaa muodostuvasta metanolista, mutta myös homogeenisiä katalyyttejä voidaan hyödyntää. Reaktio tarvitsee toimiakseen korkeaa lämpötilaa (200–300 °C) ja korkeaa painetta (50–100 bar). Perinteisten synteessimenetelmien lisäksi metanolia voidaan valmistaa myös esimerkiksi fotokemiallisen katalyyysin avulla.²⁵

Esimerkkinä metanolia hiilidioksidipäästöistä valmistavista laitoksista mainittakoon Kiinaan, suuren koksitehtaan yhteyteen loppuvuodesta 2022 valmistumassa oleva islantilaisen Carbon Recycling Internationalin (CRI) metanolia CO₂:sta tuottava laitos, joka saa reaktioon tarvittavan CO₂:n ja vedyn suoraan koksitehtaan sivutuotteina muodostuvista päästöistä. Uuden laitoksen on tarkoitus pystyä valmistamaan vuodessa 110 000 tonnia metanolia, ja kierrättämään samalla 160 000 tonnia CO₂:a.²⁶

Metanolin valmistuksen lisäksi CO₂:a käytetään paljon myös esimerkiksi urean ja salisyylihapon valmistukseen. Ureaa käytetään paljon muun muassa typpipitoisena

lannoitteena, ja salisyylihappoa puolestaan muun muassa asetyylisalisyylihapon, eli aspiriinin, valmistuksessa.²⁷ Esimerkit urean ja salisyylihapon valmistuksen reaktiokaavioista on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Salisyylihapon ja urean valmistukseen hiilidioksidista käytettäviä reaktioita.²⁷

Muita tuotteita, joiden valmistukseen CO₂:a voidaan käyttää, ovat esimerkiksi formaldehydi, muurahaishappo, sykliset karbonaatit ja dimetyylikarbonaatti. Lisäksi CO₂:a voidaan käyttää erilaisten polymeerien valmistuksessa.²⁷

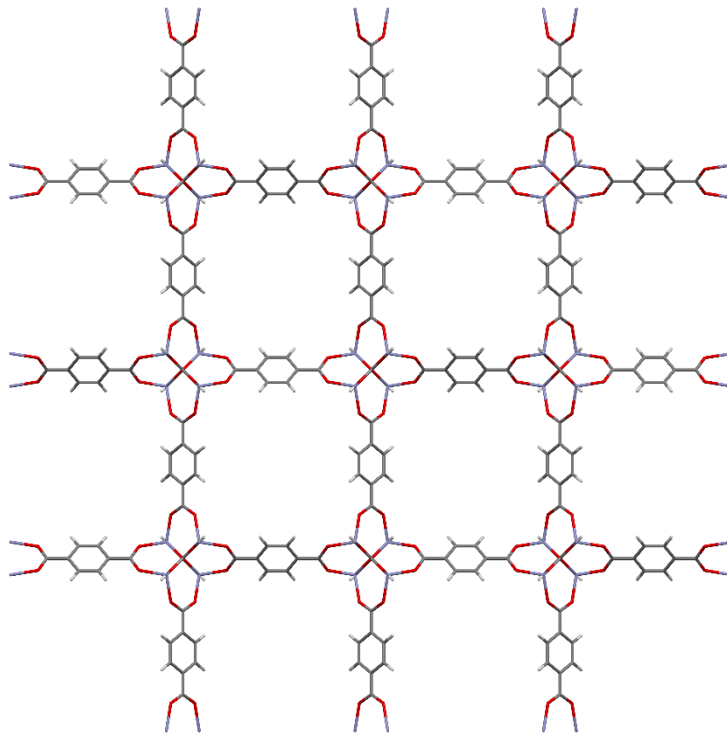
Talteen otetun CO₂:n säilytykseen on olemassa muutamia erilaisia vaihtoehtoja. CO₂ voidaan esimerkiksi pumpata syvälle (yli 800 m) maan alle geologiseen varastoon, jossa se säilyy superkriittisessä nesteenkaltaisessa olomuodossa. Geologisina varastoina voidaan hyödyntää esimerkiksi ehtyneitä maakaasu- ja öljylähteitä, sillä niiden rakenteet tunnetaan hyvin, ja niissä on valmiiksi pumppaamiseen tarvittavaa teknologiaa. Teknologia, jolla CO₂ pystytään pumppaamaan syvälle maankuoreen, on jo olemassa, sillä vastaavaa tekniikkaa on hyödynnetty esimerkiksi öljynporauksessa. Geologista CO₂:n varastointia on tehty jo vuosien ajan, ja esimerkiksi Sleipnerin maakaasukentällä Pohjanmerellä on varastoitu CO₂:a noin 1 MtCO₂/v jo vuodesta 1996. Potentiaalisia uhkia, joita CO₂:n maanalainen varastointi voi aiheuttaa, ovat vuotavien varastojen aiheuttamat pohjavesiongelmat sekä kasvien ja maan alla elävien eläinten kuolema. Lisäksi, jos CO₂ vapautuu varastosta ilmaan, se voi aiheuttaa paikallisia terveysriskejä.⁶ Tutkijat ovat tehneet laskelmia ja malleja, joiden mukaan maanalainen säilytys olisi turvallista, kunhan varaston seinämät ovat riittävän paksut, ja varasto ja sen käyttö hyvin valvottuja. Realististen olosuhteiden mallissa varastoidusta hiilidioksidista 98 % pysyisi tallessa 10 000 vuoden ajan, ja huonompienkin olosuhteiden mallissa, jossa valvonta on hoidettu huonosti, maan alla pysyisi yli 78 % varastoidusta CO₂:sta. Suuren CO₂-määrän käyttäytyminen geologisessa varastossa pidemmällä aikavälillä on kuitenkin edelleen epävarmaa, joten täyttä varmuutta säilytysmenetelmän turvallisuudesta ei ole.²⁸

Geologisten varastojen lisäksi CO₂:a voidaan pumpata myös syvälle mereen, jolloin tavoitteena on joko levittää ja liuottaa se nopeasti kaasumaisena meriveteen, tai pumpata se riittävän syvälle meren pohjaan, jolloin pohjalle muodostuu niin sanottuja CO₂-järviä, joiden sisältämä vesi sekoittuu erittäin hitaasti pinnalla olevaan veteen. CO₂-järvien tapauksessa pumppauspaikan tulee olla syvyydeltään vähintään 3000 m, sillä tällöin CO₂ on vallitsevasta paineesta johtuen merivettä tiheämpää, eikä lähde kohoamaan pintaan. Merivarastot ovat kiinnostava vaihtoehto CO₂:n varastointiin, sillä meret peittävät yli 70 % Maan pinta-alasta, ja niiden keskisyvyys on 3800 m, joten ne sisältävät käytännössä rajattoman tilan antropogeenisen CO₂:n varastointiin. Varastoitu CO₂ voi säilyä tutkimusten mukaan syvällä meressä satoja vuosia, eikä toistaiseksi ole tiedossa mekanismeja, jotka voisivat aiheuttaa mereen varastoidun CO₂:n äkillisen katastrofaalisen vapautumisen ilmakehään. CO₂:n pumppaamisessa mereen on kuitenkin myös ongelmia, sillä jo muutaman gigatonnin pumppaaminen veteen aiheuttaa paikallisia kemiallisia muutoksia, kuten happamoitumista, ja satojen gigatonnien pumppaaminen aiheuttaisi muutoksia koko meressä. Tutkimukset ovat osoittaneet kasvavan CO₂-pitoisuuden olevan haitallista esimerkiksi vesieliöiden kasvulle ja lisääntymiselle, ja lisäksi kaikki eliöt pumppauspaikan ja muodostuvien CO₂-järvien läheisyydessä kuolisivat oletettavasti välittömästi.⁶

3 Metalliorgaaniset verkkorakenteet

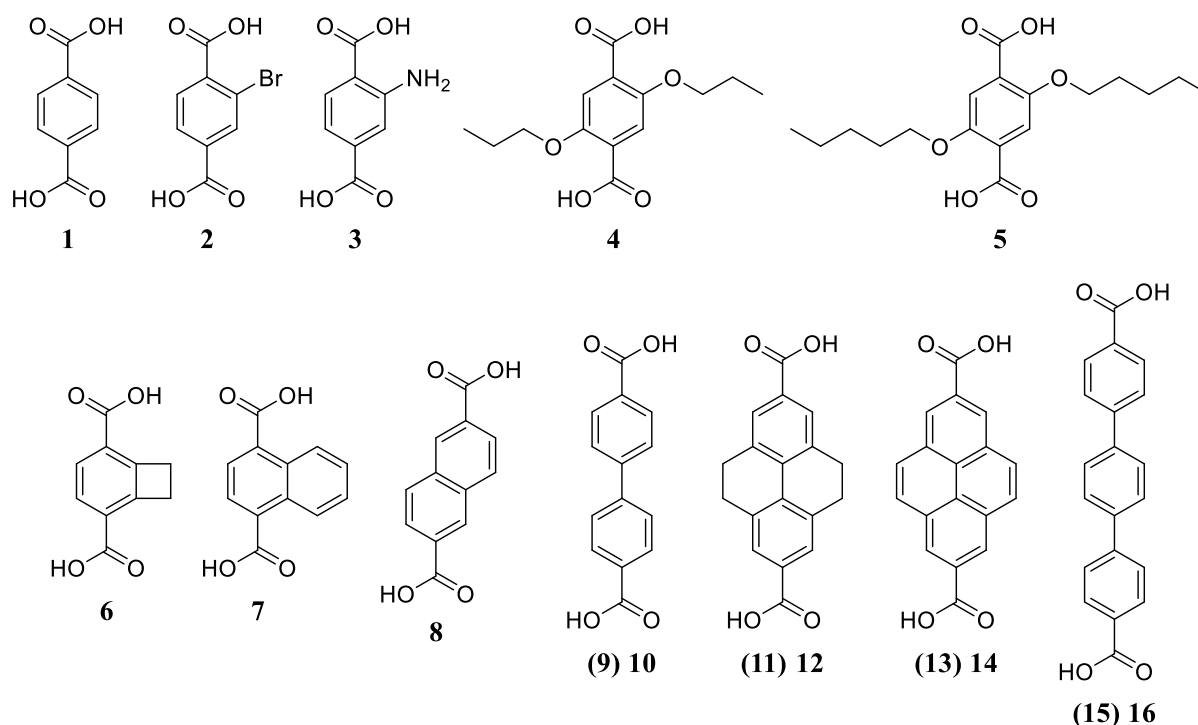
Termin “metalliorgaaninen verkkorakenne” (*Metal-Organic Framework*, **MOF**) toi yleiseen tietoisuuteen Omar M. Yaghi tutkimuksillaan vuonna 1995.²⁹⁻³¹ MOF:it ovat koordinaatiopolymeerien alaluokka, jonka erityispiirteenä on, että ne ovat usein huokoisia. Ne ovat nimensä mukaisesti metalli-ioneista tai -klustereista sekä niitä yhdistävistä orgaanisista ligandeista koostuvia yhdessä, kahdessa, tai kolmessa ulottuvuudessa (**1D**-, **2D**- ja **3D-MOF**) loputtomasti jatkuvia verkkorakenteita.^{30,32} MOF:ien metallinoodien ja ligandien väliset sidokset ovat kovalenttisia koordinaatiosidoksia. MOF:it ovat usein kestäviä ja niiden rakenteet geometrisesti hyvin määriteltyjä, minkä vuoksi ne voivat olla myös erittäin kiteisiä materiaaleja. Lisäksi MOF:ien sisältämät orgaaniset ligandit ovat usein postsynteettisesti muokattavissa orgaanisen synteessin keinoin. Kovalenttiset koordinaatiosidokset ligandien ja metallinoodien välillä erottavat MOF:it supramolekulaarisista yhdisteistä, joissa komponenttien väliset sidokset ovat heikkoja vuorovaikutuksia, kuten esimerkiksi vetysidoksia. Metallisupramolekulaarinen kemia, joka on yksi kemian osa-alueista, yhdistää kuitenkin MOF:it ja supramolekulaariset yhdisteet samaan kategoriaan.³² Kaksi tunnetuinta ja

eniten tutkittua MOF-rakennetta ovat vuonna 1999 raportoidut MOF-5 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$, **BDC** = bentseeni-1,4-dikarboksyylihappo)³³ ja HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, **BTC** = bentseeni-1,3,5-trikarboksyylihappo).^{31,34} Kuvassa 8 on esitetty MOF-5:n rakennetta.



Kuva 8. MOF-5:n kiderakennetta sen alkeiskopin a -akselin suuntaisesti. Kuvasta voidaan nähdä rakenteeseen jäävät neliömäiset MOF:ille tyypilliset kanavat. (CSD: SAHYIK).³³

Yksi MOF-syntetiikan mielenkiintoisista osa-alueista on isoretikulaarinen synteesi, jossa muuttamalla ligandin pituutta tai siinä olevia funktionaalisia ryhmiä, voidaan rakenteessa olevien kanavien kokoa ja ominaisuuksia muuttaa muuttamatta rakenteen topologiaa. Isoretikulaarisesta synteestistä erinomaisena esimerkkinä toimii tunnettu vuonna 2002 julkaistu IRMOF -sarja (*Isorecticular Metal-Organic Framework*), jossa onnistuttiin tuottamaan 12 topologialtaan toisiaan vastaavaa (= isoretikulaarista) MOF:ia funktionalisoimalla ligandia (IRMOF- n , $n = 1 - 7$) tai muuttamalla käytetyn ligandin pituutta (IRMOF- n , $n = 8, 10, 12, 14, 16$). Sarjan lähtökohtana käytettiin edellä mainittua MOF-5:tä, joka tunnetaan myös nimellä IRMOF-1, ja siten jokaisessa rakenteessa nootikohtana toimii Zn_4O . IRMOF-9:n, -11:n, -13:n ja -15:n tapauksissa muodostui toisensa lävistäviä verkkorakenteita, joten rakenteet eivät olleet isoretikulaarisia MOF-5:n kanssa. Laimeammassa reaktio-olosuhteissa saatiin samoilla ligandeilla verkkorakenteet (IRMOF- n , $n = 10, 12, 14, 16$), joissa rakenteiden lävistymistä ei tapahtunut.³⁵ Sarjassa käytetyt ligandit on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Vuonna 2002 julkaistuissa MOF-5:een perustuvan IRMOF -sarjan rakenteissa käytetyt ligandit. Ligandien numerointi perustuu valmistetun rakenteen nimeen (IRMOF-n, $n = 1 - 8, 10, 12, 14, 16$).³⁵

3.1 MOF:ien valmistus

MOF:ien synteesi eroaa perinteisestä synteestistä siten, että siinä tarkoituksena on valmistaa tarkoin valituista ja kestävästä molekyylisistä rakennepalikoista rakenteita, joissa lopputuotteessa olevat orgaaniset ligandit ovat säilyttäneet alkuperäisen rakenteensa ja ominaisuutensa. Tätä synteessimetelmää kutsutaan retikulaariseksi synteetiksi. Retikulaarisessa synteetissä on tärkeää suunnitella, minkälaisia komponentteja tarvitaan lopputuotteen oikeanlaisen rakenteen saavuttamiseksi.

MOF:ien valmistukseen on olemassa useita erilaisia menetelmiä. Yleisimmät menetelmät niiden valmistukseen ovat orgaanisissa liuotimissa tehtävät solvotermiset tai ei-solvotermiset synteetit. Solvotermiset reaktiot suoritetaan paineenkestävässä suljetussa reaktorissa käytetyn liuottimen kiehumispistettä korkeammassa lämpötilassa ja täten autogeenisessä, eli itsestään muodostuvassa, korkeassa paineessa. Vettä liuottimena käytettäessä vastaavia reaktioita kutsutaan hydrotermisiksi reaktioiksi. Ei-solvotermisissä reaktioissa lämpötila pidetään korkeintaan käytetyn liuottimen kiehumispisteessä, ja reaktio suoritetaan esimerkiksi

refluksioimalla, jolloin reaktion paine ei nouse kuten solvotermisissä reaktioissa. Yksinkertaisimmillaan reaktio voidaan suorittaa yhdistämällä lähtöaineet huoneenlämmössä ja sekoittamalla reaktioseosta lyhyesti. Ei-solvotermiset reaktiot eritellään usein huoneenlämmön tai korkeamman lämpötilan reaktioihin.³¹

Aiemmin mainittujen menetelmien lisäksi MOF:ien synteessin vaatima energia voidaan tuoda reaktioon esimerkiksi elektrokemiallisesti, mekanokemiallisesti, ultraäänen avulla, tai lämmittämällä reaktioseosta mikroaalloilla. Erilaiset synteessimenetelmät ovat mielenkiintoisia, koska niiden avulla voidaan mahdollisesti tuottaa rakenteita, jotka eivät ole saavutettavissa perinteisen lämmityksen avulla. Lisäksi uusien synteessimenetelmien avulla voidaan mahdollisesti säästää kuluissa lämmitykseen tarvittavat energian vähentyessä, tai vaihtaa ympäristölle haitalliset liuottimet vähemmän haitallisiin.³¹

3.1.1 Elektrokemiallinen synteesi

Elektrokemiallisen MOF-synteessin esittelivät ensimmäisenä BASF:n tutkijat vuonna 2005.³⁶ Reaktiossa käytettävä orgaaninen ligandi on liuotettuna reaktioluokseen, joka sisältää myös sähköjohtavuutta parantavaa suolaa. Halutut metalli-ionit saadaan reaktioon anodista, josta niitä liukenee reaktioseokseen jatkuvasti sähkövirran aiheuttaman hapettumisen johdosta. Metallin pelkistymistä katodille on mahdollista estää käyttämällä proottisia liuottimia, mutta tällöin reaktiossa muodostuu vetykaasua (H_2). Koska metalli-ionit tuodaan reaktioon hapettamalla niitä anodista, ei reaktion sivutuotteena muodostu anioneja, kuten esimerkiksi nitraattia, kloridia tai perklooraattia, joita usein saadaan metallisuoloja käytettäessä, ja jotka voivat olla haitallisia sivutuotteita teollisessa mittakaavassa. Teollisuuden kannalta toinen hyvä puoli elektrokemiallisessa synteessissä on se, että prosessia voidaan pitää jatkuvasti käynnissä.^{31,36} Elektrokemiallisen synteessin avulla on tuotettu muutamia MOF:eja, mukaan lukien hyvin tunnettua HKUST-1:tä, ja tätä tuotetta on verrattu liuostilassa (solvotermisenä ja ei-solvotermisenä) syntetisoituihin HKUST-1 -eriin. Tutkimuksessa elektrokemiallisella synteesillä valmistetun tuotteen laatu oli muita huonompi, ja syyksi raportoitiin kiderakenteen muodostumisen aikana kanaviin jääneet reaktioluoksessa olleet johtamiskykyä lisäävät suolat.³⁷

3.1.2 Mekanokemiallinen synteesi

Mekanokemiallinen MOF:ien synteesi on mielenkiintoista erityisesti siksi, että sen avulla synteesi voidaan suorittaa huoneenlämmössä ja ilman ympäristölle haitallisia yleisesti käytettyjä orgaanisia liuottimia.³⁸ Lisäksi reaktioaika on yleensä mahdollista pitää lyhyenä (10 – 60 min), ja synteessissä on mahdollista käyttää erilaisten metallisuolojen tilalla myös metallioksidea, jotka ovat yleisesti varsin niukkaliukoisia, ja siksi harvoin käytettyjä liuostilassa tehtävissä synteeseissä.³¹ Mekanokemiallisessa synteessissä kiinteitä reagensseja jauhetaan keskenään, jolloin niiden on mahdollista reagoida keskenään. Muutoksia, joita mekanokemiallisessa synteessissä reagensseille voi tapahtua, ovat esimerkiksi partikkelikoon pieneneminen, lämpeneminen, sulaminen, ja kidehilojen hajoaminen. Lisäksi reagenssit sekoittuvat toisiinsa jauhamisen vaikutuksesta. Kaikki edellä mainitut muutokset voivat auttaa reaktion tapahtumisessa. Jauhaminen on mahdollista suorittaa esimerkiksi huumareissa, tai siihen erikseen tarkoitetuissa kuulamylyissä.³⁸ Lisäksi mekanokemiallista synteesiä voidaan tehdä myös resonanssiravistimilla (*Resonant acoustic mixer*, **RAM**), jotka perustuvat nopeaan edestakaiseen ravistusliikkeeseen sekä siitä aiheutuviin matalataajuisiin ääniaaltoihin. RAM:ssä reaktioseosta ravistetaan suljetussa astiassa, ja sillä voidaan sekoittaa tehokkaasti sekä kiinteitä että nestemäisiä seoksia. RAM:n avulla tehtävä sekoitus on erittäin nopeaa, ja reaktioseoksen loppulämpötilaa voidaan säädellä esimerkiksi astian täyttöastetta, sekoitusaikaa, tai sekoitusnopeutta muuttamalla.³⁹ Mekanokemiallisesti valmistettuja MOF:eja tunnetaan jo useita,^{31,40} ja esimerkiksi resonanssiravistimia hyödyntämällä on valmistettu esimerkiksi HKUST-1- ja ZIF-8 -MOF:eja.⁴¹

3.1.3 Ultraääniavusteinen synteesi

Ultraääniavusteisessa synteessissä reaktioseokseen johdetaan mekaanista energiaa ultraääniaaltojen (20 kHz – 10 MHz) avulla. Ultraäänien reaktiota edistävä vaikutus ei perustu ääniaaltojen ja reagenssien väliseen suoraan vuorovaikutukseen, vaan siihen, että ultraääni muodostaa liuotimessa sekä korkean että matalan paineen alueita. Matalan paineen alueella paineesta tulee pienempi, kuin käytetyn liuottimen höyrynpaine, ja alueelle muodostuu niin kutsuttuja kavitaatiokuplia, joiden sisäosa on täynnä liuotinhöyryä. Kun energettinen kavitaatiokupla oskilloi ja kasvaa painenvaihtelun vuoksi riittävän suureksi, se romahtaa, mikä vapauttaa paljon energiaa kuplan välittömään ympäristöön. Kuplan muodostuminen ja romahdus voivat aiheuttaa jopa yli 10^{10} K s⁻¹ jäähditys- tai lämmitysnopeuden, noin 5000 K

lämpötilan, ja noin 1000 bar paineen romahtavan kuplan sisällä ja sen välittömässä ympäristössä, joten reaktio-olosuhteiden on mahdollista olla äärimmäisiä verrattuna perinteisiin reaktiomenetelmiin. Koska kuplat ovat pieniä ja reaktio nopea, lämpötila tasautuu nopeasti takaisin ympäröivään lämpötilaan.^{31,42}

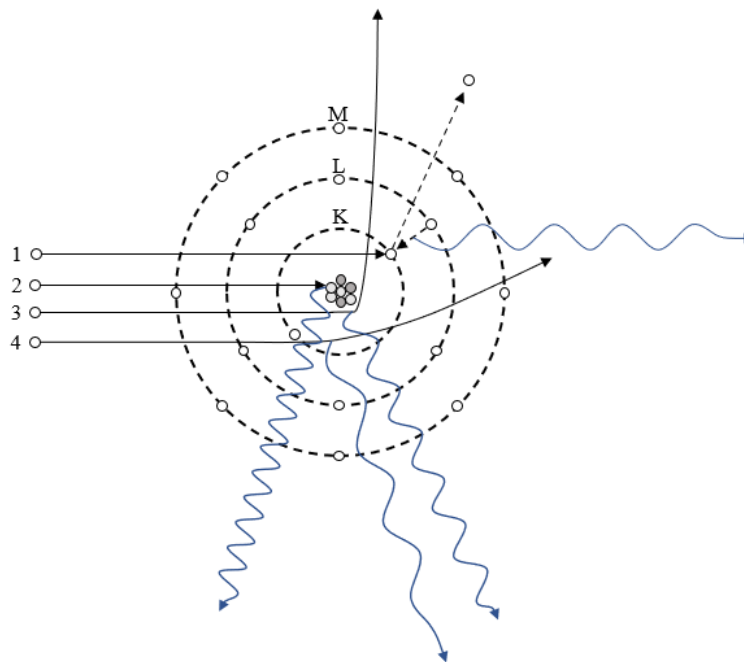
3.1.4 Mikroaaltosynteesi

Mikroaaltosynteesissä reaktion vaatima energia tuodaan systeemiin mikroaaltosäteilyllä, joka on korkeataajuisista sähkömagneettista säteilyä. Mikroaaltosynteesiä käytetään paljon orgaanisessa kemiassa, mutta sen avulla on onnistuttu valmistamaan myös muutamia MOF-rakenteita. Synteesissä mikroaallot vuorovaikuttavat polaaristen liuotinten, tai reagenssien ionien tai elektronien kanssa, muodostaen reaktioon lämpöä. Liuostilaiset polaariset molekyylit pyrkivät suuntautumaan ulkoisen sähkömagneettisen kentän mukaisesti, jolloin kentän taajuutta säätelemällä voidaan vaikuttaa siihen, paljonko liuoksessa tapahtuu molekyylien välisiä törmäyksiä ja kineettisen energian kasvua, ja täten myös lämpötilan nousua. Kiinteässä tilassa olevien aineiden tapauksessa mikroaallot aiheuttavat reagenssiin sähkövirran, jolloin molekyylin resistanssi aiheuttaa lämpötilan nousua. Mikroaaltosynteesin hyviä puolia ovat sen erinomainen energiatehokkuus ja reaktioseoksen tasainen lämpeneminen. Lisäksi sen avulla voidaan tehdä liuostilaisten reaktioiden lisäksi myös kokonaan kiinteässä tilassa suoritettavia reaktioita, jolloin on mahdollista päästä eroon reaktioissa käytettävistä haitallisista liuottimista.^{31,43}

3.2 MOF:ien karakterisointi

Koska MOF:ien yksi tärkeimmistä ominaisuuksista on niiden avaruudellinen rakenne, tarvitaan niiden karakterisointiin yksikideröntgendifraktometriä (*Single crystal X-ray diffraction*, **SCXRD**). SCXRD:ssä käytettävä monokromaattinen röntgensäteily voidaan tuottaa esimerkiksi perinteisellä röntgenputkella, jossa lasisen tai keraamisen tyhjiöputken sisällä olevalta katodilta irrotetaan elektroneja lämmittämällä sitä sähkövirran avulla. Elektronit kiihtyvät putken sisällä korkean jännitteen vaikutuksesta, minkä jälkeen ne törmäävät suurella nopeudella putken sisällä olevaan metalliseen (tyypillisesti Cu tai Mo) anodiin. Anodiin törmäävät elektronit muodostavat röntgensäteilyä kahdella eri tavalla. Elektronin ohittaessa metalliatomin ytimen, tai sen törmätessä ytimeen, elektronin nopeus muuttuu, ja muodostuu

niin sanottua jarrutussäteilyä, joka on jatkuvan spektrin säteilyä (tunnetaan myös nimellä valkoinen säteily). Lisäksi anodiin törmäävät elektronit voivat poistaa elektronin metalliatomin K-kuorelta ja ionisoida metallin. Kun metallissa oleva korkeamman energian (L- tai M-kuoren) elektroni siirtyy K-kuorelle, anodista vapautuu anodimateriaalille karakteristista röntgensäteilyä, jolla on tarkasti määritelty aallonpituus. L-kuorelta tapahtuvan siirtymän säteilemää röntgensäteilyä kutsutaan K_α -säteilyksi, ja M-kuorelta tapahtuvan siirtymän röntgensäteilyä K_β -säteilyksi. K_α -säteilyn aallonpituus on Cu-anodilla 1,54178 Å, ja Mo-anodilla 0,71069 Å. Normaalien röntgenputkien lisäksi röntgenlähteenä voidaan käyttää esimerkiksi pyörivän anodin sisältäviä röntgenputkia, mikrofokuslähteitä tai synkrotonia, jossa röntgensäteily on synkrotronin säilytysrenkaassa kulkevien elektronien ohjailusta muodostuvaa jarrutussäteilyä.⁴⁴ Röntgensäteiden emissiota korkeenergisten elektronien osuessa metalliatomiin on kuvattu kuvassa 10.



Kuva 10. Röntgensäteiden emissio korkeenergisten elektronien osuessa metalliatomiin. 1)

Elektroni törmää atomin K-kuoren elektroniin ja poistaa sen, minkä jälkeen L-kuoren elektroni miehittää K-kuoren, ja vapautuu käytetylle metallille karakteristista K_α -säteilyä. 2)

Elektroni törmää atomin ytimeen, jolloin vapautuu korkeenergistä röntgensäteilyä. 3)

Elektroni sivuaa metalliatomin ydintä hyvin läheltä, jolloin elektronin nopeus muuttuu, ja vapautuu keskitason energian röntgensäteilyä. 4) Elektroni sivuaa metalliatomin ydintä

kauempana, jolloin elektronin nopeus muuttuu hieman, ja vapautuu matalaenergistä

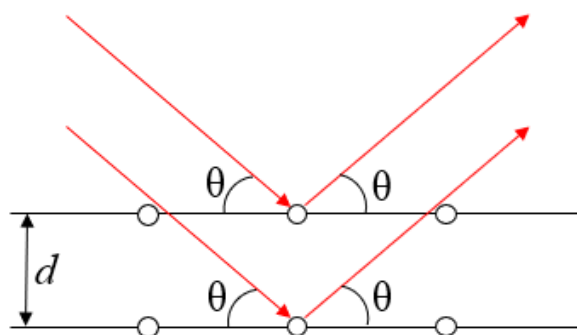
röntgensäteilyä. Kuva mukailtu lähteestä.⁴⁵

Metallien karakteristiset aallonpituudet (erityisesti K_α) ovat yleisesti käytettyjä SCXRD:ssä, ja ne pystytään erottamaan käyttöön muista aallonpituuksista erilaisten filttareiden ja monokromaattorien avulla. Filtrinä, jolla pyritään poistamaan erityisesti K_β -säteily spektristä, voidaan käyttää erilaisia metallikalvoja, joiden K-kuoren ionisaatioenergia on alhaisempi kuin K_β -säteilyn energia, mutta korkeampi kuin K_α -säteilyn energia. Cu-anodia käytettäessä filtrinä voidaan käyttää ohutta Ni-kalvoa, ja Mo-anodia käytettäessä ohutta Zr-kalvoa. Monokromaattoreina puolestaan voidaan käyttää esimerkiksi diffraktioon perustuvia yksikidemonokromaattoreita, jotka on valmistettu esimerkiksi grafiitista, kvartsista tai germaniumista. Tuotettu röntgensäde kohdistetaan monokromaattoriin siten, että ainoastaan halutun aallonpituuden säteilyllä on mahdollisuus Braggin lain (2) mukaiseen konstruktiviseen interferenssiin muiden aallonpituuksien intensiteettien vaimentuessa.⁴⁴

Muodostettu monokromaattinen röntgensäteily kohdistetaan näytteenä toimivaan yksittäiskiteeseen, joka koostuu toistuvista kidehiloista. Osa röntgensäteilystä siroaa osuessaan kiteen päällimmäisen hilatason elektroneihin, ja siroamaton säteily etenee näytteen seuraaviin hilatasoihin, joissa sen on jälleen mahdollista sirota. Sironneiden säteiden havaitsemiseen käytetään tyypillisesti valoherkkiä CCD-kennoja (*Charge coupled device*), jotka muuttavat detektorille saapuvan röntgensäteilyn digitaaliseksi signaaliksi. Kun useilta saman suuntaisilta ja saman keskinäisen etäisyyden (d) omaavilta kidehiloilta sironneet säteet ovat detektorille saapuessaan samassa vaiheessa, ne interferoivat konstruktivisesti ja muodostavat diffraktiokuvioon piikin. Eri vaiheissa saapuvat säteet interferoivat destruktiivisesti eivätkä muodosta piikkejä diffraktiokuvioon. Piikki muodostuu diffraktiokuvioon, kun näytteen hilataso ja röntgensäteiden heijastuskulma toteuttavat Braggin lain (2):

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2)$$

jossa θ on röntgensäteiden tulokulma, n kokonaisluku, λ röntgensäteiden aallonpituus ja d kidehilojen välinen etäisyys.^{44,46} Kuvassa 11 on esitetty kaaviokuva röntgensäteiden heijastumisesta kiteen eri hilatasoista.



Kuva 11. Röntgensäteiden heijastuminen kiteen hilarakenteesta. Konstruktiivista interferenssiä ja piikkien muodostumista diffraktiokuvaajaan tapahtuu, kun röntgensäteiden tulokulma (θ) ja kidehilojen etäisyys (d) toteuttavat Braggin lain (1).⁴⁶

Kidettä voidaan kiertää laitteistosta riippuen tyypillisesti joko kahden (Φ , ω) tai kolmen (κ , Φ , ω) akselin ympäri, ja detektoria yhden akselin (2θ) ympäri. Mittauksen aikana kiteestä mitataan useita diffraktiokuvioita eri orientaatioilla saapuvaan säteeseen sekä detektoriin nähden, jolloin, yhdistämällä kaikki kerätty data, on mahdollista selvittää kiteen sisältämien molekyylien rakenne atomaarisella tasolla.⁴⁴

SCXRD:n lisäksi MOF:ejä voidaan analysoida jauheröntgendiffraktometrian (*Powder X-ray diffraction*, **PXRD**) avulla, jolloin näytteenä toimii SCXRD:ssä mitattavan yksittäiskiteen sijaan mikrokiteinen jauhe. PXRD-mittauksessa näytemäärä on SCXRD:tä huomattavasti suurempi, ja sen avulla voidaan varmistaa, että koko valmistettu (kiteinen) tuote-erä on samaa tuotetta. Mittaus perustuu samoihin ilmiöihin kuin SCXRD, mutta sironneen säteen intensiteettiä mitataan ainoastaan 2θ -kulman suhteen. Mitattua diffraktiokuvioita voidaan verrata joko omiin aiempiin mittauksiin, tai tietokannoista, kuten esimerkiksi ICDD:n (*International Centre for Diffraction Data*) PDF-4+ (*The Powder Diffraction File*)^{47,48}, löytyviin julkaistuihin diffraktiokuvioihin. Lisäksi SCXRD-mittauksista saadusta datasta on mahdollista simuloida PXRD-kuvio, johon mittauksia voidaan verrata.⁴⁶ Simulointi on mahdollista suorittaa esimerkiksi Mercury-ohjelmistolla.⁴⁹ PXRD:n avulla on myös mahdollista ratkaista kiderakenteita, mutta koska sironneen säteilyn intensiteetistä saadaan informaatiota ainoastaan yhden akselin (2θ) suhteen, rakenteen ratkaiseminen on aikaa vievää, ja se voi olla erittäin haasteellista ja usein myös mahdotonta.⁴⁴

MOF:ien ominaisuuksia voidaan karakterisoida myös termogravimetrian (**TG**) avulla. TG:n avulla voidaan tutkia esimerkiksi yhdisteiden termistä kestävyyttä eri atmosfääreissä, tai

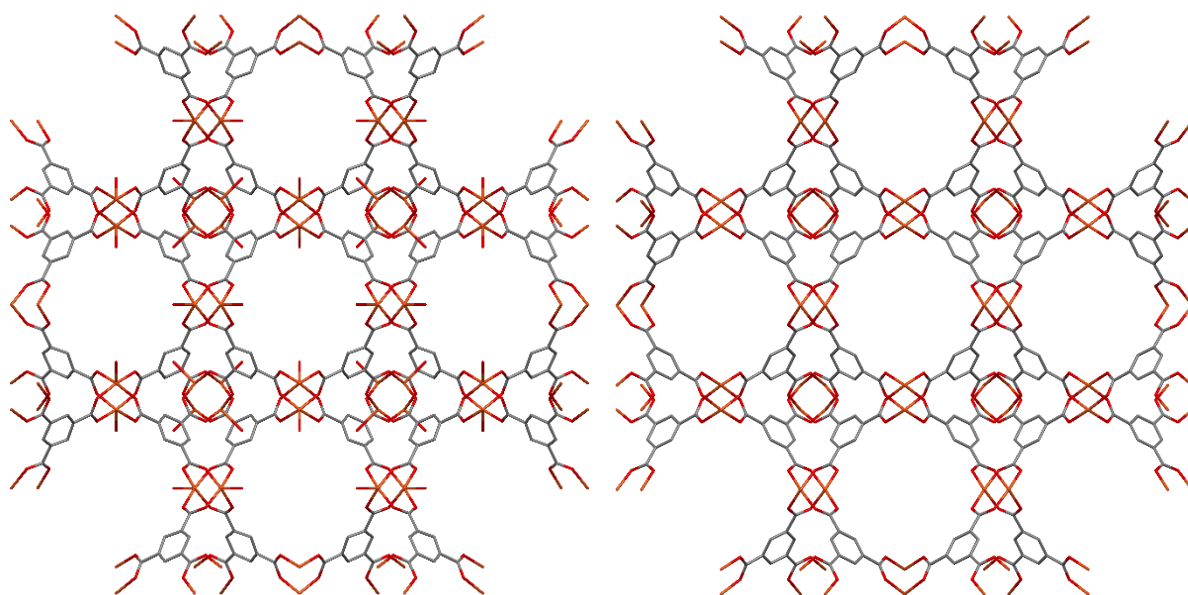
yhdisteen kykyä sitoa itseensä kaasuja, kuten esimerkiksi CO₂:a. TG:ssa näyte asetetaan pienessä upokkaassa termovaa'an uuniin, johon voidaan kaasuvirtauksen avulla luoda haluttu atmosfääri, esimerkiksi typpi- tai ilma-atmofääri. Upokkaiden materiaaleina käytetään aineita, jotka eivät reagoi näytteen kanssa. Tällaisia voivat näytteestä riippuen olla esimerkiksi platina, alumiinioksidi tai kvartsi. Mittauksessa näytettä lämmitetään kontrolloidusti (esim. 10 °C/min), ja sen massaa ja uunin lämpötilaa mitataan samanaikaisesti, jolloin massan muutoksia on mahdollista tarkkailla lämpötilan suhteen. Simultaanilaitteilla, joilla mitataan massanmuutossignaalin ohella myös lämpövuon signaalia, voidaan näytteestä havaita massan muutoksen lisäksi myös lämpövuon muutoksia, josta voidaan havaita esimerkiksi näytteen sulaminen, hajoamisprosessien endo- tai eksotermisyys, sekä kiinteän tilan kiderakennemuutokset. Termovaaka on myös mahdollista liittää esimerkiksi massaspektrometriin (TG-MS) tai infrapunaspektrometriin (TG-IR), jolloin näytteestä poistuvien kaasujen koostumusta on mahdollista tutkia tarkemmin niin sanotun haihtuvien kaasujen analyysin (*evolved gas analysis*, EGA) avulla.

3.3 Postsynteettinen muokkaus

Yksi MOF:ien potentiaalisista ominaisuuksista on mahdollisuus muokata niiden sisältämiä ligandeja orgaanisen synteessin keinoin.³² Valmistettujen MOF:ien ligandien muokkausta tai niiden sisältämien metallien vaihtoa kutsutaan postsynteettiseksi muokkaukseksi (PSM), ja se on MOF:ien huokoisen rakenteen vuoksi mahdollista toteuttaa sekä rakenteen sisä- että ulkopuolelle. Postsynteettisen muokkauksen hyödyt tulevat esille erityisesti silloin, kun MOF-rakenteeseen halutaan termisesti labiileja funktionaalisia ryhmiä, sillä tyypillisesti MOF-synteetit suoritetaan solvotermisissä olosuhteissa korkeissa lämpötiloissa. Lisäksi postsynteettisellä muokkauksella voidaan rakenteeseen saada myös sellaisia funktionaalisia ryhmiä, jotka MOF-synteessissä koordinoituisivat metalliin aiheuttaen vääränlaisen avaruudellisen rakenteen. Funktionaalisia ryhmiä, jotka voivat aiheuttaa edellä mainittuja ongelmia, ovat esimerkiksi alkoholit, fenolit, aldehydit, ntriilit, atsidit, tiolit, fosfiinit ja aminoryhmä.⁵⁰

Yksinkertaisin menetelmä MOF:ien postsynteettiseen muokkaukseen on niiden desolvointi, eli liuotinmolekyylien poistaminen verkkorakenteesta. Tätä kutsutaan usein myös MOF:ien aktivoimiseksi, sillä se lisää niiden sisältämää aktiivista pinta-alaa kaasujen sorptiolle. Aktivointi voidaan suorittaa esimerkiksi lämmittämällä MOF:ia, vakumoimalla sitä, tai kuivaamalla sitä superkriittisellä CO₂:lla.⁵¹

Aktivoinnilla voidaan tarkoittaa myös liuotinligandien poistamista metallin koordinaatiopiiriltä, jolloin rakenteen sisältämiin metallikeskuksiin muodostuu avoimia koordinaatiopaikkoja (*open metal site*, **OMS**, tai *open coordination site*, **OCS**). Esimerkiksi HKUST-1:n tapauksessa aktivoimaton rakenne koostuu rakenneyksiköistä, jotka sisältävät kaksi Cu^{2+} -ionia, neljä niitä siipirasmaisesti sitovaa BTC-ligandia, sekä kaksi kuparikeskuksiin koordinoitunutta vesimolekyyliä. Koordinoituneet vesimolekyylit on mahdollista poistaa esimerkiksi vakuumoimalla valmistettua HKUST-1:tä $180\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa.⁵² Lisäksi aktivointi on mahdollista suorittaa kemiallisesti esimerkiksi liettämällä aktivoimaton HKUST-1 useita kertoja (≥ 5) dikloorimetaaniin (**DCM**) inerteissä olosuhteissa. Kemiallinen aktivointi on mahdollista suorittaa myös HKUST-1:stä valmistetuille kalvoille.⁵³ Avoimia koordinaatiopaikkoja sisältävän HKUST-1:n on osoitettu pystyvän adsorboimaan esimerkiksi häkää.⁵² Avoimiin koordinaatiopaikkoihin voidaan myös liittää uusia apuligandeja kovalenttisilla koordinaatiosidoksilla. HKUST-1:n aktivoimaton ja aktivoitu rakenne on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Vasemmalla aktivoimaton HKUST-1 (CSD: UVIPIZ)⁵⁴, oikealla aktivoitu HKUST-1, jossa kupari-ioneilla (oranssi) on avoimia koordinaatiopaikkoja (CSD: DOTSOV)⁵⁵.

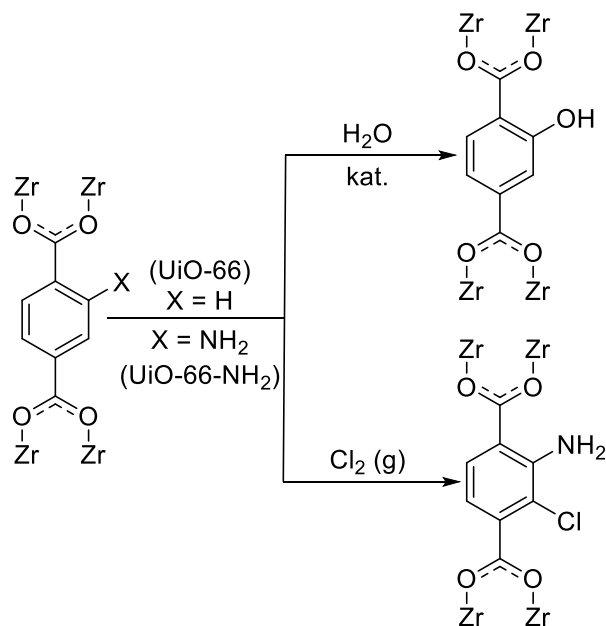
Kuvasta havaitaan, että verkkorakenteen runko pysyy lähes muuttumattomana vesimolekyylien poistuessa. Vetyatomit on poistettu kuvasta selkeyden vuoksi.

Kuten aktivoinnin, myös MOF:ien kanaviin jääneiden molekyylien ja ionien vaihtamisen voidaan ajatella olevan postsynteettistä muokkausta. Molekyylien ja ionien vaihtaminen sekä

liuottimen poisto ovat ei-kovalenttisia muokkauksia, sillä niiden tapahtuminen ei vaadi kovalenttisten sidosten katkeamista tai muodostumista.⁵⁰

Muita postsynteettisiä muokkauksia ovat esimerkiksi transmetallaatio ja ligandien kovalenttinen muokkaus. Transmetallaatiossa MOF:in sisältämistä keskusmetalleista vaihdetaan joko osa, tai jokainen, toisiin metalleihin, jolloin MOF:in ominaisuudet voivat muuttua huomattavasti. Metallinoodeja muuttamalla MOF:ista voidaan saada esimerkiksi katalyyttisesti aktiivinen, fotoaktiivinen, tai parempi sorbentti kaasujen adsorptiossa. Transmetallaatio voidaan yksinkertaisimmillaan suorittaa liettämällä valmistettuja MOF-partikkeleita metalliprekursoria sisältävään vesiliuokseen, jossa seoksen annetaan reagoida rauhassa huoneenlämmössä esimerkiksi usean vuorokauden ajan. Transmetallaation onnistumiseen vaikuttavat esimerkiksi käytetyn metalli-ionin koko ja sen suosima koordinaatiogeometria, metalli-ionien konsentraatio, käytetty liuotin sekä MOF-rakenteen huokoskoko ja taipuisuus.⁵⁶

Ligandien kovalenttisessa postsynteettisessä muokkauksessa MOF-rakenteen sisältämiä ligandeja muokataan kemiallisesti, jolloin niihin voidaan liittää esimerkiksi uusia funktionaalisia ryhmiä. Lisäksi MOF-synteesissä käytetyt ligandit voivat sisältää suojaavia ryhmiä, joiden avulla suojataan herkästi reagoivia funktionaalisia ryhmiä. Suojaryhmät voidaan poistaa rakenteesta postsynteettisesti, jolloin funktionaaliset ryhmät voivat toimia kemiallisissa reaktioissa. Esimerkiksi zirkoniumia sisältävien UiO-66- (ligandina tereftaalihappo) ja UiO-66-NH₂ (ligandina aminotereftaalihappo) -MOF:ien tapauksessa rakenteen sisältämää ligandia on mahdollista muokata postsynteettisesti. UiO-66:n tapauksessa sen sisältämä tereftaalihappo on mahdollista hydroksyloida käyttämällä vetyperoksidin vesiliuosta, jota säteilytetään ultraviolettivalolla (UV-C).⁵⁷ UiO-66-NH₂:n tapauksessa rakenteen sisältämän aminotereftaalihapon on mahdollista reagoida esimerkiksi kloorikaasun kanssa.⁵⁸ Edellä mainitut reaktiot on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. UiO-66- ja UiO-66-NH₂ -MOF:ien sisältämien ligandien postsynteettinen muokkaus. Kuva mukailtu lähteestä.⁵⁹

3.4 Käyttökohteita

MOF:eilla on mahdollisia käyttökohteita esimerkiksi reaktioiden katalyysissä, biolääketieteellisissä sovelluksissa, sensorimateriaaleissa sekä erilaisten aineiden säilytyksessä ja erotuksessa.³¹

Katalyysissä MOF:eja voidaan hyödyntää heterogeenisenä katalyyttinä useissa erilaisissa reaktioissa. MOF:it voivat sisältää katalyyttisesti aktiivisia keskuksia niiden verkkorakenteessa, ligandeihin on mahdollista kiinnittää jo tunnettuja katalyyttisesti aktiivisia yhdisteitä, tai MOF:in huokoset on mahdollista ladata katalyyttisesti aktiivisilla yhdisteillä. Lisäksi MOF:ien usein kiteinen rakenne auttaa katalyysin tutkimuksessa, sillä niiden sisältämien aktiivisten alueiden jakautumista rakenteessa voidaan tutkia esimerkiksi röntgenkristallografian avulla toisin kuin amorfisten huokosmateriaalien tapauksessa. Tällä tavoin verkkorakenteen muodon ja huokoisuuden vaikutuksia katalyyttiseen aktiivisuuteen on mahdollista tutkia tarkemmin, mikä auttaa uusien tehokkaampien katalyyttien kehityksessä.⁶⁰

Lääketieteessä MOF:eilla on monia potentiaalisia käyttökohteita, joissa lääkeaineiden hidas vapautuminen on tärkeää. Käyttökohteita voivat olla esimerkiksi kudoksen uusiutumisen nopeuttaminen luu- tai hermokudoksessa, tai antibakteerisuuden lisääminen esimerkiksi

implantteja käytettäessä.⁶¹ MOF:ejä voidaan käyttää esimerkiksi pH-riippuvaiseen lääkeaineiden hallittuun vapauttamiseen elimistössä.⁶² Lisäksi esimerkiksi HKUST-1:llä, jonka rakenteeseen on lisätty foolihappoa (**F-HKUST-1**), on mahdollista edistää kroonisten parantumattomien haavaumien umpeutumista esimerkiksi diabeetikoilla. Vuonna 2018 julkaistussa tutkimuksessa osoitettiin, että valmistettuja F-HKUST-1 partikkeleita voidaan laittaa suoraan parantumattomaan haavaan, jolloin ne hajotessaan vapauttavat kudokseen hitaasti Cu^{2+} -ioneja, jotka edistävät ihon paranemista. Tutkimuksessa foolihapon havaittiin hidastavan MOF-rakenteen hajoamista, jolloin Cu^{2+} -ionien vapautumista pystyttiin hidastamaan, ja niiden haittavaikutuksia vähentämään.⁶³

MOF:ejä voidaan hyödyntää sensorimateriaaleina esimerkiksi erilaisten ionien, kaasujen ja haihtuvien orgaanisten yhdisteiden havaitsemisessa. Lisäksi MOF:ien kanssa voi olla mahdollista havaita myös esimerkiksi ionisoivaa säteilyä. Mekanismeja, joita MOF-sensoreissa voidaan hyödyntää ovat esimerkiksi solvatokromia, fotoluminesenssi ja radioluminesenssi. Solvatokromisessa sensorissa sensorimateriaalin väri muuttuu, kun se on kontaktissa havaittavan aineen kanssa. Fotoluminesenssissa sensorimateriaalina voidaan hyödyntää fluoresoivaa MOF-materiaalia, jonka fluoresenssiominaisuudet muuttuvat, kun se on kontaktissa havaittavan yhdisteen kanssa. Radioluminesenssissa taas hyödynnetään MOF-rakenteita, joiden orgaaniset ligandit virittyvät ionisoivan säteilyn vaikutuksesta ja relaxoituvat emittoiden havaittavaa sähkömagneettista säteilyä.⁶⁴ Edellä mainittujen lisäksi sensorimateriaaleina voidaan käyttää myös esimerkiksi puolijohtavia MOF:ejä, joiden sähkönjohtavuus muuttuu ulkoisen ärsykkeen vaikutuksesta. Esimerkki tällaisesta materiaalista löytyy vuonna 2019 julkaistusta tutkimuksesta, jossa tutkijat esittelivät terbiumia sisältävän puolijohtavan MOF:in (SCU-12) toimintaa röntgensäteilyn havaitsemisessa. Valmistettu sensori osoittautui erinomaiseksi röntgensäteilyn havaitsemisessa, sillä pienin sillä havaittu annosnopeus oli $0,705 \mu\text{Gy/s}$, joka oli julkaisuhetkellä pienin annosnopeus, joka pystyttiin havaitsemaan multikiteisestä materiaalista valmistetulla sensorilla.⁶⁵

Aineiden erotuksessa MOF:ejä voidaan käyttää sekä kaasumaisten että nestemäisten tai liukoisten aineiden erotuksessa. Esimerkiksi vuonna 2015 tutkijat osoittivat, että alumiinia sisältävää MIL-53 MOF:ia sisältävien suodatinten avulla on mahdollista poistaa penisilliiniä esimerkiksi jokien vesistä tai maidosta. Penisilliiniä käytetään esimerkiksi bakteeriperäisten infektioiden hoitoon ihmisissä ja karjassa, ja sen poistaminen elintarvikkeista ja luonnonvesistä on tärkeää, koska se saattaa aiheuttaa joillekin allergisia reaktioita. Lisäksi penisilliinijäämät

voivat edistää uusien lääkeaineille vastustuskykyisten mikro-organismien kehittymistä. Tutkimuksessa penisilliinistä poistui vesinäytteistä yli 80,8 % ja maitonäytteistä yli 81,1 %.⁶⁶

MOF:ejä voidaan hyödyntää myös CO₂:n talteenotossa. MOF-sorbenttien osalta CO₂:n sitomiseen voidaan käyttää sekä fysisorptiota, että kemisorptiota. Esimerkkinä fysisorboivasta MOF:sta voidaan mainita HKUST-1, ja vastaavasti kemisorboivasta esimerkiksi IRMOF-3. Taulukossa 2 on esitetty muutamia MOF:ejä ja niiden CO₂-adsorptiokapasiteetteja DAC-olosuhteissa.

Taulukko 2. CO₂:a sitovia MOF:ejä ja niiden adsorptiokapasiteetteja DAC-olosuhteissa. Taulukko mukailtu lähteistä^{8,67-69}

MOF	Adsorptiokapasiteetti (mmol/g)	T (°C)	CO ₂ -pit. (ppm)
HKUST-1	0,05	23	400
SIFSIX-3-Cu	1,24	25	400
SIFSIX-3-Zn	0,13	25	400
SIFSIX-3-Ni	0,18	23	400
Mg-MOF-74	0,14	23	400
Mg-MOF-74-EN ^{a)}	1,51	22	400
Mg ₂ (dobpdc)	0,13	25	390
Mg ₂ (dobpdc)-EN ^{a)}	2,00	25	390
Mg ₂ (dobpdc)-MMEN ^{b)}	2,83	25	390
Mg ₂ (dobdc)(N ₂ H ₄) _{1,8} ^{c)}	3,89	25	400
MIL-101(Cr)-PEI-1.76 ^{d)}	1,35	25	400

a) Funktionalisoitu Etyleenidiamiinilla (EN)

b) Funktionalisoitu N,N'-dimetyylietyleenidiamiinilla (MMEN)

c) Funktionalisoitu hydratsiinilla (N₂H₄)

d) Funktionalisoitu polyetylenei-imiinillä (PEI, 1,76 mmol/g MOF:ia)

4 Kappaleiden valmistus MOF:eista

Hienojakoisen jauheen käyttö CO₂:n adsorptioon teollisessa mittakaavassa ei ole käytännöllistä, sillä se aiheuttaa useita erilaisia ongelmia. Näitä ovat esimerkiksi jauheen pakkautuminen liian tiiviisti, jolloin käsiteltävä kaasu ei pääse kunnolla kulkemaan jauheen läpi, mikä aiheuttaa adsorption hidastumista ja paineen kasvamista reaktioastiassa. Lisäksi hienojakoiset jauheet ovat alttiita pölyämään, mikä aiheuttaa lisääntyviä kuluja materiaalihäviöstä johtuen. Näistä syistä, jotta MOF:ejä voidaan käyttää teollisessa

mittakaavassa, täytyy niistä saada muodostettua suurempia huokoisia kappaleita.⁷⁰ Seuraavissa kappaleissa on esitelty erilaisia menetelmiä MOF:ejä sisältävien suurempien kappaleiden valmistukseen.

4.1 Pellettien muodostus

MOF-yhdisteistä voidaan muodostaa pellettejä puristamalla joko puhtaasta MOF-jauheesta, tai hyödyntämällä kappaleenmuodostuksessa erilaisia sideaineita.^{71,72} Puhtaista MOF-jauheista valmistettuja pellettejä on raportoitu esimerkiksi vuonna 2019 julkaistussa tutkimuksessa, jossa tutkijat valmistivat pellettejä kahdesta eri MOF:ista, jotka olivat HKUST-1 ja MIL-53(Al). Aluksi tutkijat valmistivat MOF:eista puristamalla tabletit, joiden paksuus oli 0,5–1 mm, minkä jälkeen tabletit murskattiin, ja niistä suodatettiin talteen pelletit, joiden koko oli välillä 500–650 µm. Tablettien valmistukseen käytettiin useita erilaisia puristusaineita, jotta paineen vaikutusta MOF:iän ominaisuuksiin voitiin tutkia. Valmiille pelleteille tehtiin PXRD- ja CO₂-adsorptiomittaukset, jotka osoittivat, että liian korkean paineen käyttö puristusvaiheessa tuhosi MOF:iän kiderakennetta ja heikensi niiden CO₂-adsorptiota. Minimipaineessa, jossa MOF:eista oli mahdollista valmistaa kiinteitä kappaleita (3,7 kN/m²), ei kummankaan MOF:in tapauksessa havaittu kiderakenteen hajoamista, mutta adsorptiokapasiteetti heikkeni huomattavasti verrattaessa puristettuja kappaleita jauheeseen, josta ne oli valmistettu.⁷¹

Sideaineen valinnalla on tärkeä rooli valmistettaessa sideaineita sisältäviä MOF-pellettejä. Ideaalinen sideaine sitoutuu voimakkaasti MOF-partikkeleihin, ei vaadi äärimmäisiä olosuhteita sen muovaamiseen, eikä heikennä MOF:in ominaisuuksia. Lisäksi muodostuva komposiittimateriaali voi saada uudenlaisia kemiallisia ominaisuuksia, jos sideaine sisältää sellaisia funktionaalisia ryhmiä, joita MOF-rakenteessa ei ole. Vuonna 2018 julkaistussa tutkimuksessa tutkijat valmistivat MOF:ejä sisältäviä pellettejä käyttäen sideaineena polyvinylibutyaalia (PVB). MOF:it, joista pellettejä valmistettiin, olivat SIFSIX-3-Ni, SIFSIX-2-Cu-i, GEFSIX-2-Cu-i, TIFSIX-2-Cu-i, HKUST-1, Mg-MOF-74 ja MIL-101-Cr, ja valmiit pelletit voivat sisältää korkeintaan 95 m-% käytettyä MOF:ia. Korkeammilla MOF-pitoisuuksilla pellettien rakenne ei ollut kestävä. Valmistettaessa MOF-jauheeseen lisättiin PVB:n etanoliliuosta (8 m-% PVB) pienissä erissä, minkä jälkeen seoksesta muodostettiin pursottamalla 1–2 mm kokoisia pellettejä. Lopuksi pellettejä kuumennettiin 60 °C:ssa 24 tunnin ajan. PXRD-mittauksilla ja pyyhkäisyelektronimikroskoopin kanssa otetuilla kuvilla tutkijat osoittivat MOF-rakenteiden säilyneen muuttumattomina pellettien valmistuksessa. Pinta-

alamittausten perusteella pellettien ominaispinta-ala oli 2,9–17,5 % pienempi kuin vastaavilla MOF-jauheilla. Valmiille pelleteille suoritettiin erilaisia adsorptiomittauksia, ja esimerkiksi GEFSIX-2-Cu-i:n tapauksessa tutkittiin eteenin (C_2H_4) ja etyynin (C_2H_2) adsorptiota rakenteeseen. Valmistetuissa pelleteissä havaittiin huomattavaa parannusta selektiivisyydessä C_2H_2 :a kohtaan, mikä johtui C_2H_4 -adsorptioon heikkenemisestä C_2H_2 -adsorptioon pysyessä lähes muuttumattomana verrattuna puhtaaseen MOF-jauheeseen.⁷²

Pellettien muodostuksen avulla voidaan siis parantaa joitain MOF:ien ominaisuuksia, kuten esimerkiksi käyttökelpoisuutta teollisessa mittakaavassa verrattuna jauhemaisiin MOF:eihin. Pelleteillä on kuitenkin mahdollisuus liikkua ja jauhautua käytön aikana, mikä aiheuttaa pakkautumista ja materiaalihäviöitä kuten jauheiden tapauksessa.⁷⁰

4.2 Monoliittien pursotus

Pellettien tavoin pursottamalla voidaan valmistaa myös suurempia kappaleita, monoliitteja. Pursotuksessa savimainen raaka-aine pursotetaan muotin läpi haluttuun muotoon, minkä jälkeen kappale kuivataan huolellisesti, jotta siitä saadaan poistettua materiaalissa oleva liuotin rikkomatta kappaleen rakennetta. Eräs yleisesti pursotuksessa käytetty materiaali on synteettinen kordieriitti ($2 MgO * 2 Al_2O_3 * 5 SiO_2$), jota käytetään paljon esimerkiksi autoteollisuudessa typen oksidien emission kontrolloimiseen käytettävien katalysaattorien kennoissa.⁷³

Vuonna 2015 julkaistussa tutkimuksessa tutkijat valmistivat pursottamalla MIL-101(Cr) MOF:ia ja bentoniittisavea sisältäviä erittäin huokoisia ja mekaanisesti kestäviä monoliitteja. Kappaleita valmistettiin MOF-pitoisuuksilla 60 ja 75 m-%. Kappaleiden valmistus aloitettiin sekoittamalla MOF-jauhetta, bentoniittisavea ja vettä, minkä jälkeen seoksen annettiin tekeytyä huoneenlämmössä paksuksi työstettäväksi tahnaksi. Tämän jälkeen seoksesta puristettiin monoliitteja suulakepuristimella. Valmistettuja monoliitteja kuivattiin ensin useiden päivien ajan 10 °C lämpötilassa, minkä jälkeen niitä poltettiin polttouunissa 150 °C:ssa 33 tunnin ajan. Lopuksi MOF-partikkelien kiderakenteen säilyminen tarkistettiin PXRD- ja SEM-mittauksilla. Valmistetuille monoliiteille sekä puhtaalle MOF-jauheelle tehtiin myös CO_2 -adsorptiomittaukset, jotka osoittivat monoliittien sisältämän MOF:in adsorptiokapasiteetin olevan muuttumaton. Tämän lisäksi valmistetuilla MOF-monoliiteilla oli erinomaiset

regenerointiominaisuudet, sillä ne voitiin regeneroida lämmittämällä niitä 150 °C:ssa adsorptio-ominaisuuksien pysyessä muuttumattomina.

4.3 3D-tulostus

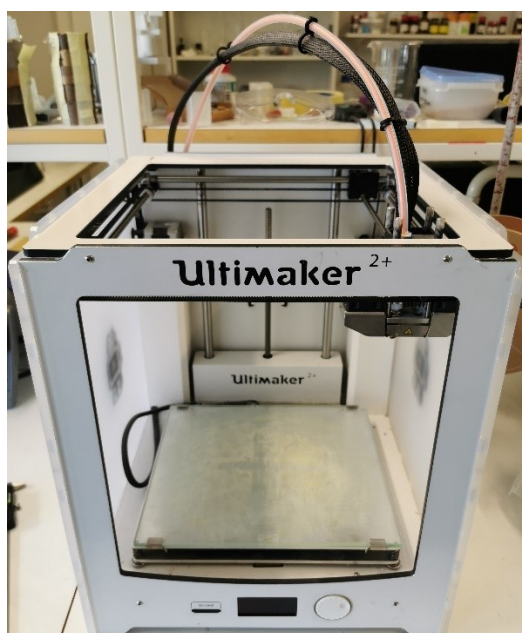
3D-tulostus on MOF:ien tutkimuksessa kappaleiden valmistusmenetelmänä vielä suhteellisen uusi, mutta sen avulla on mahdollista valmistaa paljon erilaisia huokoisia kappaleita, joiden seinämien paksuutta, kanavien kokoa, kappaleen muotoa, ja materiaalin tiheyttä voidaan säädellä tarkasti halutunlaisiksi. MOF:ien 3D-tulostuksessa aktiivinen MOF-materiaali täytyy sekoittaa johonkin tulostuskelpoiseen sideaineeseen, kuten muoviin tai keraamisiin materiaaleihin, jotta tulostamalla on mahdollista muodostaa kestäviä kappaleita. Tulostusvaiheessa haluttu kappale mallinnetaan ensin tietokoneella, minkä jälkeen 3D-printteri valmistaa kappaleen ohuista kerroksista.⁷⁰

3D-printtereitä on olemassa kahta eri päätyyppiä. Ensimmäisessä käytettävä tulostusmateriaali pursotetaan tai suihkutetaan pienen suuttimen läpi, ja haluttu kappaleen muoto saadaan aikaan liikuttamalla suutinta sekä alustaa, jolle kappale muodostuu. Pursotettava materiaali voi koostua esimerkiksi savimaisesta tahnasta,⁷⁰ nanoselluloosasta⁶² tai muovista, joka tulostusvaiheessa sulatetaan kuumentamalla suutinta.⁷⁴ Kaikkia kolmea edellä mainittua materiaalityyppiä on testattu MOF:ien 3D-tulostuksessa.

Vuonna 2017 julkaistussa tutkimuksessa tutkijat valmistivat bentoniittisavea (sideaine) ja MOF:ia sisältäviä kappaleita kahdesta eri MOF:ista (MOF-74(Ni) ja UTSA-16(Co)). Valmistetut kappaleet sisälsivät MOF:ia 80 (MOF-74(Ni)) ja 85 m-% (UTSA-16(Co)). Kappaleiden CO₂-adsorptiota verrattiin jauhemaisen puhtaan MOF:in adsorptioon, ja tulokset osoittivat adsorptiokapasiteettien olevan 79 (MOF-74(Ni)) ja 87 % (UTSA-16(Co)) puhtaan MOF:in adsorptioon verrattuna. Kummankin MOF:in tapauksessa adsorptio tapahtui 3D-tulostetussa kappaleessa nopeammin kuin pelkässä MOF-jauheessa.⁷⁰

Vuonna 2018 julkaistussa tutkimuksessa tutkijat valmistivat ZIF-8 MOF:ia sisältäviä 3D-tulostettuja kappaleita polylaktidihaposta (PLA) ja polyuretaanista (TPU). PLA:ta ja ZIF-8:a sisältävä komposiitti valmistettiin liuottamalla ensin PLA-rakeet kloroformiin ja dispersoimalla valmis ZIF-8 etyyliasetattiin. Liuokset yhdistettiin ja seosta sonikoitiin 20 minuutin ajan, minkä jälkeen seos kaadettiin teflonastiaan, jossa se kuivattiin 75 °C lämpötilassa. Saatu kiinteä

komposiitti kuumennettiin 185 °C:seen, minkä jälkeen siitä pursotettiin 3D-printteriin sopivaa nauhaa kapean muotin läpi. TPU:ta ja ZIF-8:a sisältävä komposiitti valmistettiin vastaavalla menetelmällä, mutta siinä TPU-nauha liuotettiin DMF:ään ja ZIF-8 dispersoitettiin asetoniin. Kumpikin valmistettu komposiitti sisälsi 40 m-% MOF:ia, ja molemmilla onnistuttiin valmistamaan kappaleita, joilla oli MOF:ien vaikutuksesta suuri kemiallisesti aktiivinen pinta-ala.⁷⁴ Tutkimuksessa käytettyä 3D-tulostinta toiminnaltaan vastaava nauhatulostin, joka löytyy Jyväskylän yliopiston kemian laitokselta, on esitetty kuvassa 14.

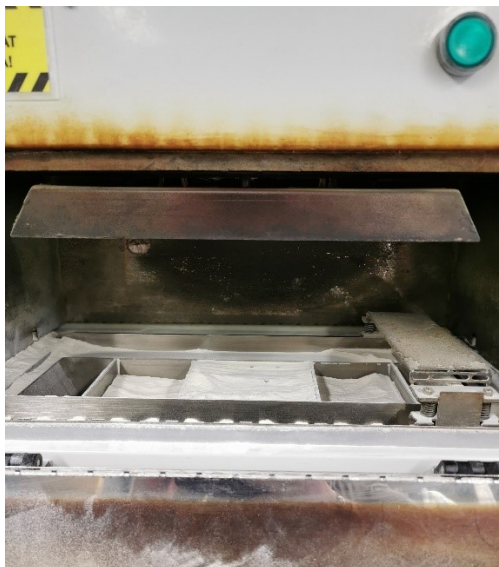


Kuva 14. Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen Ultimaker²⁺ -nauhatulostin. Tulostimessa näyte printataan laitteen alaosassa näkyvälle levyille, joka liikkuu tulostettaessa vertikaalisesti. Suutin, jolla käytettävää tulostusmateriaalia pursotetaan, liikkuu tulostuksen aikana horisontaalisesti.

Vuonna 2019 julkaistussa tutkimuksessa tutkijat valmistivat nanoselluloosaa (sideaine) ja MOF:ia sisältäviä kappaleita kahdesta eri MOF:ista (ZIF-8 ja MIL-100(Fe)). MOF:it syntetisoitiin nanoselluloosan läsnä ollessa, jolloin muodostuvat partikkelit kasvoivat kiinni selluloosakuituihin. Valmistetut kappaleet sisälsivät MOF:ia 30,8–70,7 %, ja niiden ominaisuuksia testattiin pH-riippuvaisessa lääkeaineiden vapautuksessa tutkimalla, kuinka ne vapauttavat niihin sidottua kurkumiinia (ZIF-8 ja MIL-100(Fe)) ja metyleenisinistä (MIL-100(Fe)) kolmella eri pH-arvolla (5,5; 7,4 ja 10). Kummankin MOF:in tapauksessa lääkeaineiden vapautuminen liuokseen tapahtui nopeasti happamassa liuoksessa, kun taas neutraalissa ja emäksisessä liuoksessa vapautumista ei juurikaan havaittu.⁶²

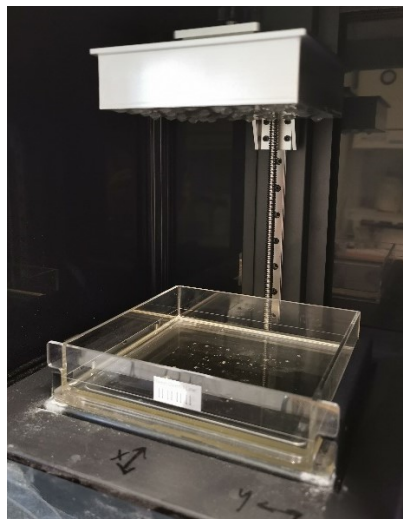
Toinen 3D-printterien päätyyppi ovat printterit, joissa tulostettava jauhemainen tai nestemäinen raaka-aine on paikoillaan, ja siihen kohdistetaan joko sideainesuihku tai kemiallisen reaktion aiheuttavaa sähkömagneettista säteilyä (yleensä UV tai IR). Näitä menetelmiä ovat jauhepetimenetelmät kuten selektiivinen lasersintraus, allasvalomenetelmät kuten stereolitografia, ja sideaineruiskutus.

Selektiivisessä lasersintrauksessa, joka kuuluu jauhepetimenelmiin, hienojakoinen jauhemainen raaka-aine lämmitetään lähelle sen sulamispistettä, minkä jälkeen siihen kohdistetaan korkeatehoinen laser (tyypillisesti IR), joka sulauttaa raaka-ainepartikkelit osittain toisiinsa tulostaen kappaleen ensimmäisen kerroksen. Tämän jälkeen jauhepetiä lasketaan, valmistuneen kerroksen päälle tasoitetaan uusi kerros jauhemaista raaka-ainetta, ja uusi kerros sulautetaan kiinni edelliseen laserin avulla. Kun partikkelit ovat sulautettuja toisiinsa ainoastaan osittain niiden pinnasta, saadaan aikaan huokoisia kiinteitä kappaleita, joita voidaan hyödyntää suoraan esimerkiksi kemiallisissa sovelluksissa. Laserin tehoa, altistusaikaa, uunin lämpötilaa ja jäähdytysnopeutta säätelämällä on mahdollista säädellä valmistetun kappaleen huokoisuutta. Menetelmällä on mahdollista valmistaa kappaleita esimerkiksi metallien talteenottoon erilaisista liuoksista.⁷⁵ Lisäksi esimerkiksi vuonna 2019 julkaistussa tutkimuksessa tutkijat valmistivat selektiivisen lasersintrauksen avulla MOF:ia (HKUST-1) ja Nylon-12:a (sideaine) sisältäviä, huokoisia nesteiden ja kaasujen suodatukseen soveltuvia kappaleita. Tulostukseen käytetty raaka-aine valmistettiin sekoittamalla kaupallista HKUST-1 jauhetta (10 %) ja Nylon-12 -jauhetta. Valmistettuja kappaleita kuvattiin helium-ioni mikroskoopilla (**HIM**), ja kuvista havaittiin MOF-partikkelien olevan kiinnittyneinä sideainepartikkelien pinnalle mahdollistaen niiden toiminnan kemiallisissa reaktioissa. Lisäksi kappaleille tehdyt PXRD- ja adsorptiomittaukset osoittivat, että tulostamisella ei ollut heikentävää vaikutusta HKUST-1:n rakenteeseen tai CO₂-adsorptio-ominaisuuksiin.⁷⁶ Kuvassa 15 on esitetty selektiiviseen lasersintraukseen käytettävä 3D-tulostin, joka löytyy Jyväskylän yliopiston kemian laitokselta.



Kuva 15. Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen Sharebot SnowWhite - lasersintraustulostimen kammio. Valmistettava kappale muodostuu kerros kerrokselta kuvan keskellä näkyvään jauhepetiin.

Stereolitografiassa nestemäistä valoherkkää hartsia polymerisoidaan kerros kerrokselta laserin (tyypillisesti UV) avulla. Valmistettava kappale kiinnittyy hartsialtaaseen upotettavaan jalustaan, jota nostetaan tulostuksen edessä. Kuvassa 16 on esitetty stereolitografiatulostin, joka löytyy Jyväskylän yliopiston kemian laitokselta. Stereolitografiassa käytettävään hartsiin on mahdollista sekoittaa muita aineita, jolloin valmistettavia kappaleita pystytään funktionalisoimaan. Esimerkiksi vuonna 2021 tutkijat valmistivat MOF-5:ttä sisältäviä kappaleita sekoittamalla MOF-5 -jauhetta kaupalliseen valoherkkään hartsiin ennen tulostusta. Kappaleita valmistettiin MOF-pitoisuuksilla 1–10 %, ja PXRD-mittausten avulla varmistettiin, ettei MOF-partikkelien kiteisyys kärsinyt tulostuksen aikana. Kappaleiden pintaa kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM), ja kuvista havaittiin pinnan sisältävän MOF-partikkeleita, joiden on mahdollista osallistua kemiallisiin reaktioihin. Osa MOF-partikkeleista oli kuitenkin tulostettujen seinämien sisällä, ja koska stereolitografialla tuotetut rakenteet eivät ole huokoisia, kyseiset partikkelit eivät pysty osallistumaan kemiallisiin reaktioihin, joten stereolitografia ei ole optimaalinen keino valmistaa MOF:eja sisältäviä kappaleita.⁷⁷



Kuva 16. Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen Peopoly Moai -stereolitografiatulostimen kammio. Kappale printataan kiinni kuvan yläosassa näkyvään metalliosaan, joka lasketaan aluksi läpinäkyvän hartsiastian pohjalle, ja joka liikkuu tulostuksen aikana vertikaalisesti.

Laser kovettaa hartsin kerros kerrokselta astian läpinäkyvän pohjan läpi.

Sideainesuihkutuksessa hienojakoiseen jauhemaiseen raaka-aineeseen suihkutetaan tarkasti kohdistettu nestemäinen sideainesuihku, joka kovetetaan esimerkiksi lämmittämällä. Kovettumisen jälkeen rakennusaluustaa lasketaan, ja kovetetun kerroksen päälle lisätään uusi kerros jauhemaista raaka-ainetta, ja sideaineen suihkutus ja kovetus toistetaan. Raaka-aineena voidaan käyttää jauhemaista metallia, hiekkaa, tai polymeerejä.⁷⁸ Menetelmän heikkoutena on, että valmistetut kappaleet, erityisesti metallista valmistettaessa, vaativat pitkiä jälkikäsitteilyjä, jotta rakenteesta tulee kestävä.⁷⁹

4.4 Kalvot ja pinnoitus

Pinnoitus ja kalvojen valmistus MOF:eista herättävät mielenkiintoa esimerkiksi erilaisten MOF-pohjaisten sensorien valmistuksessa. Lisäksi MOF-kalvoilla on potentiaalisia käyttökohteita kaasujen ja nesteiden erotuksessa. Kalvot voivat koostua joko pelkästään MOF:ista, tai ne voivat sisältää tukiaineita kuten esimerkiksi polymeerejä. Useimmiten puhtaat MOF-kalvot valmistetaan syntetisoimalla ne suoraan halutulle pinnalle, joka voi koostua esimerkiksi metallista, metallioksidoista, lasista, tai piistä. Haluttu pinta täytyy usein funktionalisoida, jotta siihen alkaa synteetisivaiheessa muodostua MOF-partikkeleita. Ainakin joidenkin MOF-ien tapauksessa kalvoja on mahdollista valmistaa myös yksi molekyylikerros kerrallaan upottamalla kappale, johon kalvoa valmistetaan, vuorotellen metalliprekursori- ja

ligandiliuoksiin.⁶⁴ Tutkimuksissa on havaittu, että MOF:it, jotka perinteisillä synteessimenetelmillä muodostavat sisäkkäin kasvaneen verkkorakenteen, voivat pinnalle syntetisoidessa muodostaa huokoisemman itseään lävistämättömän verkkorakenteen. Tämän avulla on mahdollista lisätä valmistetun MOF:in huokoisuutta ja ominaispinta-alaa huomattavasti, mikä voi parantaa esimerkiksi sen adsorptio-ominaisuuksia.⁸⁰

Suoraan pinnalle kasvatuksen lisäksi kalvoja voidaan valmistaa myös kiinnittämällä valmiita MOF-partikkeleita kappaleiden pinnoille. Kalvoja voidaan valmistaa kappaleen pinnoille esimerkiksi upottamalla kappale MOF-partikkeleita sisältävään liuokseen (*dip coating*) tai lisäämällä kappaleen pinnalle MOF-liuosta ja pyörittämällä kappaletta nopeasti (*spin coating*). Upottamisen avulla kalvoja voidaan muodostaa moniulotteisille ja monimutkaisille kappaleille, ja muodostuvan kalvon paksuutta voidaan säädellä muuttamalla upotuksen kestoa ja upotuskertojen määrää. Pyörittämällä kalvoja voidaan valmistaa tasaisille pinnoille, ja kalvon paksuutta voidaan säädellä pyöritysnopeutta, pyöritysaikaa, tai liuoksen viskositeettia muuttamalla.⁸¹

Esimerkkinä kappaleiden pinnoituksesta MOF-kalvoilla mainittakoon vuonna 2012 julkaistu tutkimus, jossa tutkijat valmistivat alumiinia sisältävästä MIL-96 MOF:ista kalvon alfa-aluminasta ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) valmistettuun huokoiseen levyyn. Synteesi aloitettiin hiomalla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -levyn pintaa, minkä jälkeen se siirrettiin autoklaaviin, johon laitettiin 0,01 M ligandiliuosta. Liuoksen annettiin reagoida levyn kanssa 12 tunnin ajan 210 °C:ssa, jolloin levyn pintaan muodostui kalvonmuodostuksen vaatima MOF-siemenkerros. Seuraavaksi siemenet sisältävä kappale asetettiin autoklaaviin, jossa oli MOF-synteesiin käytetty liuos, joka koostui veteen liuotetuista ligandista ja alumiininitraatin nonahydraatista. Seoksen annettiin reagoida vuorokauden ajan 210 °C:ssa, minkä jälkeen muodostunut kalvo pestiin ionivaihdetulla vedellä ja kuivattiin. Valmiin kalvon paksuutta ja tasaisuutta tutkittiin SEM-kuvien avulla, ja MOF-partikkelien rakennetta PXRD-mittauksilla. Valmiin kalvon paksuudeksi mitattiin 6 μm , ja sen todettiin olevan hyvin kiinni aluminalevyssä, joten valmistusmenetelmä todettiin toimivaksi MOF-kalvojen valmistukseen ainakin pienen mittakaavan kappaleisiin.⁸²

4.5 Aerogeelit

Aerogeelit ovat erittäin huokoisia materiaaleja, joiden tilavuudesta 90–99 % on ilmaa. Niitä voidaan valmistaa polymerisointireaktiolla, jossa muodostuu nesteen ympäröimä kiinteä verkkorakenne, ja sitä seuraavalla tarkasti tehtävällä kuivauksella, joka poistaa rakenteesta siinä olevat liuottimet, ja jättää jäljelle ainoastaan erittäin kevyen huokoisen verkkorakenteen. Valmistuksessa kuivaus on tehtävä todella varovaisesti, sillä esimerkiksi liuottimen pintajännitys voi joissain tapauksissa olla riittävän voimakas rikkomaan syntyneen kiinteän rakenteen.⁸³

Aerogeelien ja MOF:ien välisiä komposiitteja on mahdollista valmistaa esimerkiksi lisäämällä valmiita MOF-partikkeleita joko geelinvalmistuksen alkuvaiheessa, tai jo valmiiseen hydrogeeliin, eli aerogeelin välivaiheeseen, josta ei ole vielä poistettu liuottimena käytettyä vettä. Kuivaamisen jälkeen saadaan aerogeeli/MOF -komposiitti, jossa MOF-partikkelit ovat tasaisesti jakautuneena aerogeelin huokosiin. Toinen vaihtoehtoinen menetelmä komposiittien valmistukseen on lisätä valmiiseen hydrogeeliin tai aerogeeliin ensin MOF:iin käytettävä metalliprekursori ja sen jälkeen orgaaninen ligandi, jolloin MOF-rakenteet syntetisoidaan suoraan aerogeeliin kiinni. MOF:it on mahdollista saada kiinnittymään geeliin siten, että metalli-ionit sitoutuvat ensin geelin sisältämiin funktionaalisiin ryhmiin, minkä jälkeen orgaanisen ligandin lisääminen seokseen aloittaa MOF-rakenteiden muodostumisen geeliin kiinnittyneistä metalli-ioneista.⁸⁴ Viimeisimmät tutkimukset osoittavat myös menetelmän, jossa MOF-partikkelit funktionalisoidaan ensin postsynteettisesti, minkä jälkeen ne kiinnitetään kovalenttisesti aerogeelin valmistukseen käytettäviin partikkeleihin. Tämän jälkeen aerogeeli valmistetaan normaalein menetelmin, jolloin valmiissa tuotteessa MOF-partikkelit ovat kovalenttisesti kiinnittyneenä aerogeelin verkkorakenteeseen. Tutkimuksessa valmistettua aerogeeli/MOF -komposiittia oli mahdollista käyttää mikroreaktorina epoksidien ja CO₂:n välisessä sykloaditiossa.⁸⁵

4.6 Mikro- ja nanokuidut

Erilaisia mikro- ja nanokuituja voidaan valmistaa viskooseista polymeereistä sähkökentän avulla sähkökehräyksellä (*electrospinning*). Menetelmässä sulaa tai nesteeseen liuotettua polymeeriä syötetään ohuen neulan läpi korkeajännitteisessä magneettikentässä. Kun kentän voimakkuus ylittää neulan kärjessä olevan pisaran pintajännityksen, muodostuu nesteestä niin

kutsuttu Taylorin kartio, jonka kärjestä alkaa muodostua mikro- tai nanokuitua, joka kulkee kohti (pyörivää) keräintä. Polymeerin kulkiessa neulalta keräimelle, siinä oleva liuotin haihtuu, ja muodostuva kuitu kiinteytyy. Polymeeriliuos voi koostua esimerkiksi tetrahydrofuraaniin (THF) liuotetusta polystyreenistä (PS) tai etanoliin liuotetusta polyvinyylipyrrolidonista (PVP). Valmistettavan kuidun ominaisuuksia voidaan säädellä esimerkiksi käytettävän polymeeriliuoksen konsentraatiota, viskositeettia, tai virtausnopeutta muuttamalla. Lisäksi kuidun ominaisuuksia voidaan säädellä muuttamalla käytettyä jännitettä tai neulan ja keräimen välistä etäisyyttä. Useampaa neulaa käytettäessä on myös mahdollista valmistaa kuituja, joissa on useampia kerroksia. Nano- ja mikrokuidut ovat mielenkiintoisia rakenteita esimerkiksi niiden suuren pinta-ala/tilavuus -suhteen, taipuisuuden, ja muovattavuuden takia.⁸⁶

MOF:ejä voidaan kiinnittää mikro- ja nanokuituihin kahdella eri menetelmällä. Valmiita MOF-partikkeleita voidaan lisätä suoraan kuitujen valmistuksessa käytettävään polymeeriliuokseen, jolloin muodostuva kuitu sisältää MOF:ejä tasaisesti rakenteeseen jakautuneena. Menetelmän heikkoutena on se, että kuitujen sisäosissa olevat MOF-partikkelit eivät pysty tällöin osallistumaan kemiallisiin reaktioihin, sillä näin valmistetut polymeeriset kuidut eivät ole erityisen huokoisia. Kuitujen huokoisuutta on kuitenkin mahdollista lisätä esimerkiksi käyttämällä valmistuksessa nopeammin haihtuvia liuottimia, kuten esimerkiksi dikloorimetaania (DCM), jolloin liuottimen nopea haihtuminen luo kuituun suurempia kanavia. Lisäksi voidaan käyttää esimerkiksi useampaa polymeeriä sisältävää seosta, jolloin toinen polymeeri on mahdollista pestä pois rakenteesta valmistuksen jälkeen.

Toinen tapa lisätä MOF:ejä kuitujen rakenteeseen on kasvattaa ne valmiiseen kuituun. Tällöin MOF-synteesi suoritetaan kuitujen läsnä ollessa, jolloin kaikki muodostuvat MOF-partikkelit ovat kuitujen pinnalla ja voivat siten toimia kemiallisissa reaktioissa. Tämän menetelmän heikkoutena on se, että valmiiden kuitujen tulee olla termisesti ja kemiallisesti riittävän kestäviä, jotta ne kestävät MOF-synteesin olosuhteet, kuten esimerkiksi orgaaniset liuottimet tai korkean lämpötilan.⁸⁶

Esimerkiksi vuonna 2011 julkaistussa tutkimuksessa tutkijat valmistivat sähkökehräyksellä PVP:stä koostuvia nanokuituja, jotka sisälsivät ZIF-8 -MOF:ia. Kuidut valmistettiin seoksesta, joka sisälsi metanolia, PVP:tä (3,5 m-%) ja valmiita ZIF-8-nanopartikkeleita. Seos ruiskutettiin metallisen neulan läpi nopeudella 0,35 ml/h, käytetty jännite oli 5 kV, ja keräimenä toimi alumiinifolio, joka oli 6–8 cm päässä neulan kärjestä. Lopputuotteena muodostui nanokuiduista koostuva, noin 1,5 cm leveä tasainen kuitumatto. Valmistus onnistui seoksista, jotka sisälsivät

ZIF-8:a maksimissaan yhtä monta massaprosenttia kuin PVP:tä. Tuotteelle tehdyt pyyhkäisy- ja läpäisyelektronimikroskooppikuvaukset (SEM ja TEM) osoittivat MOF-partikkelien tasaisen jakautumisen kuitujen rakenteessa. PXRD-mittausten perusteella MOF-partikkelien kiteisyys ei kärsinyt kuidunvalmistuksen aikana.⁸⁷

5. Yhteenveto

Ilmakehän lisääntyvä CO₂-pitoisuus ja erityisesti siitä aiheutuva ilmastonmuutos ovat nykyajan suurimpia globaaleja uhkia, ja niiden rajoittamiseksi tulisi kehittää huomattavia ja välittömiä parannuksia, joilla antropogeenisiä kasvihuonekaasupäästöjä pystyttäisiin vähentämään. Suurten teollisuuslaitosten ja muiden pistelähteiden päästöjä on jo rajoitettu huomattavasti, mutta se ei yksinään riitä vähentämään ilmakehän CO₂-pitoisuutta riittävästi. Tästä syystä tarvitaan myös CO₂:n suoraa talteenottoa ilmasta (DAC), jossa erilaisten sorbenttien avulla CO₂:a otetaan talteen ilmakehästä, jossa CO₂-pitoisuus on globaalisti noin 417 ppm. Tehokkaasti toimiakseen tämä vaatii sorbenteilta korkeaa selektiivisyyttä (> 100 CO₂:muut kaasut), matalaa adsorptiolämpötilaa, nopeaa reaktiokinetiikkaa, korkeaa adsorptiokapasiteettia (> 2 mmol/g) sekä kemiallista kestävyyttä ilmassa olevien veden ja hapen (O₂) takia. Lisäksi sorbenttien tulee olla termisesti kestäviä, jotta ne kestävät useita adsorptio/desorptio -syklejä.

Erilaisia sorbenteja on olemassa monia, ja näitä ovat esimerkiksi zeoliitit, aktiivihiili, maa-alkalimetallioksidit, litiumzirkonaatti, sekä erilaiset amiinit. Kaikilla tunnetuilla sorbenteilla on kuitenkin omat heikkoutensa DAC-olosuhteissa toimimisessa, joten uusien sorbenttien kehittäminen on tärkeässä osassa CO₂-talteenoton edistämisessä. Yksi mahdollisista lupaavista materiaaleista CO₂:n talteenottoon DAC-olosuhteissa ovat metalliorganiset verkkorakenteet eli MOF:it.

MOF:it ovat metalli-ioneista tai -klustereista sekä orgaanisista ligandeista koostuvia äärettömästi jatkuvia polymeerisiä verkkorakenteita, joilla on usein suuri huokoisuus ja suuri ominaispinta-ala. Yleisin synteesimenetelmä MOF:ien valmistukseen on solvoterminen synteesi, jossa reaktio suoritetaan suljetussa paineenkestävässä astiassa liuottimen kiehumispistettä korkeammassa lämpötilassa ja autogeenisessä paineessa. Tämän lisäksi MOF:ejä voidaan valmistaa esimerkiksi elektrokemiallisesti, mekanokemiallisesti, ultraäänen avulla, tai lämmittämällä reaktioseosta mikroaalloilla. Elektrokemiallisen synteessin avulla valmistusprosessia voidaan pitää jatkuvasti käynnissä, mikä on hyödyllistä teolliseen

mittakaavaan siirryttäessä. Mekanokemiallisen synteessin ja mikroaaltoavusteisen synteessin avulla on mahdollista valmistaa MOF:eja kokonaan kiinteässä tilassa, jolloin pystytään välttymään ympäristölle haitallisten yleisesti käytettyjen orgaanisten liuotinten käytöltä. Lisäksi uudet synteessimenetelmät ovat solvotermisiä menetelmiä energiatehokkaampia ja vähentävät siten MOF-synteessin energiantarvetta.

Erilaisia MOF:eja voidaan valmistaa vaihtamalla synteessissä käytettäviä metalleja ja ligandeja. Lisäksi MOF-syntetiikassa mielenkiintoa herättävät erityisesti isoretikulaarinen synteesi ja postsynteettinen muokkaus. Isoretikulaarisessa synteessissä ligandin pituutta tai siinä olevia funktionaalisia ryhmiä muuttamalla voidaan rakenteessa olevien kanavien kokoa ja ominaisuuksia muuttaa muuttamatta rakenteen topologiaa. Postsynteettisessä muokkauksessa valmistetun MOF:in ominaisuuksia voidaan muuttaa vaihtamalla sen sisältämiä keskusmetalleja, liuottimia, ioneja tai ligandeja, tai muokkaamalla ligandeja kemiallisesti valmistuksen jälkeen. Näin MOF:ien monimuotoisuutta voidaan lisätä esimerkiksi tuomalla rakenteeseen termisesti labiileja funktionaalisia ryhmiä, jotka hajoaisivat solvotermisen synteessin aikana, tai ryhmiä, jotka synteesivaiheessa koordinoituisivat helposti metallikeskukseen, eivätkä siten pystyisi osallistumaan kemiallisiin reaktioihin halutulla tavalla.

CO₂:n talteenotto MOF:ien avulla perustuu joko fysisorptioon tai kemisorptioon. Fysisorptiossa CO₂ sitoutuu rakenteeseen heikkojen vuorovaikutusten avulla, ja kemisorptiossa se sitoutuu joko kemiallisen sidoksen tai ioniparin muodostumisen kautta. Kemisorptiota voi tapahtua primääristen, sekundääristen sekä tertiääristen amiinien ja CO₂:n välillä, ja se on fysisorptiota selektiivisempi johtuen kemiallisen sidoksen muodostumisesta, mikä on tärkeä ominaisuus otettaessa CO₂:a talteen DAC-olosuhteissa. Toisaalta taas muodostuneen kemiallisen sidoksen katkeaminen vaatii energiaa, joten kemisorboivan sorbentin regenerointi vaatii fysisorboivan sorbentin regenerointia enemmän energiaa. CO₂-talteenoton lisäksi MOF:eilla on mahdollisia käyttökohteita esimerkiksi katalyyssissä, biolääketieteessä lääkaineiden kuljetuksessa ja niiden hitaassa vapauttamisessa, erilaisten aineiden erotuksessa esimerkiksi kaasuista tai (vesi)liuoksista, sekä sensorimateriaaleissa esimerkiksi ionien, kaasujen, ja haihtuvien orgaanisten yhdisteiden havaitsemisessa.

Jotta MOF:it olisivat teollisessa mittakaavassa käyttökelpoisia sorbentteja, tulee niistä valmistaa suurempia kappaleita, sillä jauhemaisten sorbenttien käyttö aiheuttaa ongelmia, kuten esimerkiksi jauheen liian tiiviin pakkautumisen, jolloin käsiteltävä kaasu ei pääse kunnolla

kulkemaan jauheen läpi, mikä aiheuttaa adsorption hidastumista ja paineen kasvamista reaktioastiassa. Lisäksi hienojakoiset jauheet ovat alttiita pölyämään, mikä aiheuttaa lisääntyviä kuluja materiaalihäviöstä johtuen. Jauhemaisista tuotteista voidaan valmistaa kappaleita esimerkiksi pursottamalla, puristamalla, 3D-tulostamalla, tai pinnoittamalla valmiita kappaleita. Lisäksi MOF:eja voidaan kiinnittää esimerkiksi kuituihin, tai aerogeeleihin. Lähes kaikista kappaleenvalmistustavoista löytyy julkaistu esimerkki, jossa valmistetut kappaleet sisältävät MOF-yhdisteit, joiden ominaisuudet eivät heikkene kappaleenvalmistuksen yhteydessä.

Kokeellinen osa

6 Työn tarkoitus

Tutkielman kokeellisessa osassa tarkoituksena oli valmistaa uusia 4,4'-(4-amino-4*H*-1,2,4-triatsoli-3,5-diiyyli)dibentsoehappopohjaisia (**dbatH2**) metalliorganisia verkkorakenteita, karakterisoida ne, ja tutkia niiden kykyä adsorboida hiilidioksidia. Ligandi valittiin, koska sen sisältämät atso- ja bentsoehapporyhmät mahdollistavat koordinoitumisen keskusmetalliin, ja koska siihen pohjautuvia MOF:eja on julkaistu aiemmin vain muutama.^{88,89} Lisäksi ligandissa oleva aminoryhmä voi mahdollisesti toimia hiilidioksidin adsorptiossa.

Yksi kokeellisen osan tavoitteista oli valmistaa MOF:eja hydrotermisesti käyttäen pääliuottimena vettä yleisesti käytettyjen orgaanisten liuottimien, kuten esimerkiksi dimetyyliformamidin (**DMF**) tilalla. Synteesiliuottimen vaihtaminen veteen perustui sen orgaanisia liuottimia parempaan ekologisuuteen sekä siihen, että muodostuvat MOF:it ovat lähtökohtaisesti enemmän vettä sietäviä materiaaleja, mikä on DAC-olosuhteissa käytettäville MOF:eille olennainen ominaisuus. Koska dbatH2 -ligandin vesiliukoisuus oli äärimmäisen huono, pyrittiin sen liukoisuutta parantamaan muodostamalla siitä natriumsuola (**dbatNa2**). Ligandia ja sen natriumsuolaa kompleksoitiin useiden eri metallisuolojen (Al, Ce, Co, Cu, Dy, Ni, Zn, Zr) kanssa.

Valmistettavien MOF:ien monimuotoisuutta pyrittiin myös lisäämään käyttämällä synteesissä apuligandeja, joita olivat 4,4'-bipyridiini (**4,4'-bipy**), 4,4'-atsopyridiini (**4,4'-AzPy**), adeniini, 3-pikolyyliamiini (**3-PA**), 4-pikolyyliamiini (**4-PA**), bentsotriatsoli (**BTA**), 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani (**DABCO**), 3-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktyylium)propionaatti (**DABCOPr**) ja 1,3,5-tris(imidatsolyylimetyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeni (**titb**).

7 Reagenssit, laitteet ja synteesit

Lähes kaikki työssä käytetyt liuottimet, reagenssit ja apuligandit olivat kaupallisesti saatavilla, ja ne on lueteltu liuottimia lukuun ottamatta taulukossa 3. Valmistetut kiteiset tuotteet karakterisoitiin Rikagu-Oxford Diffraction Supernova yksikideröntgendiffraktometrillä, jonka säteilylähteenä toimi Cu mikrofokus röntgensäteilylähte (K_α, λ = 1,54184 Å) ja detektorina

Atlas CCD-detektori. Mitattavat kiteet jäähdytettiin mittauksen aikana kylmällä typpikaasulla -153 °C:seen Oxford Cryostream 700 -laitteella. Jauhemaiset tuotteet karakterisoitiin PANalytical X'Pert Pro jauheröntgendiffraktometrillä, jonka säteilylähteenä toimi suljettu Cu-röntgenputki (K_{α} , $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) ja detektorina X'Celerator -detektori. Termogravimetriset mittaukset suoritettiin Perkin Elmer STA 6000 TG/DSC -termogravimetrisellä analysaattorilla.

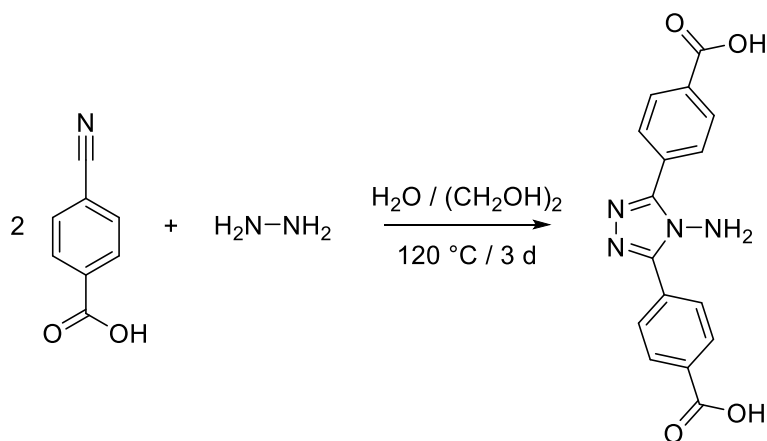
Taulukko 3. Reaktioissa käytetyt reagenssit

Yhdiste (CAS)	Valmistaja	Puhtaus	M (g/mol)
Adeniini (73-24-5)	Sigma-Aldrich	≥ 99 %	135,13
Alumiini(III)kloridiheksahydraatti (7784-13-6)	Alfa Aesar	99 %	241,43
Alumiini(III)nitraattinonahydraatti (7784-27-2)	Thermo Scientific	98 %	375,13
4,4'-atsopyridiini (2632-99-7)	Samu Forsblom	-	184,20
Bentsotriatsoli (95-14-7)	Sigma-Aldrich	99 %	119,12
4,4'-bipyridiini (553-26-4)	TCI	> 98,0 %	156,18
Cerium(III)asettaatti (206996-60-3)	Sigma-Aldrich	99,9 %	317,25
Cerium(III)nitraattiheksahydraatti (10294-41-4)	Fluka AG	99,9 %	434,22
1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani (280-57-9)	Samu Forsblom	-	112,17
3-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktyylium)propionaatti (6439-37-8)	Samu Forsblom	-	184,24
Dysprosium(III)asettaatti (15280-55-4)	Sigma-Aldrich	99,9 %	339,63
Etyleeniglykoli (107-21-1)	TCI	> 99,5 %	62,07
Hydratsiinimonohydraatti (7803-57-8)	TCI	79 %	50,06
Koboltti(II)asettaatti, 0,5 M vesiliuos (71-48-7)	JYU ^a	-	177,02
Koboltti(II)kloridi, 0,5 M vesiliuos (7791-13-1)	JYU ^a	-	129,84
Koboltti(II)nitraatti, 0,5 M vesiliuos (10141-05-6)	JYU ^a	-	182,94
Kupari(II)asettaatti, 0,5 M vesiliuos (6046-93-1)	JYU ^a	-	181,63
Kupari(II)kloridi, 0,5 M vesiliuos (7447-39-4)	JYU ^a	-	134,45
Kupari(II)nitraatti, 0,5 M vesiliuos (13778-31-9)	JYU ^a	-	187,56
Natriumhydroksidi (1310-73-2)	J.T. Baker	98 %	40,00
Nikkeli(II)asettaatti, 0,5 M vesiliuos (6018-89-9)	JYU ^a	-	176,78
Nikkeli(II)nitraatti, 0,5 M vesiliuos (13478-00-7)	JYU ^a	-	182,70
3-pikolyyliamiini (3731-52-0)	TCI	> 99,0 %	108,14
4-pikolyyliamiini (3731-53-1)	TCI	> 98,0 %	108,14
Sinkki(II)nitraatti, 0,5 M vesiliuos (7779-88-6)	JYU ^a	-	189,39
Sinkki(II)nitraattiheksahydraatti (7779-88-6)	J.T. Baker	99,5 %	297,49
4-syanobentsoehappo (619-65-8)	TCI	> 98,0 %	147,13
Trifluorietikkahappo (76-05-1)	Apollo scientific ltd.	99,5 %	114,02
1,3,5-tris(imidatsolyylimetyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeni (220593-43-1)	Samu Forsblom	-	360,46
Zirkonium(IV)kloridi (10026-11-6)	Strem chemicals	≥ 99,5 %-Zr	233,04

^aVesiliuos valmistettu kaupallisista metallisuoloista aiemmin Jyväskylän yliopistolla

7.1 dbatH2 -ligandin synteesi

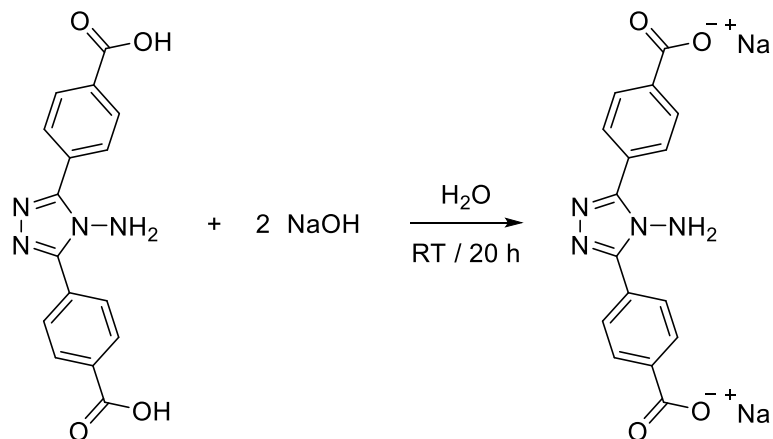
Ligandin synteesi suoritettiin yksinkertaisella kirjallisuudesta muokatulla solvotermisellä reaktiolla,⁸⁸ jonka reaktiokaavio on esitetty kuvassa 17. Reaktiossa 2,50 g (17 mmol) 4-syanobentsoehappoa ($C_8H_5NO_2$, **4-CNBA**) lietettiin autoklaavin teflonastiassa 9,0 ml:aan ionivaihdettua vettä, ja joukkoon lisättiin 1,0 ml etyleeniglykolia ($(CH_2OH)_2$) ja 2,1 ml (79 %, 34 mmol) hydratsiinimonohydraattia ($N_2H_4 \cdot H_2O$). Astia suljettiin tiiviisti, ja seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta noin kolmen vuorokauden ajan 120 °C lämpötilassa, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön (10 °C/h). Muodostunut kellertävä kiteytymä suodatettiin, pestiin vedellä (3×10 ml) ja metanolilla (3×10 ml), ja kuivattiin eksikaattorissa. Reaktion saanto vaihteli erästä riippuen välillä 46–59 %.



Kuva 17. dbatH2 -ligandin synteessin reaktiokaavio.

7.2 Natriumsuolan valmistus

Natriumsuola valmistettiin liettämällä 1,25 g (3,9 mmol) valmistettua dbatH2 -ligandia 25 ml:aan ionivaihdettua vettä ja lisäämällä joukkoon 0,48 g (12 mmol) natriumhydroksidia ($NaOH$). Seoksen annettiin reagoida 20 tunnin ajan suljetussa astiassa koko ajan sekoittaen, minkä jälkeen kaikki kiinteä aine oli liuennut. Tuote saostettiin ulos liuoksesta runsaalla määrällä metanolia tai asetonia, minkä jälkeen muodostunut valkoinen kiteytymä suodatettiin, pestiin metanolilla (3×10 ml), ja kuivattiin eksikaattorissa. Reaktion saanto vaihteli erästä riippuen välillä 60–65 %. Synteessin reaktiokaavio on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18. dbatH2 -ligandin natriumsuolan valmistuksen reaktiokaavio.

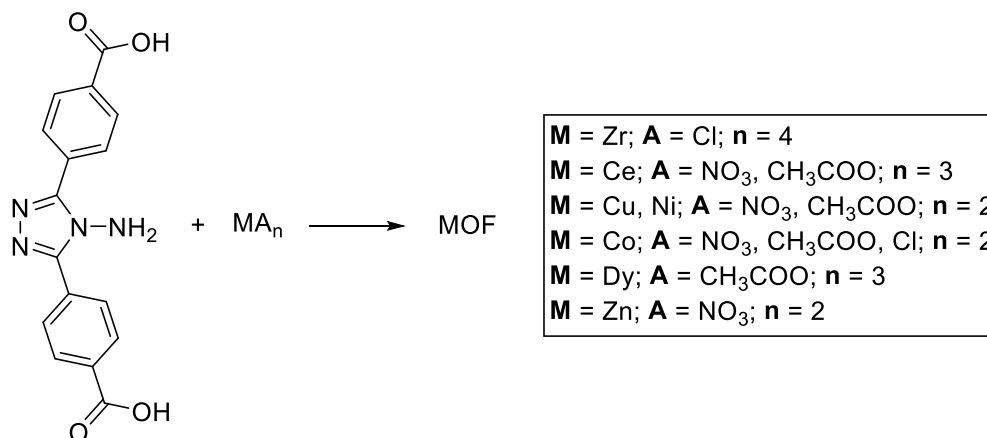
7.3 MOF:ien solvoterminen synteesi dbatH2 -ligandilla

Solvotermisten synteesien perustana toimi kirjallisuudesta löytyvä MOF-synteesi,⁸⁸ ja ne tehtiin joko DMF:ssä tai veden ja DMF:n seoksessa (suhde 1:1). Lisäksi reaktioissa käytettiin apuhappona trifluorietikkahappoa (CF_3COOH) ligandin liukoisuuden parantamiseksi. Myös muita apuhappoja (CH_3COOH , HCl) ja -emäksiä (NaOH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 1,1,3,3-tetrametyyliguanidiini) kokeiltiin, mutta lupaavimmat tulokset saatiin CF_3COOH :lla. Reaktiot suoritettiin 22 ja 25 ml teräskuorisissa autoklaaveissa, joiden sisällä oli tefloninen reaktioastia. Reaktiolaitteistoa on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. Synteeseissä käytetyt teräskuoriset teflonreaktorit. Vasemmalla 25 ml reaktorin teflonsisuus, teräskuori sekä kasattu reaktori, oikealla 22 ml reaktorin teflonsisuus, teräskuori sekä kasattu reaktori.

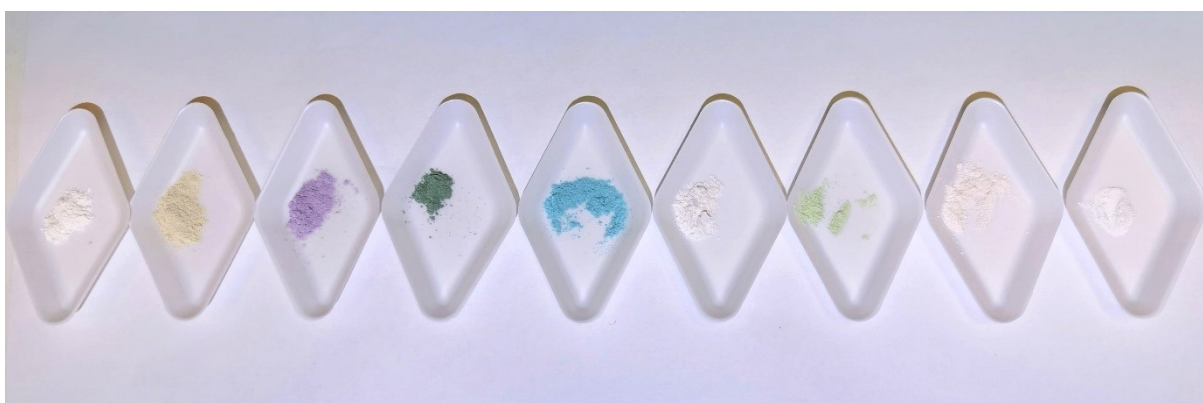
Ligandi ja metallisuola liuotettiin ensin erillisissä astioissa, minkä jälkeen liuokset yhdistettiin toisiinsa teflonisessa reaktioastiassa. Yhdistämisen jälkeen seosta sekoitettiin nopeasti, ja reaktioastia suljettiin tiiviisti. Synteisien tuloksissa ei huomattu eroja sen suhteen, missä järjestyksessä lähtöaineet yhdistettiin, kuten ei myöskään sen suhteen, kuinka kauan reaktioseosta sekoitettiin yhdistämisen jälkeen. Reaktiot tehtiin ohjelmoitavaa uunia käyttäen, ja lämpötila reaktioille oli pääasiassa 120 °C, mutta myös 150 °C lämpötilaa kokeiltiin, jos matalammassa lämpötilassa ei muodostunut kiteytymää. Reaktioajat solvotermisissä synteeseissä olivat pitkiä (55–72 h), ja reaktion päätteeksi uunin lämpötilan annettiin laskea hitaasti ja tasaisesti takaisin huoneenlämpöön (5 tai 10 °C/h). Lämpötilan nostaminen 150 °C:seen johti lähes aina vähäiseen määrään mustaa kiteytymää, joka oli tiukasti kiinni reaktioastian seinillä. Mustan aineksen lisäksi reaktioastiasta löytyi usein, 150 °C:ssa tehdyissä reaktioissa, reaktiosta saostunutta vapaata ligandia. Useimmat 120 °C lämpötilassa suoritettavat reaktiot tuottivat hienojakoista kiteytymää, jonka väri oli riippuvainen reaktiossa käytetystä metallista. Lisäksi lähes jokaisesta reaktiosta saatiin mittauskelpoisia ligandista tai sen monohydraatista muodostuneita yksittäiskiteitä. Synteesejä tehtiin yksittäiskiteiden toivossa yhteensä 66 kappaletta, ja ligandikiteiden lisäksi ainoa mitattavia kiteitä muodostanut (sivu)tuote oli kobolttiformiaatin DMF-solvaatti. Jauhemaaisista tuotteista ainoastaan yksi kuparinitraatista valmistettu tuote oli PXRD-mittausten perusteella yhtä faasia muiden jauhemaisten tuotteiden sisältäessä paljon joko ligandia tai sen monohydraattia. Solvotermisten synteisien yksinkertainen reaktiokaavio on esitetty kuvassa 20, jossa on myös lueteltuna kaikki synteeseissä testatut eri metallisuolat. Ligandin ja metallisuolan ainemäärien suhde oli reaktioissa pääasiassa 1:1 (L:M). Myös ainemäärien 1:2 ja 1:4 suhteita testattiin, mutta ne eivät vaikuttaneet saatuun lopputulokseen. Kaikki tehdyt MOF-synteetit on esitetty liitteessä 1.



Kuva 20. MOF:iien solvotermisen synteisin reaktiokaavio sekä synteeseissä käytetyt metallisuolat.

7.4 MOF:ien hydrotermisen synteesi dbatNa₂ -ligandilla

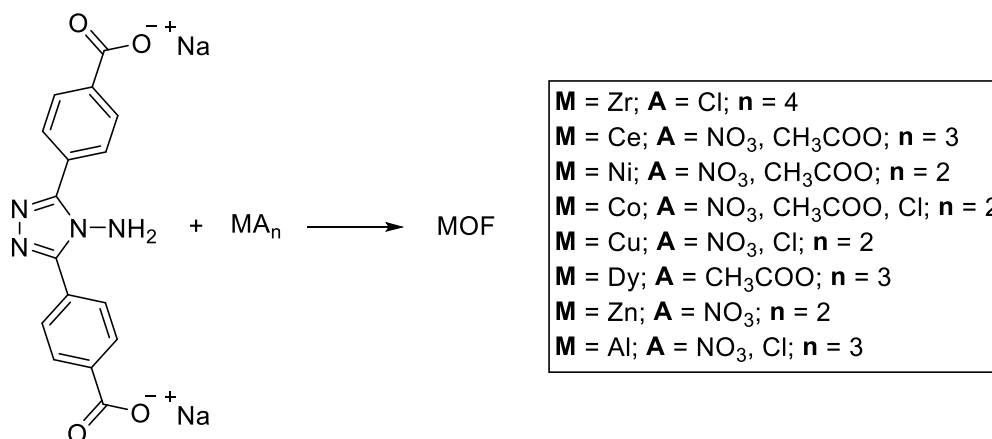
Hydrotermisten synteisien perustana käytettiin samaa kirjallisuudesta löytyvää synteisiä, kuin solvotermisten reaktioiden kanssa. Myös reaktiolaitteisto oli sama kuin solvotermisissä synteeseissä. Synteisin alussa ligandin natriumsuola ja metallisuola liuotettiin erillisissä astioissa ionivaihdettuun veteen, minkä jälkeen ne yhdistettiin toisiinsa teflonisessa reaktioastiassa. Toisin kuin solvotermisten reaktioiden kohdalla, natriumsuolalla tehtävissä hydrotermisissä reaktioissa muodostui sakkaa välittömästi lähtöaineiden yhdistämisen jälkeen. Sakan väri oli riippuvainen käytetystä metallista. Kuvassa 21 on esitetty esimerkkejä muodostuvien sakkojen väreistä.



Kuva 21. Ligandi- ja MOF-synteeseistä saatuja jauhemaisia tuotteita. Reaktioissa käytetyt metallit vasemmalta oikealle: Pelkkä ligandi (valkoinen), Ce (beige), Co (violetti), Cu(I) (tumman vihreä), Cu(II) (sininen), Dy (valkoinen), Ni (vaalean vihreä), Zn (kellertävä valkoinen) ja Zr (valkoinen).

Lähtöaineiden yhdistämisen jälkeen seosta sekoitettiin nopeasti ja reaktioastia suljettiin tiiviisti. Reaktiot tehtiin ohjelmoitavaa uunia käyttäen, ja lämpötila reaktioille oli 120 °C. Reaktioajat hydrotermisissä synteeseissä olivat pitkiä (54–72 h), ja reaktion päätteeksi uunin lämpötilan annettiin laskea hitaasti ja tasaisesti takaisin huoneenlämpöön (5 tai 10 °C/h). Hydrotermisten synteisien yksinkertainen reaktiokaavio on esitetty kuvassa 22, jossa on myös lueteltuna kaikki synteeseissä testatut eri metallisuolat. Ligandin natriumsuolan ja metallisuolan ainemäärien suhde oli reaktioissa 1:2 (L:M). Synteesejä suoritettiin yhteensä 51 kappaletta, ja metalleista ainoastaan sinkin kanssa saatiin aikaan SCXRD:llä karakterisoitavia MOF-rakenteita, joita saatiin kaksi erilaista. Koboltti- ja dysprosiumasetaatin kanssa saatiin aikaan jauhemaisia tuotteita, jotka vaikuttivat PXRD-mittausten perusteella sisältävän vain yhtä faasia. Lisäksi

alumiininitraatin kanssa tehdyssä reaktiossa muodostui yksittäiskiteitä, jotka koostuivat aminoryhmän menettäneestä ligandista. Kaikki tehdyt MOF-synteesit on esitetty liitteessä 1.

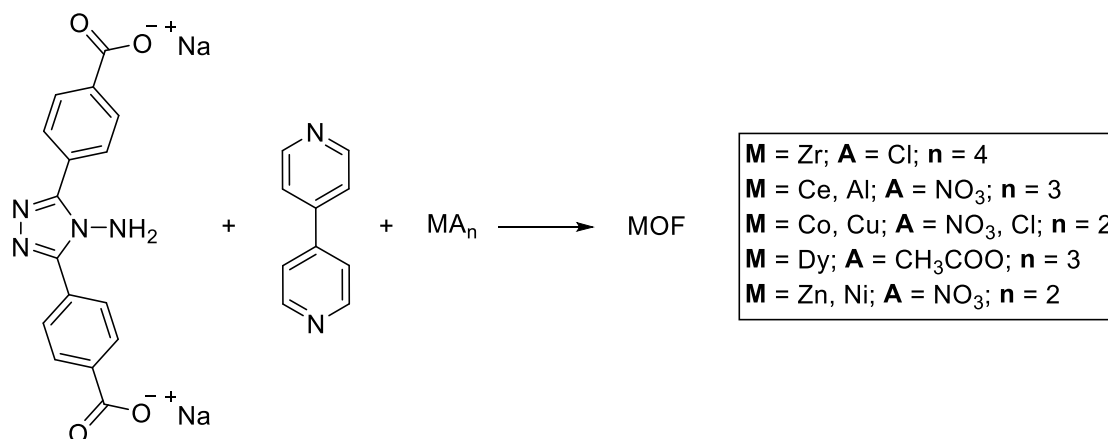


Kuva 22. MOF:ien hydrotermisen synteesin reaktiokaavio sekä synteeissä käytetyt metallisuolat.

7.4.1 MOF:ien hydrotermisen synteesi dbatNa2 -ligandilla ja apuligandeilla

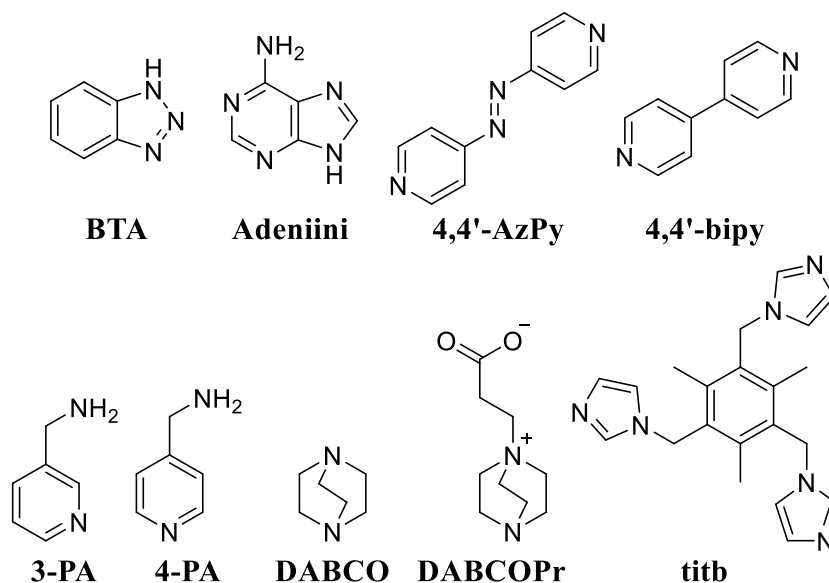
Koska synteeleistä ainoastaan sinkin kanssa tehdyt reaktiot tuottivat toivottuja karakterisoitavia MOF-rakenteita, päätettiin seuraavaksi kokeilla synteesiä hyödyntäen 4,4'-bipyridiiniä apuligandina. Aluksi ligandit liuotettiin omassa astiassaan, ja metallisuola toisessa, minkä jälkeen liuokset yhdistettiin, seosta sekoitettiin nopeasti, ja astia suljettiin tiiviisti. Reaktiot suoritettiin aiemmin esitellyissä autoklaaveissa reaktiolämpötilan ja -ajan ollessa 120 °C, ja 64 h, vastaavasti. Reaktion päätteeksi uunin lämpötilan annettiin laskea hitaasti ja tasaisesti takaisin huoneenlämpöön (10 °C/h). Ligandien ja metallin ainemäärien suhteena käytettiin joko 1:1:2 tai 1:1:4 (LNa:4,4'-bipy:M). Synteesiä tehtiin yhteensä 30 kappaletta, ja reaktioista onnistuttiin saamaan aikaan karakterisoitavia MOF-kiteitä ainoastaan sinkin avulla. Sinkkiä sisältävien MOF-kiteiden synteesi onnistui myös suuremmassa skaalassa. Karakterisoitujen MOF-kiteiden lisäksi kuparinitraatilla tehdyistä reaktioista saatiin pieniä sinivihreitä kiteitä, jotka olivat kuitenkin liian heikkolaatuisia XRD-mittaukseen. Lisäksi jokaisessa reaktiossa muodostui hienojakoista kiteytymää välittömästi liuosten yhdistämisen jälkeen, ja kiteytymän väri riippui käytetystä metallista, kuten pelkkää ligandin natriumsuolaa käytettäessä (ks. kuva 21). Minkään metallisuolan kanssa kiteytymä ei ollut puhtaasti yhtä faasia, vaan ne kaikki sisälsivät ligandia tai sen monohydraattia. Kaikki 4,4'-bipyridiiniä apuligandina käyttävien

useamman ligandin MOF:ien synteessissä testatut metallisuolat sekä synteessin reaktiokaavio on esitetty kuvassa 23. Kaikki tehdyt MOF-synteetit on esitetty liitteessä 1.



Kuva 23. Useamman ligandin MOF:ien hydrotermien synteesi käyttäen apuligandina 4,4'-bipyridiiniä.

Koska sinkkinitraatilla, dbatNa₂ -ligandilla ja 4,4'-bipyridiini -apuligandilla onnistuttiin tuottamaan yksikideröntgendiffraktiomittauksella karakterisoitavaa useamman ligandin MOF:ia, päätettiin samaa koejärjestelyä kokeilla myös käyttämällä muita apuligandeja 4,4'-bipyridiinin tilalla. Aluksi ligandit liuotettiin omassa astiassaan, ja Zn(NO₃)₂ toisessa, minkä jälkeen liuokset yhdistettiin, seosta sekoitettiin nopeasti, ja astia suljettiin tiiviisti. Reaktiot suoritettiin aiemmin esiteltyissä autoklaaveissa edellä mainituissa olosuhteissa (120 °C, 64 h; DABCOPr:ää (3-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktyylium)propionaatti) apuligandina käytettäessä 105 °C, 66 h). Reaktion päätteeksi uunin lämpötilan annettiin laskea hitaasti ja tasaisesti takaisin huoneenlämpöön (10 °C/h). Ligandien ja metallin ainemäärien suhde oli reaktioissa 1:1:2 (LNa:AL:M, AL = apuligandi). Kaikki tutkimuksessa testatut apuligandit on esitetty kuvassa 24. Reaktioita tehtiin yhteensä 22 kappaletta, mutta valitettavasti näillä synteeseillä ei saatu aikaan uusia MOF-rakenteita. Yksi karakterisointikelpoinen dbatH₂ -ligandin ja 4,4'-atsopyridiinin välinen kerakiderakenne onnistuttiin tuottamaan. Lähes kaikki reaktiot tuottivat hienojakoista kiteytymää, jonka joukossa oli lisäksi aiemminkin saatuja MOF-rakenteita sekä ligandia tai sen monohydraattia. Samoin kuin aiemmissa ligandin natriumsuolalla suoritetuissa reaktioissa, myös näissä reaktioissa muodostui hienojakoista kiteytymää välittömästi liuosten yhdistämisen jälkeen. Kaikki tehdyt MOF-synteetit on esitetty liitteessä 1.



Kuva 24. Kaikki useamman ligandin MOF-synteeseissä testatut apuligandit.

8 Kiteisten tuotteiden synteetit ja röntgendiffraktiomittaukset

Suurempia kiteitä sisältävät tuotteet käytiin läpi mikroskoopilla sekä polaroidun että polaroimattoman valon avulla, ja tästä valittiin parhaat yksittäiskiteet SCXRD-mittauksiin. Kiteiden pidikkeinä käytettiin MiTeGenin 100 μm :n mikropidikkeitä, joihin kiteet kiinnitettiin Fomblin[®]-öljyn avulla. Kiteille tehtiin aluksi lyhyt ”seulontamittaus”, jotta pystyttiin varmistumaan kiteen yksikiteisyydestä ja riittävän suuresta diffraktiokyvystä. Tämän jälkeen kiteille suoritettiin alkeiskoppimittaukset, joiden tuloksia voitiin verrata CSD -tietokannasta⁹⁰ löytyviin tunnettuihin rakenteisiin. Kiteet, joille ei löytynyt vastaavuutta tietokannasta, tai omista aikaisemmista mittauksista, laitettiin varsinaiseen datakeräykseen. Mitatun datan käsittelyyn käytettiin CrysAlis Pro -datankäsittelyohjelmaa (v. 171.42.49)⁹¹, ja rakenteen ratkaisuun Olex² -rakenneratkaisuohjelmaa (v. 1.5).⁹² Olex² -ohjelmassa kiderakenteet ratkaistiin käyttäen ShelXT -aliohjelmaa⁹³, ja lopullisen rakenteen pienimmän neliösumman F^2 hienonnuksen suoritus suoritettiin käyttäen ShelXL -aliohjelmaa.⁹⁴ Lopullisia hienonnettuja rakenteita tarkasteltiin, ja niiden alkeiskoppi- ja pakkautumiskuvat luotiin, Mercury ohjelmalla.⁴⁹

Hienojakoisille tuotteille suoritettiin PXRD-mittaus, jonka mittaustuloksia tarkasteltiin X’Pert HighScore Plus -ohjelmalla.⁹⁵ PXRD-mittaukset tehtiin myös suurempia kiteitä sisältäneille tuotteille, jotta koko valmistetun tuotteen koostumusta voitiin verrata yksittäiskiteiden koostumukseen. Mittausta varten näyte jauhettiin tasaiseksi huumareessa, minkä jälkeen se asetettiin näytepidikkeelle, joka oli näytemäärästä riippuen joko yksikidepiistä valmistettu

nollataustalevy (MOF:ien mittaukset) tai teräksinen 16 mm kuoppalevy (ligandien mittaukset). Nollataustalevylle näyte kiinnitettiin pienellä määrällä vaseliinia. PXRD-mittauksissa käytetyt näytepidikkeet on esitetty kuvassa 25 ja mittausparametrit taulukossa 4.



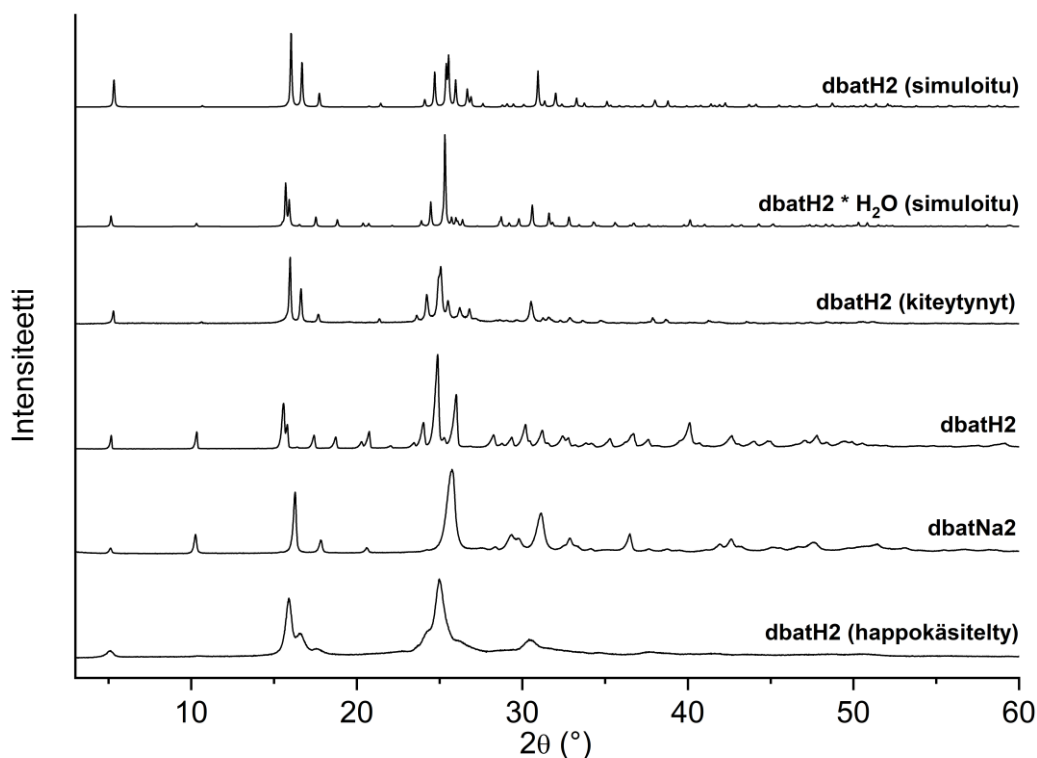
Kuva 25. PXRD-mittauksissa käytetyt näytepidikkeet. Vasemmalla teräksinen 16 mm kuoppalevy, ja oikealla yksikidepiistä valmistettu nollataustalevy.

Taulukko 4. PXRD-mittauksissa käytetyt parametrit

Parametri	Arvo
Lähtökulma ($^{\circ}2\theta$)	3,0234
Loppukulma ($^{\circ}2\theta$)	59,9904
Askelväli ($^{\circ}2\theta$)	0,0170
Askelaika (s)	70,1650
Divergenssiraon tyyppi	Kiinteä
Divergenssiraon koko ($^{\circ}$)	0,5000
Näytepituus (mm)	10,00
Mittauslämpötila ($^{\circ}\text{C}$)	25,00
Anodimateriaali	Cu K_{α} (1,5418 Å)
Generaattorin asetukset	40 mA, 45 kV
Näyterotaatio	Kyllä

8.1 dbatH2 -ligandi ja sen natriumsuola

Valmistettu ligandi ja sen natriumsuola karakterisoitiin aluksi PXRD:llä, koska synteeseissä muodostunut materiaali oli liian hienojakoista SCXRD-mittauksiin. Myöhemmässä vaiheessa suoritetuista solvotermisistä MOF-synteeseistä kuitenkin kiteytyi ulos sekä neutraalia ligandia että sen monohydraattia, jolloin niistä saatiin ratkaistua kiderakenne ja simuloitua niiden PXRD-kuviot. Natriumsuolasta ei saatu SCXRD:hen soveltuvia kiteitä. Mitatut ja simuloitut PXRD-kuviot on esitetty kuvassa 26.

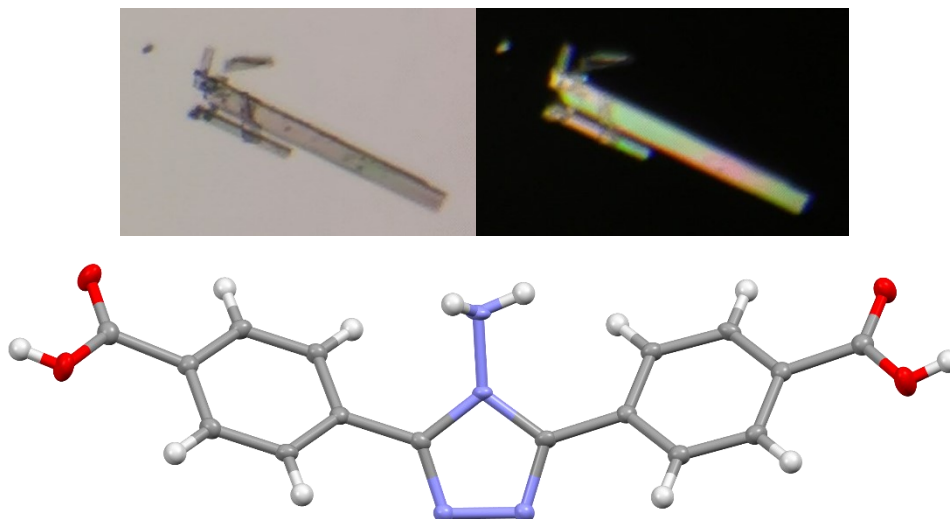


Kuva 26. dbatH2-ligandin, ligandin monohydraatin ja ligandin natriumsuolan mitatut ja simuloitut PXRD-kuviot.

Mitattujen ja simuloitujen PXRD-kuvioiden perusteella ligandin synteesissä muodostunut tuote on ligandin monohydraattia. Ligandin happokäsittely vaikuttaisi mittausten perusteella poistavan rakenteen sisältämän vesimolekyylin, mutta tuotteen kiteisyys kärsii huomattavasti käsittelyn aikana. PXRD-kuviot osoittavat, että natriumsuola on varmuudella eri tuotetta, kuin muut syntetisoidut jauheet, mutta koska yksikidedataa ei natriumsuolasta saatu, ei jauhekuviota pystytty vertaamaan suoraan natriumsuolan simuloituun PXRD-kuvioon.

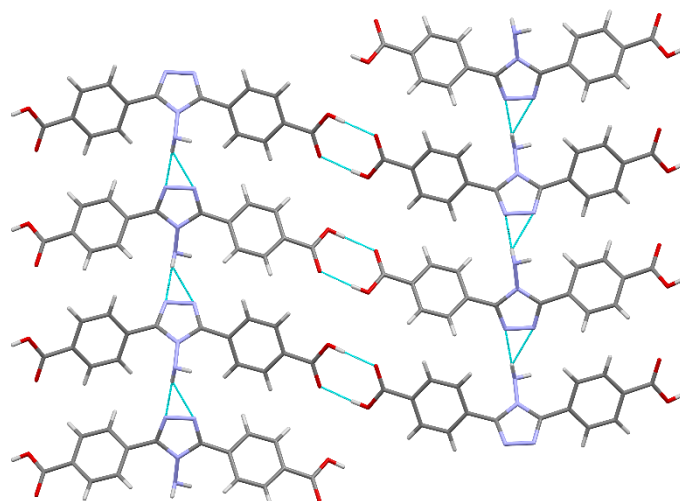
Ligandin kiderakenne saatiin ensimmäisen kerran mitattua yksittäiskiteestä, joka muodostui hydrotermisessä MOF-synteesissä EBL-004. Reaktiossa 16,0 mg (49 μmol) dbatH2:a ja 0,968 ml 0,1 M NaOH-liuosta (97 μmol) liuotettiin 3 ml:aan ionivaihdettua vettä. Seokseen lisättiin 12,2 mg (52 μmol) zirkoniumkloridia (ZrCl_4), ja se siirrettiin 22 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 63 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea passiivisesti takaisin huoneenlämpöön (n. 6 tuntia). Saatu valkoinen kiteytymä suodatettiin ja pestiin vedellä (3×10 ml) ja metanolilla (3×10 ml).

Ligandi kiteytyi ulos reaktiosta kirkkaina sauvamaisina kiteinä. Yhdiste kiteytyy avaruusryhmässä $Pbc2_1$, sen asymmetrinen yksikkö koostuu yhdestä neutraalista ligandimolekyylistä, ja sen alkeiskoppi koostuu neljästä asymmetrisestä yksiköstä. Ligandista muodostuneita kiteitä ja rakenteen asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 27. Kiderakenteen alkeiskoppiparametrit on esitetty taulukossa 5 yhdessä ligandin monohydraatin kiderakenteen parametrien kanssa.



Kuva 27. Ylhäällä muodostuneita ligandikiteitä polaroimattomassa (vasen) ja polaroidussa valossa (oikea) mikroskoopilla kuvattuna. Alla ratkaistun rakenteen asymmetrinen yksikkö.

Kidehilassa ligandimolekyylit muodostavat keskenään vetysidoksia karboksyyliyhmienvälillä. Kukaan ligandi muodostaa kaksi vetysidosta kahden muun ligandimolekyylin kanssa. Lisäksi vetysitoutumista havaitaan ligandin aminoryhmän sisältämän vedyn sekä toisen ligandimolekyylin atsoryhmän tyyppien välillä. Ligandin pakkautuminen alkeiskopin a -akselin suunnassa on esitetty kuvassa 28.



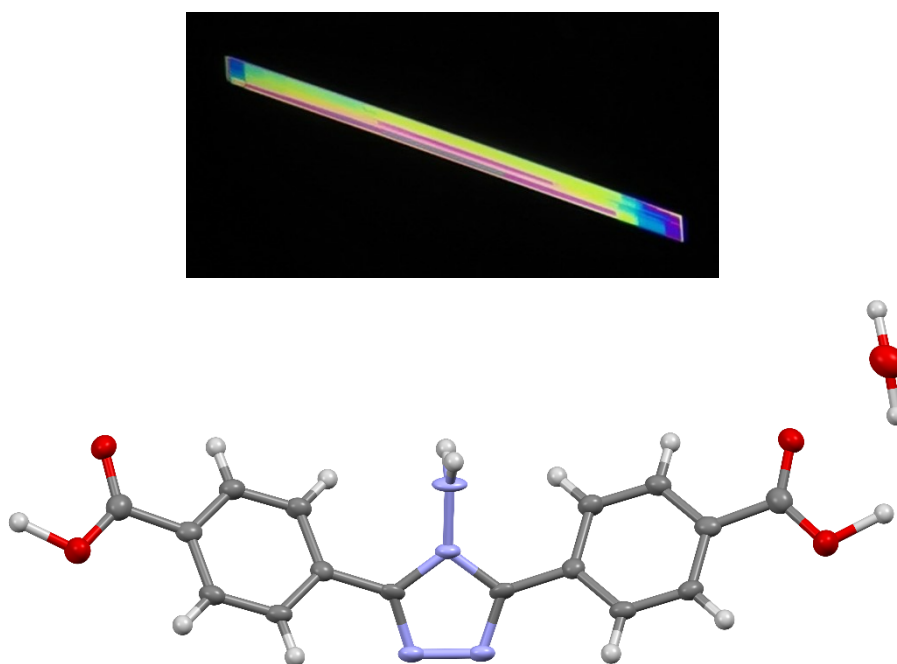
Kuva 28. Ligandin pakkautuminen alkeiskopin *a*-akselin suuntaisesti. Siniset katkoviivat ovat molekyylienvälisiä vetysidoksia.

Ligandin monohydraatin kiderakenne saatiin mitattua yksittäiskiteestä, joka muodostui hydrotermisessä MOF-synteesissä EBL-017. Reaktiossa 32,7 mg (101 μmol) dbatH2:a ja 200 μl 1 M HCl-liuosta (200 μmol) liuotettiin 6 ml:aan ionivaihdettua vettä. Seokseen lisättiin 47,9 mg (206 μmol) zirkoniumkloridia (ZrCl_4), ja se siirrettiin 25 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 55 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea passiivisesti takaisin huoneenlämpöön (n. 9 tuntia). Saatu valkoinen kiteytymä suodatettiin ja pestiin vedellä (3×10 ml) ja metanolilla (3×10 ml).

Ligandin monohydraatti kiteytyi ulos reaktiosta kirkkaina sauvamaisina kiteinä. Se kiteytyy avaruusryhmässä *Pbcm*, sen asymmetrinen yksikkö koostuu puolikkaasta ligandimolekyylistä ja vesimolekyylistä, ja sen alkeiskoppi koostuu neljästä asymmetrisestä yksiköstä, toisin sanoen kahdesta ligandista ja neljästä vesimolekyylistä. Kiderakenteen alkeiskoppiparametrit on esitetty taulukossa 5, ja ligandista muodostuneita kiteitä ja rakenteen symmetrialla täydennetty asymmetrinen yksikkö kuvassa 29.

Taulukko 5. Mitattujen ligandikiteiden alkeiskoppiparametrit

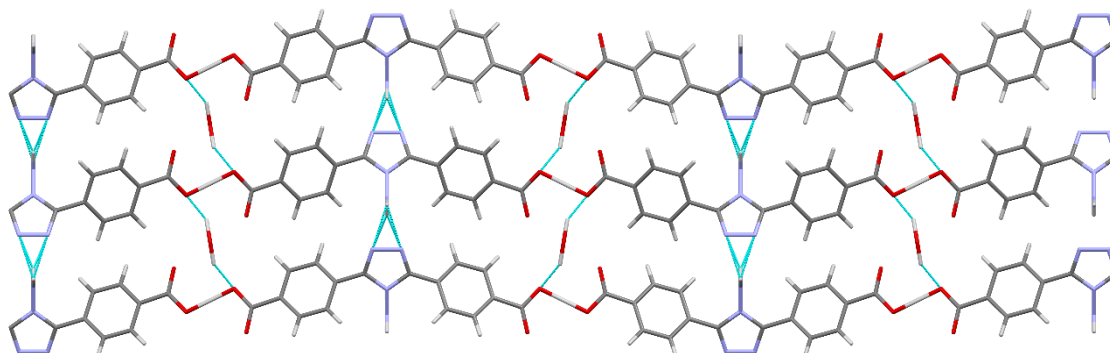
Alkeiskoppiparametri	dbatH2	dbatH2 * H ₂ O
Empiirinen kaava	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₄	C ₁₆ H ₁₃ N ₄ O ₅
Avaruusryhmä	<i>Pbc</i> ₂₁	<i>Pbcm</i>
a (Å)	3,6895(1)	3,7200(2)
b (Å)	11,2073(2)	11,2771(5)
c (Å)	33,1211(7)	34,2602(19)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	1369,54(5)	1437,24(13)



Kuva 29. Ylhäällä ligandin monohydraatin muodostama kide polaroidussa valossa mikroskoopilla kuvattuna. Alla kiderakenteen symmetrialla täydennetty asymmetrinen yksikkö.

Aiemmista ligandikiteistä poiketen ligandin monohydraatti ei muodosta pakkautuessaan vetysidoksia karboksyyliiryhmien välillä, vaan ne sitoutuvat toisiinsa varauksellisen jaetun protonin välityksellä. Kukin ligandi muodostaa näin kaksi sidosta kahden muun ligandimolekyylin kanssa. Vetysitoutumista havaitaan puhtaasti ligandin tavoin aminoryhmän sisältämien vetyjen sekä toisen ligandimolekyylin atsoryhmän tyyppien välillä. Lisäksi vetysitoutumista tapahtuu ligandin karboksyyliiryhmien hapen ja rakenteessa olevien

vesimolekyylien välillä. Ligandin monohydraatin pakkautuminen alkeiskopin a -akselin suunnassa on esitetty kuvassa 30.



Kuva 30. Ligandin monohydraatin pakkautuminen alkeiskopin a -akselin suuntaisesti. Siniset katkoviivat ovat molekyylienvälisiä vetysidoksia.

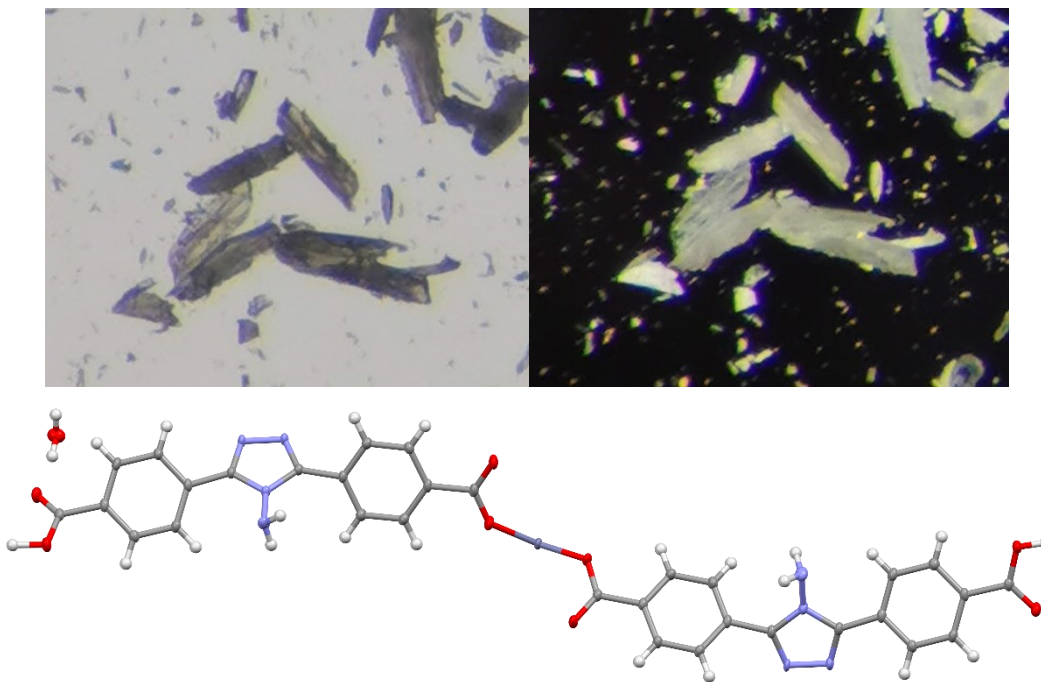
8.2 MOF -rakenteet

Erlaisia karakterisointikelpoisia MOF-rakenteita onnistuttiin valmistamaan yhteensä kolmea erilaista, joista kaksi olivat yhdessä ulottuvuudessa äärettömästi jatkuvia 1D-MOF:eja, ja yksi oli kahta eri ligandia sisältävä kolmessa ulottuvuudessa äärettömästi jatkuva ”mixed ligand” 3D-MOF.

Ensimmäisen 1D-MOF:in (**1**) kiderakenne saatiin mitattua yksittäiskiteestä, joka muodostui hydrotermisessä synteesissä EBL-096. Reaktiossa 50,3 mg (137 μmol) dbatNa₂:a liuotettiin 6 ml:aan ionivaihdettua vettä. 98,3 mg (330 μmol) sinkkinitraattiheksahydraattia ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) liuotettiin 5 ml:aan ionivaihdettua vettä, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin 25 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 64 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 10 °C/h. Saatua valkoinen sakka, joka sisälsi myös SCXRD-mittaukseen soveltuvia kiteitä, suodatettiin ja pestiin vedellä (3 \times 10 ml) ja metanolilla (3 \times 10 ml).

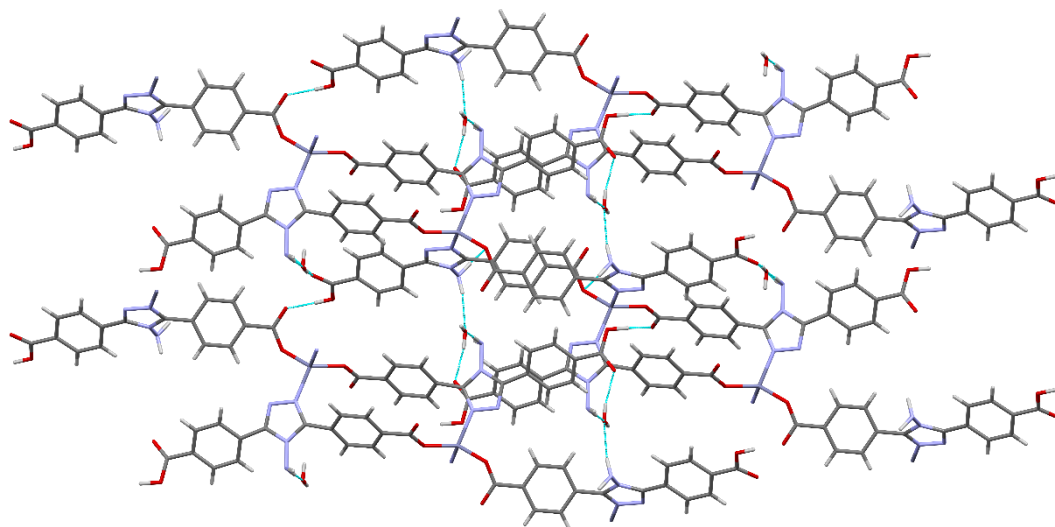
MOF **1** kiteytyi reaktiosta kirkkaina sauvamaisina kiteinä avaruusryhmässä $P-1$. Sen asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta ligandimolekyylistä, sinkkiatomista, ja

vesimolekyylistä, ja sen alkeiskoppi koostuu kahdesta asymmetrisestä yksiköstä. Kiderakenteen alkeiskoppiparametrit on esitetty kappaleen lopussa muiden MOF:ien alkeiskoppiparametrien kanssa taulukossa 6. MOF:ista **1** muodostuneita kiteitä ja rakenteen asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 31.



Kuva 31. Ylhäällä muodostuneita MOF:in **1** kiteitä polaroimattomassa (vasen) ja polaroidussa valossa (oikea) mikroskoopilla kuvattuna. Alla ratkaistun rakenteen asymmetrinen yksikkö.

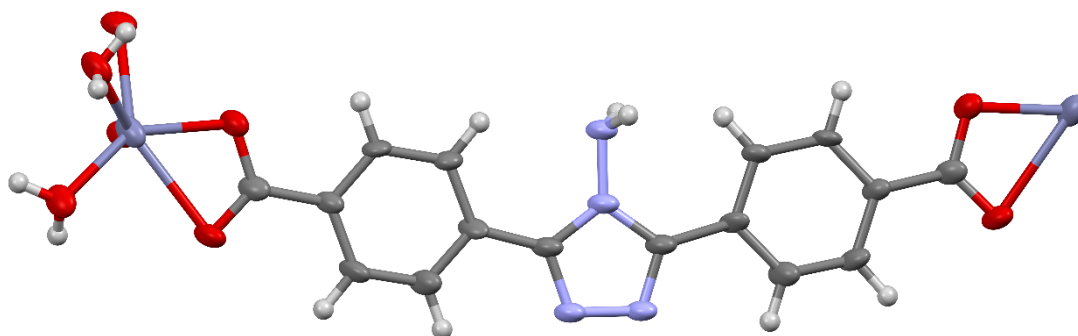
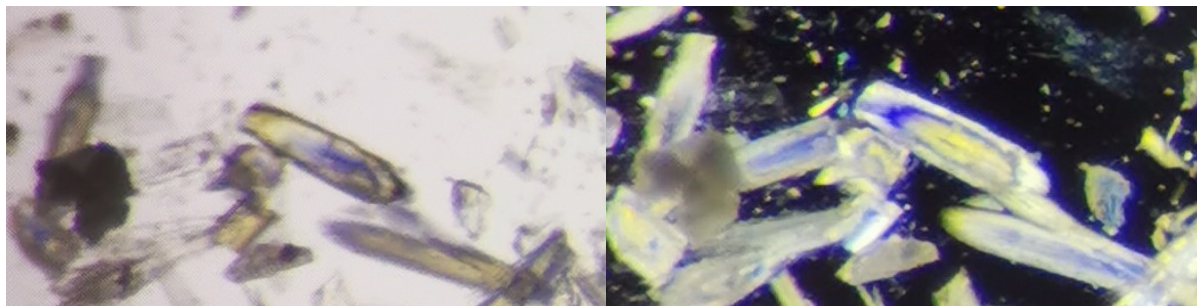
MOF:issa **1** olevat sinkkiatomit ovat koordinoituneet tetraedrisesti neljään eri ligandimolekyylisiin, että kukin sinkkiatomi on koordinoitunut kahteen karboksyyliiryhmän happeen ja kahteen triatsoliryhmän tyyppeen. MOF **1** muodostaa pakkautuessaan vetysidoksia karboksyyliiryhmien välillä siten, että kukin ligandi muodostaa kaksi vetysidosta kahden muun ligandimolekyylin kanssa. Lisäksi vetysitoutumista tapahtuu ligandin aminoryhmän sisältämän vedyn sekä toisen ligandimolekyylin karboksyyliiryhmän hapen välillä. Rakenteen sisältämät vesimolekyylit muodostavat tämän lisäksi neljä vetysidosta neljän eri ligandimolekyylin kanssa siten, että kaksi sidoksista muodostuu aminoryhmien sisältämien vetyjen ja kaksi karboksyyliiryhmien happien kanssa. MOF:in **1** pakkautuminen alkeiskopin *a*-akselin suunnassa on esitetty kuvassa 32.



Kuva 32. Kiteytyneen MOF:in **1** pakkautuminen allekoppin *a*-akselin suuntaisesti. Siniset katkoviivat ovat molekyylienvälisiä vetysidoksia.

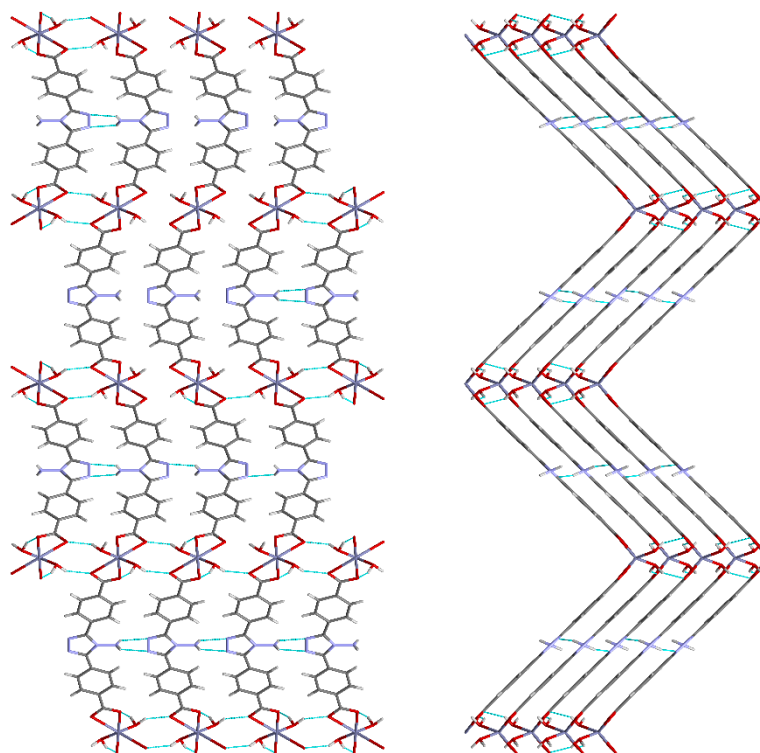
Toisen 1D-MOF:in (**2**) kiderakenne saatiin mitattua yksittäiskiteestä, joka muodostui hydrotermisessä synteesissä EBL-104. Reaktiossa 50,3 mg (137 μmol) dbatNa2:a liuotettiin 6 ml:aan ionivaihdettua vettä. 98,1 mg (330 μmol) sinkkinitraattiheksahydraattia ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) liuotettiin 4 ml:aan ionivaihdettua vettä, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin 22 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 64 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 10 °C/h. Saatu valkoinen sakka, joka sisälsi myös SCXRD-mittaukseen soveltuvia kiteitä, suodatettiin ja pestiin vedellä ($3 \times 10 \text{ ml}$) ja metanolilla ($3 \times 10 \text{ ml}$).

MOF **2** kiteytyi reaktiosta kirkkaina ohuina sauvamaisina kiteinä, jotka polaroidussa valossa näyttivät hieman sinisiltä. Yhdiste kiteytyy avaruusryhmässä $C222_1$, sen asymmetrinen yksikkö koostuu puolikkaasta ligandimolekyylisestä, sinkkiatomista, ja vesimolekyylisestä, ja sen allekoppin koostuu neljästä asymmetrisestä yksiköstä. Kiderakenteen allekoppiparametrit on esitetty kappaleen lopussa muiden MOF:ien allekoppiparametrien kanssa taulukossa 6. MOF:ista **2** muodostuneita kiteitä ja rakenteen symmetrialla täydennetty asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 33.



Kuva 33. Ylhäällä muodostuneita MOF:in **2** kiteitä polaroimattomassa (vasen) ja polaroidussa valossa (oikea) mikroskoopilla kuvattuna. Alla ratkaistun rakenteen asymmetrinen yksikkö symmetrialla täydennettynä.

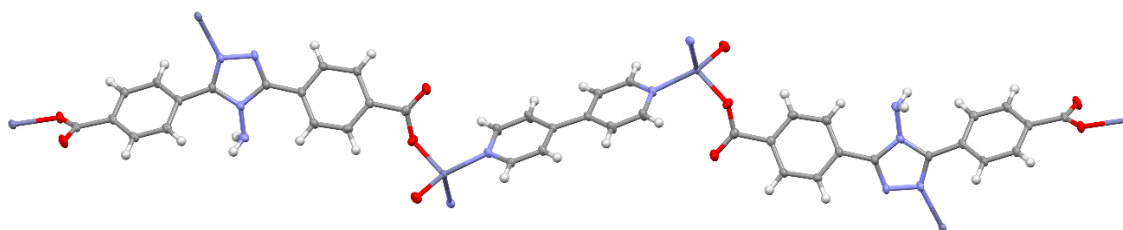
MOF:issa **2** olevat sinkkiatomit ovat koordinoituneet tetraedrisesti kahteen ligandimolekyylisiin ja kahteen vesimolekyylisiin. Rakenteessa kumpikin ligandin karboksyyliiryhmä on koordinoitunut sinkkiatomiin kaksihampaisesti. MOF **2** muodostaa pakkautuessaan vetysidoksia ligandien välillä siten, että ligandin aminoryhmän vedyt muodostavat vetysidoksen kahden muun ligandimolekyylin atsoryhmien typen kanssa. Rakenteen sisältämät vesimolekyylit muodostavat tämän lisäksi kaksi vetysidosta kahden eri ligandimolekyylin karboksyyliiryhmän hapen kanssa. MOF:in **2** pakkautuminen alkeiskopin *a*- ja *b*-akselien suunnassa on esitetty kuvassa 34.



Kuva 34. Kiteytyneen MOF:in **2** pakkautuminen alkeiskopin *a*-akselin (vasen) ja *b*-akselin (oikea) suuntaisesti. Siniset katkoviivat ovat molekyylienvälisiä vetysidoksia.

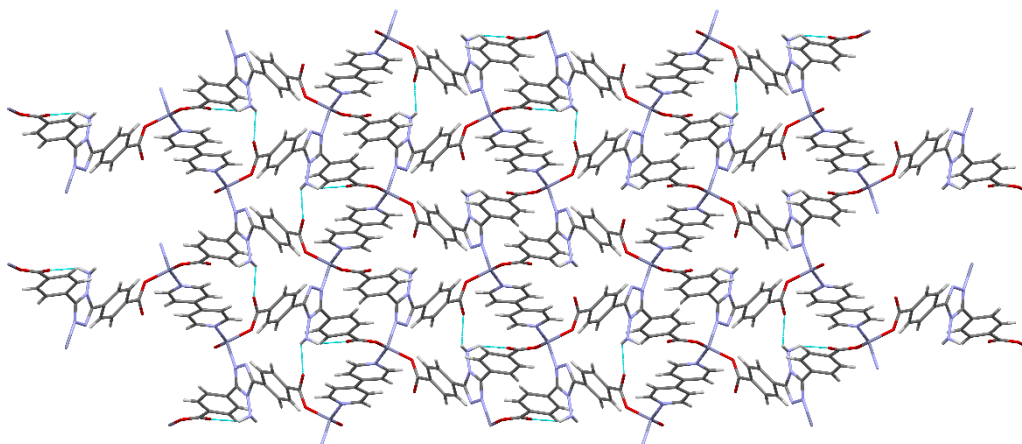
Kahta ligandia sisältävän 3D-MOF:in (**3**) kiderakenne saatiin mitattua yksittäiskiteestä, joita muodostui hydrotermisessä synteesissä EBL-119. Reaktiossa 25,0 mg (68 μmol) dbatNa₂:a ja 12,1 mg (77 μmol) 4,4'-bipyridiiniä liuotettiin 8 ml:aan ionivaihdettua vettä. 150 μl (75 μmol) 0,5 M Zn(NO₃)₂:n vesiliuosta laimennettiin 3 ml:lla ionivaihdettua vettä, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin 25 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 64 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 10 °C/h. Saatu keltainen yksittäiskiteistä koostuva tuote suodatettiin ja pestiin vedellä (3 \times 10 ml) ja metanolilla (3 \times 10 ml).

MOF **3** kiteytyi reaktiosta kellertävinä jyvänmuotoisina kiteinä. Yhdiste kiteytyy avaruusryhmässä *P*2₁/*c*, sen asymmetrinen yksikkö koostuu yhdestä ligandimolekyylistä, puolikkaasta 4,4'-bipyridiinimolekyylistä, ja sinkkiatomista, ja sen alkeiskoppi koostuu neljästä asymmetrisestä yksiköstä. Kiderakenteen alkeiskoppiparametrit on esitetty taulukossa 6. Muodostuneita kiteitä ja rakenteen symmetrialla täydennetty asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 35.



Kuva 35. Sinkkinitraatin, dbatNa_2 :n ja 4,4'-bipy:n välisestä hydrotermisestä reaktiosta (EBL-119) kellertävinä jyvänmuotoisina kiteinä kiteytynyt "mixed-ligand" 3D-MOF. Ylhäällä muodostuneita kiteitä polaroimattomassa (vasen) ja polaroidussa valossa (oikea) mikroskoopilla kuvattuna. Alla ratkaistun rakenteen symmetrialla täydennetty asymmetrinen yksikkö.

MOF:issa **3** olevat sinkkiatomit ovat koordinoituneet tetraedrisesti kolmeen ligandimolekyylisiin ja yhteen 4,4'-bipyridiinimolekyylisiin. Rakenteessa kumpikin ligandin karboksyyliiryhmä on koordinoitunut sinkkiatomiin yhdestä hapesta. Lisäksi jokainen ligandi on koordinoitunut yhteen sinkkiatomiin atsoryhmän tyyppistä. 4,4'-bipyridiinit ovat kaikki koordinoituneet sinkkiatomeihin kummastakin molekyylin päissä olevista tyypistä. MOF **3** muodostaa pakkautuessaan vetysidoksia ligandien välillä siten, että ligandin aminoryhmän vedyt muodostavat vetysidoksen kahden muun ligandimolekyylin karboksyyliiryhmien koordinoitumattomien happien kanssa. MOF:in **3** pakkautuminen alkeiskopin *a*-akselin suunnassa on esitetty kuvassa 36.



Kuva 36. Kiteytyneen MOF:in **3** pakkautuminen alkeiskopin a -akselin suuntaisesti. Siniset katkoviivat ovat molekyylienvälisiä vetysidoksia.

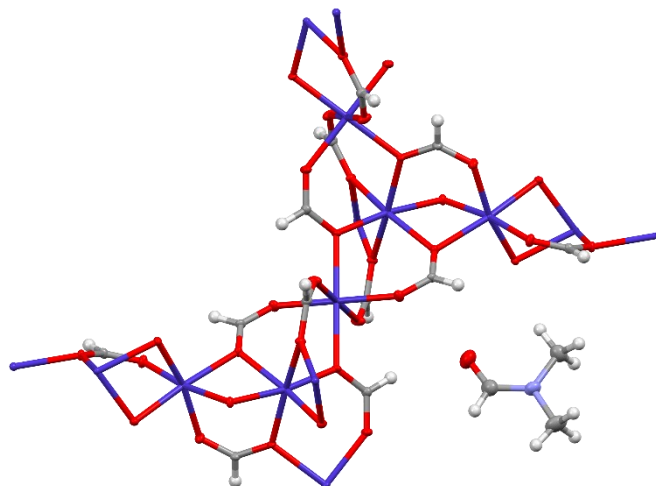
Taulukko 6. Karakterisoitujen MOF-kiteiden alkeiskoppiparametrit

Alkeiskoppiparametri	1 (1D-MOF)	2 (1D-MOF)	3 (3D-MOF)
Empiirinen kaava	$C_{32}H_{24}N_8O_9Zn$	$C_{16}H_{14}N_4O_6Zn$	$C_{21}H_{14}N_5O_4Zn$
Avaruusryhmä	$P-1$	$C222_1$	$P2_1/c$
a (Å)	8,0193(3)	4,9420(2)	7,7409(3)
b (Å)	11,3264(4)	11,7348(3)	21,8917(7)
c (Å)	16,3878(6)	25,989(1)	10,5857(3)
α (°)	78,128(3)	90	90
β (°)	81,696(3)	90	92,350(3)
γ (°)	84,018(3)	90	90
V (Å ³)	1437,12(9)	1507,19(9)	1792,36(10)

8.3 Muut karakterisoidut kiderakenteet

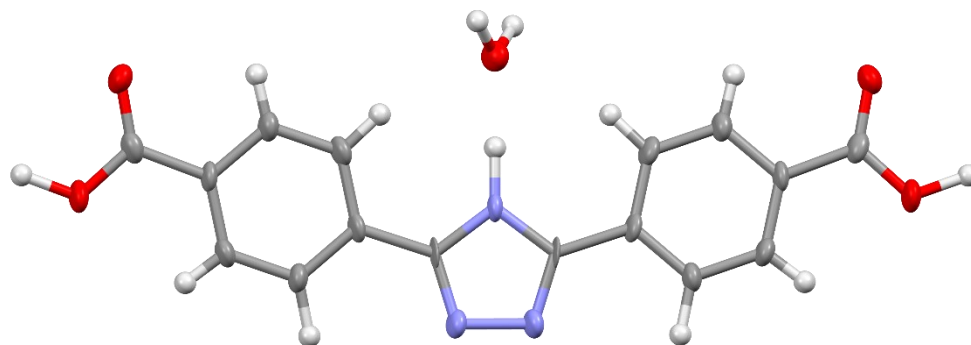
Ligandinkiteiden ja MOF-kiteiden lisäksi synteeseissä muodostui myös sivutuotteita, joista kolme muodosti SCXRD-mittaukseen sopivia kiteitä. Karakterisoitujen kiteiden alkeiskoppiparametrit on esitetty kappaleen lopussa taulukossa 7. Ensimmäinen kiteytynyt sivutuote (**S1**) oli kirjallisuudessakin raportoitu kobolttiformiaatin DMF-solvaatti,⁹⁶ joka kiteytyi avaruusryhmässä $P2_1/n$, ja jonka kiderakennetta on esitetty kuvassa 37. Tuote kiteytyi pieninä vaaleanpunaisina vesiliukoisina kiteinä solvotermisestä MOF-synteesistä EBL-136. Reaktiossa 22,0 mg (68 μ mol) dbatH2:a ja 150 μ l (2,0 mmol) trifluorietikkahappoa (CF_3COOH) liuotettiin 8 ml:aan DMF:ää. 150 μ l (75 μ mol) 0,5 M kobolttinitraatin ($Co(NO_3)_2$) vesiliuosta laimennettiin 3 ml:lla DMF:ää, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin 25

ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 64 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 10 °C/h. Muodostuneita vaaleanpunaisia kiteitä otettiin talteen reaktioseoksesta ennen kuin saatu vaaleanpunainen kiteytymä suodatettiin ja pestiin vedellä (3 × 10 ml) ja metanolilla (3 × 10 ml). Vaaleanpunaiset kiteet liukenivat pesuvaiheessa veteen.



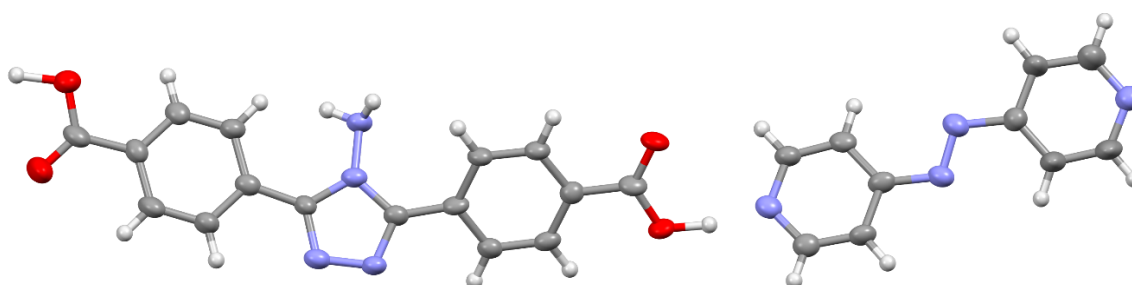
Kuva 37. DMF:ssä suoritetusta $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:n ja dbatH₂:n välisestä solvotermisestä reaktiosta (EBL-136) pieninä vaaleanpunaisina kiteinä kiteytyneen kobolttiformiaatin DMF-solvaatin (S1) kiderakennetta. Rakenne on aiemmin julkaistu, ja löytyy CSD:stä koodilla YANBAR01.⁹⁶

Toinen kiteytynyt sivutuote (S2) oli aminoryhmän menettänyt dbatH₂-ligandi, joka kiteytyi avaruusryhmässä $C2/c$, ja jonka symmetrialla täydennetty asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 38. Tuote kiteytyi pieninä kirkkaina kiteinä hydrotermisestä MOF-synteesistä EBL-139. Reaktiossa 24,8 mg (67 μmol) dbatNa₂:a liuotettiin 8 ml:aan ionivaihdettua vettä. 56,7 mg (151 μmol) alumiininitraattinonahydraattia ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) liuotettiin 3 ml:aan ionivaihdettua vettä, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin 22 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 150 °C lämpötilassa 64 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 10 °C/h. Saatu valkoinen kiteytymä suodatettiin ja pestiin vedellä (3 × 10 ml) ja metanolilla (3 × 10 ml).



Kuva 38. Asymmetrinen yksikkö rakenteesta **S2**, jossa dbatH2-ligandi on menettänyt aminoryhmän alumiini(III)nitraatin ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ja dbatNa_2 :n välisen hydrotermisen reaktion (EBL-139) yhteydessä. Rakennetta ei löydy CSD-tietokannasta.

Kolmas kiteytynyt sivutuote (**S3**) oli dbatH2-ligandin ja 4,4'-atsopyridiinin muodostama kerakiderakenne, joka kiteytyi avaruusryhmässä *Pbca*, ja jonka asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 39. Tuote kiteytyi punaisina sauvamaisina kiteinä hydrotermisestä MOF-synteesistä EBL-196. Reaktiossa 11,0 mg (30 μmol) dbatNa_2 :a ja 5,5 mg (30 μmol) 4,4'-atsopyridiiniä liuotettiin 7 ml:aan ionivaihdettua vettä. 150 μl (75 μmol) 0,5 M kobolttinitraatin ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) vesiliuosta laimennettiin 3 ml:lla ionivaihdettua vettä, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin 25 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 64 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 10 °C/h. Muodostuneita punaisia kiteitä otettiin talteen reaktioseoksesta ennen kuin saatu oranssinpunainen kiteytymä suodatettiin ja pestiin vedellä (3×10 ml) ja metanolilla (3×10 ml).



Kuva 39. dbatH2 -ligandin ja 4,4'-atsopyridiinin muodostaman kerakiderakenteen **S3** asymmetrinen yksikkö. Rakennetta ei löydy CSD-tietokannasta.

Taulukko 7. Karakterisoitujen sivutuotteiden kiderakenteiden alkeiskoppiparametrit

Alkeiskoppiparametri	S1	S2	S3
Empiirinen kaava	$C_{12}H_{17,3}Co_4N_{1,3}O_{17,3}$	$C_{16}H_{13}N_3O_5$	$C_{26}H_{20}N_8O_4$
Avaruusryhmä	$P2_1/n$	$C2/c$	$Pbca$
a (Å)	11,3757(2)	5,1264(13)	7,1979(10)
b (Å)	9,9355(2)	13,279(3)	11,0119(8)
c (Å)	14,4765(2)	20,784(3)	56,180(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	91,239(1)	90,573(16)	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	1635,80(5)	1414,7(5)	4453,0(9)

8.4 Jauhenäytteiden analyysit

Yksittäiskiteiden lisäksi lähes kaikista synteeseistä saatiin tuotteeksi hienojakoisia jauheita, joita ei pystytty karakterisoimaan varmasti ilman yksikidedataa, josta PXRD-kuviot olisi mahdollista simuloida. Tässä kappaleessa on esitelty neljä toistaiseksi tuntematonta jauhemaista tuotetta, jotka PXRD-mittausten perusteella ovat potentiaalisesti muodostuneet yhdestä faasista, ja jotka ovat kirjallisuuden perusteella suurella todennäköisyydellä MOF-rakenteita.

Ensimmäinen tarkemmin tutkittava jauhemainen tuote (**J1**) valmistettiin hydrotermisellä synteesillä EBL-050. Reaktiossa 53,8 mg (146 μ mol) dbatNa2:a liuotettiin 7 ml:aan ionivaihdettua vettä. 300 μ l (150 μ mol) 0,5 M $Co(NO_3)_2$:n vesiliuosta laimennettiin 3 ml:lla ionivaihdettua vettä, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin 20 ml:n lasiastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 72 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 5 °C/h. Reaktion aikana astian korkki oli sulanut, ja koko reaktioliuos oli kuivunut korkean lämpötilan vaikutuksesta. Saatu vaaleanpunainen kiteytymä pestiin vedellä (3 \times 10 ml) ja metanolilla (3 \times 10 ml).

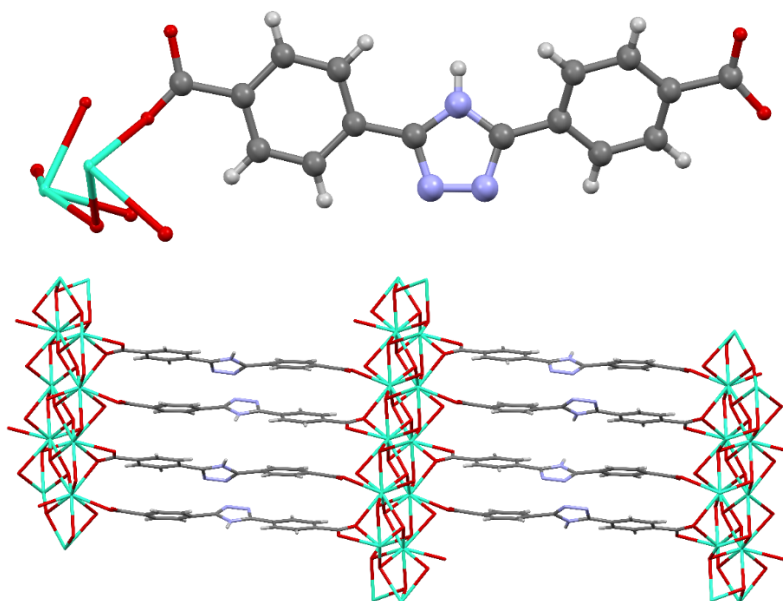
Toinen jauhemainen tuote (**J2**) valmistettiin hydrotermisellä synteesillä EBL-077. Reaktiossa 47,9 mg (148 μ mol) dbatH2:a ja 35 μ l (251 μ mol) trietyyliamiinia (**TEA**) liuotettiin 7 ml:aan ionivaihdettua vettä. 1,2 ml (600 μ mol) 0,5 M kupari(II)nitraatin (**$Cu(NO_3)_2$**) vesiliuosta laimennettiin 1,8 ml:lla ionivaihdettua vettä, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin

22 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 58 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 10 °C/h. Saatu vaaleansininen sakka suodatettiin ja pestiin vedellä (3 × 10 ml) ja metanolilla (3 × 10 ml).

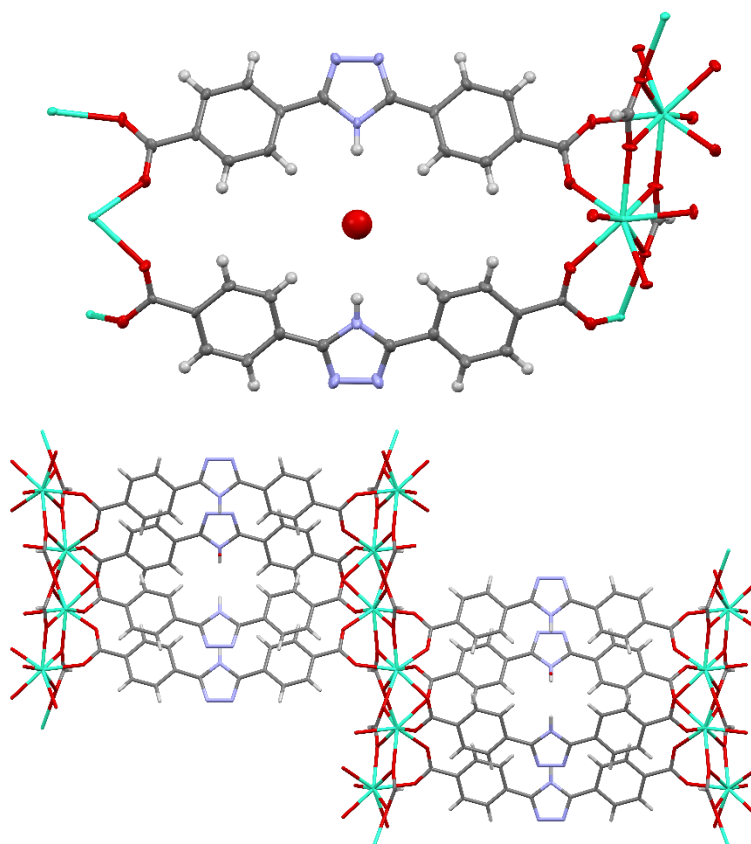
Kolmas jauhemainen tuote (**J3**) valmistettiin hydrotermisellä synteesillä EBL-113. Reaktiossa 49,9 mg (136 µmol) dbatNa₂:a liuotettiin 7 ml:aan ionivaihdettua vettä. 101,8 mg (247 µmol) dysprosium(III)asetaatitetrahydraattia ((CH₃CO₂)₃Dy * 4 H₂O) liuotettiin 4 ml:aan ionivaihdettua vettä, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin 25 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 64 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 10 °C/h. Saatu valkoinen sakka suodatettiin ja pestiin vedellä (3 × 10 ml) ja metanolilla (3 × 10 ml).

Neljäs jauhemainen tuote (**J4**) valmistettiin hydrotermisellä synteesillä EBL-117. Reaktiossa 25,0 mg (68 µmol) dbatNa₂:a ja 8,5 mg (76 µmol) 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaania (**DABCO**) liuotettiin 8 ml:aan ionivaihdettua vettä. 150 µl (75 µmol) 0,5 M Zn(NO₃)₂:n vesiliuosta laimennettiin 3 ml:lla ionivaihdettua vettä, ja liuos lisättiin ligandiliuokseen. Seos siirrettiin 22 ml:n autoklaavin teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Seoksen annettiin reagoida ilman sekoitusta 120 °C lämpötilassa 64 tunnin ajan, minkä jälkeen lämpötilan annettiin laskea takaisin huoneenlämpöön nopeudella 10 °C/h. Saatu kellertävän valkoinen sakka suodatettiin ja pestiin vedellä (3 × 10 ml) ja metanolilla (3 × 10 ml).

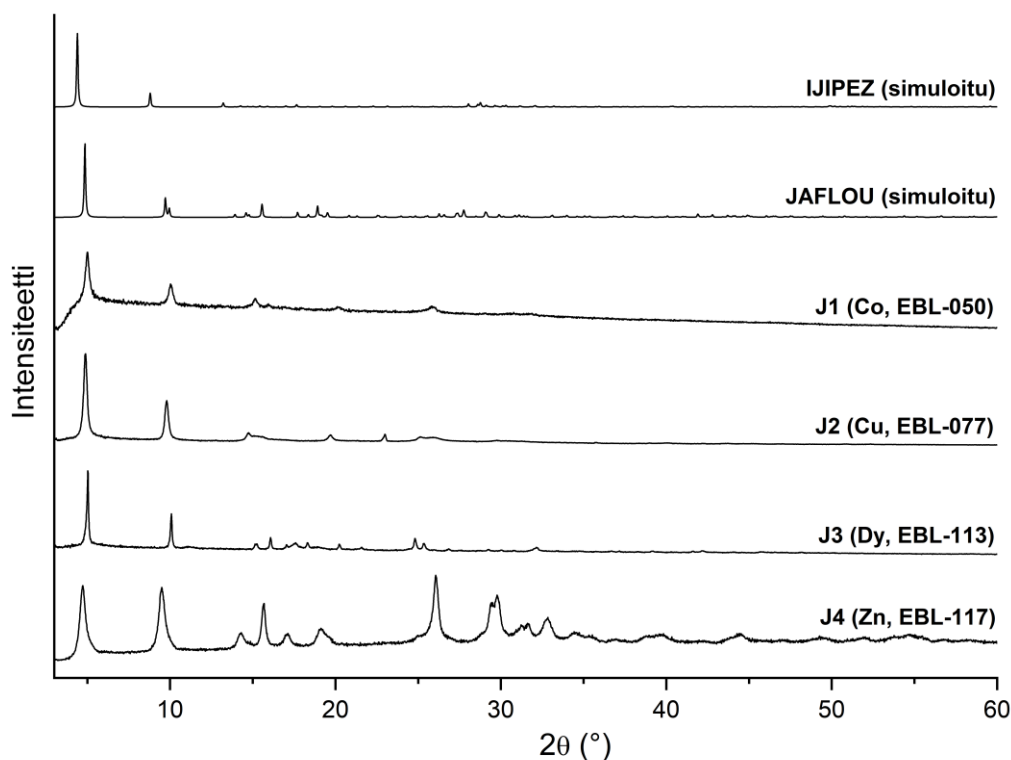
Valmistetuille jauhemaisille tuotteille suoritettiin PXRD-mittaukset, joiden tuloksia voitiin verrata aiemmin julkaistujen MOF-rakenteiden simuloituihin PXRD-kuvioihin. Kirjallisuudesta löytyi kaksi MOF-rakennetta (CSD: IJIPEZ⁹⁷ ja JAFLOU⁹⁸), joiden valmistukseen oli käytetty vastaavanlaista ligandia, jossa ei ollut sitoutuneena aminoryhmää. Näiden rakenteiden simuloitujen PXRD-kuvioita vastaavat hyvin valmistettujen jauhemaisien tuotteiden kuvioita, ja varsinkin karakteristiset piikit noin 5 ja 10 ° 2θ-arvoilla vaikuttavat lupaavilta. Kirjallisuudesta löytyneiden MOF:ien rakenteet on esitetty kuvissa 40 ja 41. Simuloitujen ja mitattujen PXRD-kuvioita on esitetty kuvassa 42.



Kuva 40. Kirjallisuudesta löytynyt metalliorgaaninen verkkorakenne (CSD: IJPEZ⁹⁷), jossa keskusmetallina on terbium. Ylhäällä rakenteen asymmetrinen yksikkö, alhaalla kiteen pakkautuminen alkeiskopin *b*-akselin suuntaisesti.



Kuva 41. Kirjallisuudesta löytynyt metalliorgaaninen verkkorakenne (CSD: JAFLOU⁹⁸), jossa keskusmetallina on terbium. Ylhäällä rakenteen asymmetrinen yksikkö symmetrialla täydennettynä, alhaalla kiteen pakkautuminen alkeiskopin *a*-akselin suuntaisesti.

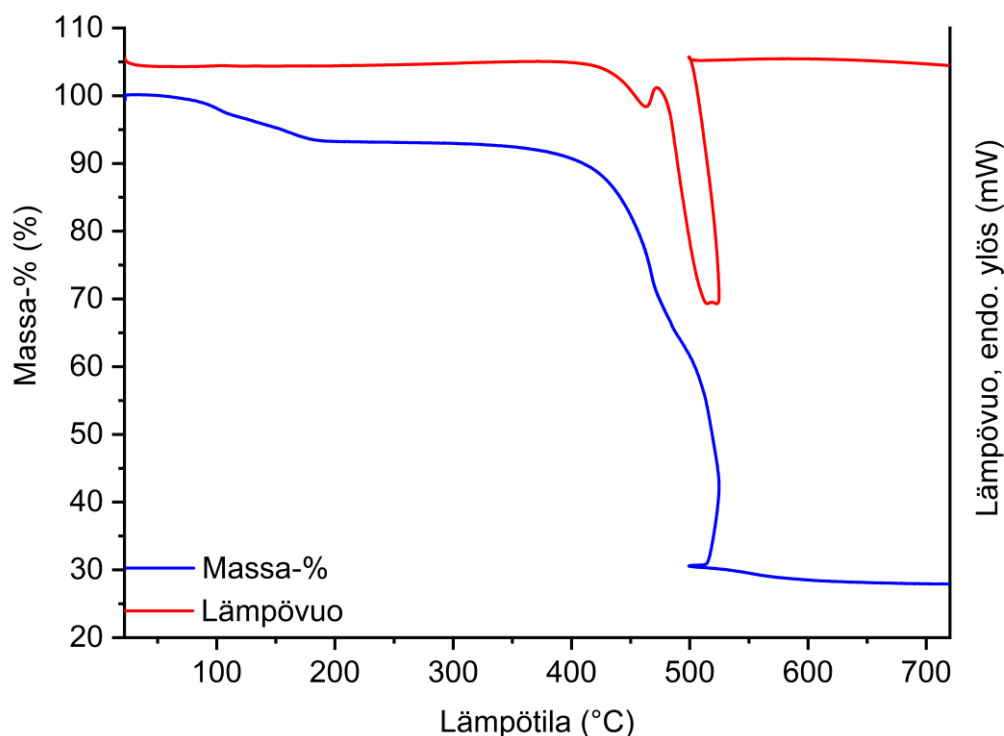


Kuva 42. Neljästä valmistetusta jauhemaisesta tuotteesta (**J1** – **J4**) mitatut ja kirjallisuudessa julkaistuista yksikiderakenteista^{97,98} simuloitut PXRД-kuvaajat.

9 Termogravimetriset analyysit

Termogravimetrisiä mittauksia tehtiin mekaanisesti erotelluille 1D-MOF:eille (**1** ja **2**), 3D-MOF-kiteille (**3**), ja kappaleessa 8.4 esitellyille neljälle toistaiseksi tuntemattomalle jauheelle (**J1** – **J4**). Tuotteille tehtiin ensin termisen hajoamisen mittaus ilmassa, jolla selvitettiin, kuinka paljon tuotteista poistuu liuottimia lämmitettäessä, ja kuinka korkea lämpötila tuotteet kestävät. Tämän jälkeen tuotteista tehtiin näytteet, jotka aktivoitiin lämmittämällä näytettä typpiatmosfäärissä, minkä jälkeen aktivoituille tuotteille suoritettiin CO₂-adsorptiomittaus. Kaikissa mittauksissa virtauskaasun nopeutena käytettiin 40 ml/min, ja upokkaana platinaupokasta. Mittauksia varten näytteet jauhettiin aluksi tasaiseksi hienojakoiseksi jauheeksi. Näytemäärät olivat termisen hajoamisen mittauksissa 3,851–6,811 mg ja aktivointien jälkeisissä CO₂-adsorptiomittauksissa 1,279–7,498 mg. Mittausten aikana laite mittasi yhtäaikaaisesti lämmityksen aikana tapahtuvat lämpövuon ja massan muutokset.

Termisen hajoamisen mittaus suoritettiin ilma-atmosfäärissä lämpötilavälillä 22–700 °C. Mittauksen aluksi näytettä pidettiin yhden minuutin ajan 22 °C lämpötilassa, minkä jälkeen näytettä lämmitettiin tasaisesti lämmitysnopeudella 10 °C/min 700 °C:seen asti. Kuvassa 43 on esimerkki termisen hajoamisen mittauksesta, joka on suoritettu dysprosiumia sisältävälle jauheelle **J3**.



Kuva 43. Termisen hajoamisen mittauksen kuvaaja lämpötilan suhteen. Näytteenä mittauksessa toimi dysprosiumia sisältävä jauhe **J3**.

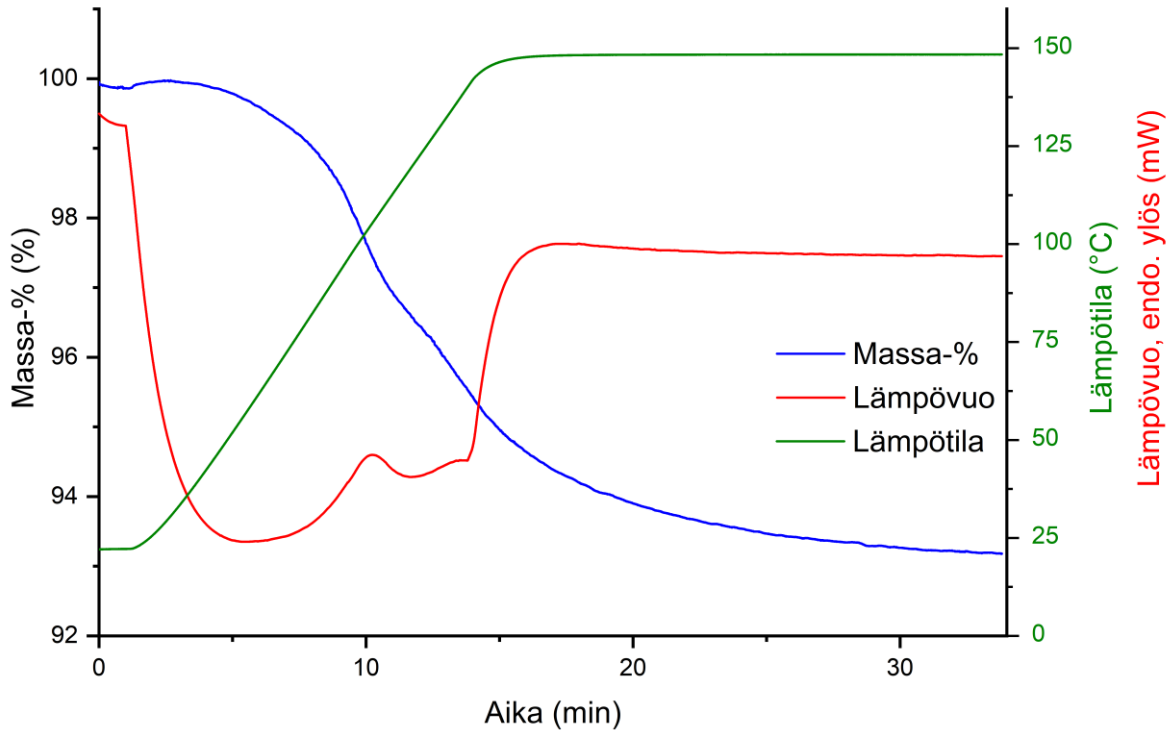
Vastaavanlaiset termisen hajoamisen mittaukset suoritettiin kaikille seitsemälle kappaleen alussa mainitulle näytteelle. Mittausten tulokset on esitetty taulukossa 8. Tuloksista havaitaan, että karakterisoiduista MOF:eista ainoastaan tuote **2** vapautti rakenteestaan liuotinta (1,88 m-%) lämmitettäessä, kun taas jauhemaisista tuotteista jokainen vapautti liuotinta lämmitettäessä (1,62–6,85 m-%). Kaikki mitatut tuotteet ovat termisesti varsin kestäviä alhaisimman termisen hajoamisen ekstrapoloidun alkulämpötilan ollessa 285 °C kuparipitoisella jauhemaisella yhdisteellä **J2**. Korkein termisen hajoamisen ekstrapoloitu alkulämpötila (442 °C) mitattiin karakterisoidulta kahden ligandin 3D-MOF:ilta **3**. Kaikilla yhdisteillä lopullinen jäännösmassa oli varsin suuri (12,71–45,50 m-%), mikä viittaa siihen, että tuotteen hajoamisen jälkeen näytepidikkeeseen jää jäljelle epäorgaanista materiaalia, kuten metallien oksideja.

Taulukko 8. Termisen hajoamisen mittausten tulokset

Yhdiste	Massahäviöt <i>m</i> -%; (<i>T</i> -alue) (%); (°C)	Jäännösmassa <i>m</i> -%; (<i>T</i>) (%); (°C)	<i>T_d</i> (°C)
1 (1D-MOF)	88,05; (286 - 530)	12,71; (530)	412
2 (1D-MOF)	1,88; (100 - 197) 77,56; (303 - 508)	20,96; (508)	355
3 (3D-MOF)	81,91; (365 - 520)	17,56; (520)	442
J1 (Co)	3,28; (25 - 207) 67,42; (207 - 409) 1,02; (409 - 644)	28,31; (644)	331
J2 (Cu)	3,74; (42 - 192) 50,72; (192 - 345)	45,50; (345)	285
J3 (Dy)	6,85; (22 - 224) 63,05; (224 - 526) 2,21; (526 - 718)	27,92; (718)	395
J4 (Zn)	1,62; (22 - 200) 65,37; (200 - 510)	32,95; (510)	297

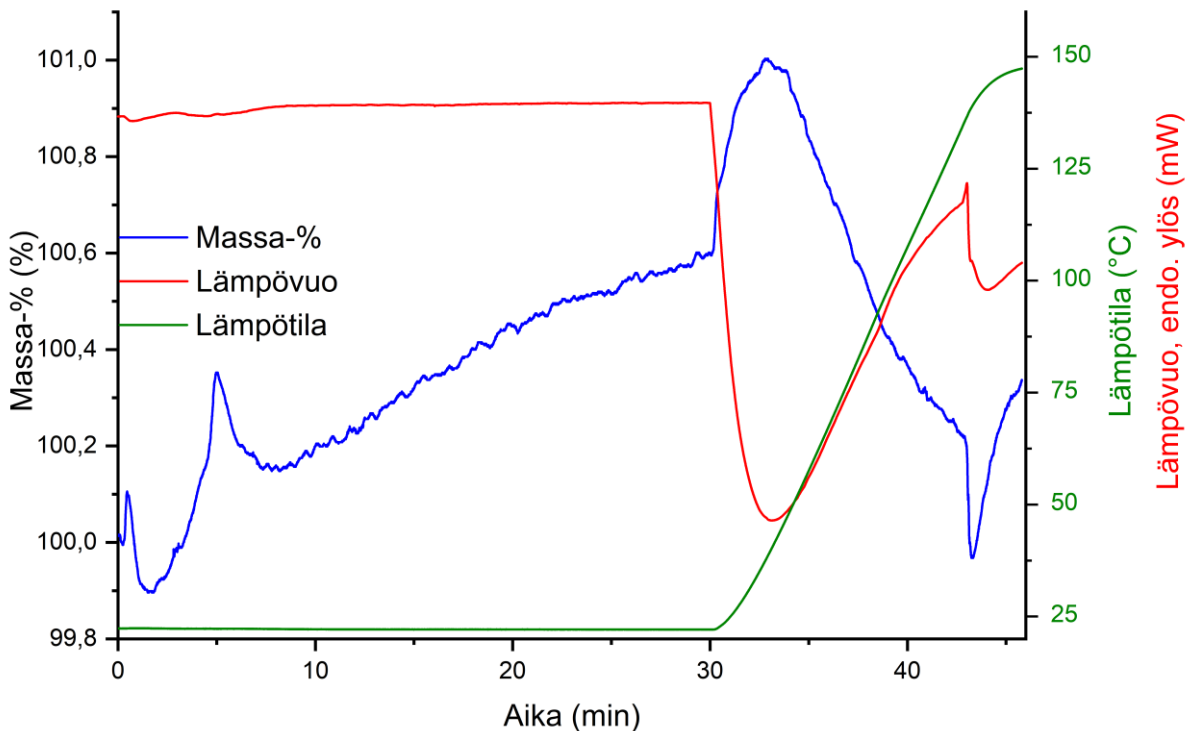
T_d = termisen hajoamisen ekstrapoloitu alkulämpötila

Näytteiden aktivointi suoritettiin lämmittämällä näytettä typpi-atmosfäärissä 150 °C lämpötilaan, ja pitämällä lämpötilaa yllä, kunnes tuotteesta oli poistunut termisen hajoamisen mittauksesta selvinnyt määrä liuotinta (10–20 min). Aktivoinnin aluksi näytettä pidettiin yhden minuutin ajan 22 °C lämpötilassa, minkä jälkeen näytettä lämmitettiin tasaisesti lämmitysnopeudella 10 °C/min 150 °C:seen asti. Näytettä pidettiin 150 °C lämpötilassa näytteestä riippuen 10–20 minuuttia, minkä jälkeen sen annettiin jäähtyä takaisin huoneenlämpöön CO₂-adsorptiomittaukseen (100 % CO₂) varten. Kuvassa 44 on esimerkki näytteen aktivoimisesta, joka on suoritettu dysprosiumia sisältävälle jauheelle **J3**.



Kuva 44. Näytteen aktivoimisen kuvaaja ajan suhteen. Näytteen aktivointiesimerkkinä toimi dysprosiumia sisältävä jauhe **J3**.

Aktivoinnin jälkeen näyte jätettiin suoraan mittauslaitteistoon CO₂-adsorptiomittauksia varten. Mittauksen tarkoituksena oli tutkia tuotteiden CO₂-adsorptiota ja -desorptiota lämpötilavälillä 22–150 °C CO₂-atmosfäärissä. Mittauksen aluksi näytettä pidettiin kolmen minuutin ajan 22 °C lämpötilassa typpi-atmosfäärissä, minkä jälkeen atmosfääri vaihdettiin CO₂-atmosfääriin, ja näytettä lämmitettiin tasaisesti lämmitysnopeudella 10 °C/min 150 °C:seen asti. Mittauksen lopuksi atmosfääri muutettiin takaisin typpi-atmosfääriin, jossa näytettä pidettiin vielä kahden minuutin ajan 150 °C lämpötilassa. Poikkeuksena muista mittauksista dysprosiumia sisältävää jauhetta pidettiin aluksi 30 minuuttia CO₂-atmosfäärissä 22 °C:ssa, koska kyseisen näytteen havaittiin adsorboivan CO₂:a jo heti mittauksen alussa. Kuvassa 45 on esimerkki CO₂-adsorptio mittauksesta, joka on suoritettu dysprosiumia sisältävälle jauheelle **J3**.



Kuva 45. CO₂-adsorptiomittauksen kuvaaja ajan suhteen. Näytteenä esimerkkitutkimuksessa toimi dysprosiumia sisältävä jauhe **J3**. Mittauksen alussa ja lopussa näkyvät äkilliset massan pudotukset johtuvat virtauskaasun vaihdosta mittauksen aikana.

Aktivointi ja CO₂-adsorptiomittaus suoritettiin kaikille kappaleen alussa mainitulle seitsemälle tuotteelle (**1–3** ja **J1–J4**), ja mittauksista saadut adsorptiokapasiteetit on esitetty taulukossa 9. Karakterisoiduista MOF:eista 1D-MOF:it **1** ja **2** adsorboivat CO₂:a noin 0,2 mmol/g ja 3D-MOF **3** noin 0,1 mmol/g. Heikkojen adsorptiokapasiteettien lisäksi yksikään karakterisoiduista rakenteista ei myöskään desorboinut CO₂:a 150 °C:seen lämmitettäessä. Jauhemaisista tuotteista kobolttia (**J1**) ja dysprosiumia (**J3**) sisältävät tuotteet adsorboivat noin 0,21 (**J1**) ja 0,25 (**J3**) mmol/g, ja näillä tuotteilla havaittiin myös jonkin verran desorptiota ennen 150 °C lämpötilaa. Tuotteella **J1** adsorboidusta CO₂:sta desorboitui noin 0,07 mmol/g, ja tuotteella **J3** noin 0,18 mmol/g. Kuparia sisältävä **J2** adsorboi vain noin 0,11 mmol/g, eikä tällä tuotteella havaittu myöskään desorptiota ennen 150 °C lämpötilaa. Suurin adsorptiokapasiteetti saatiin mitattua tuotteella **J4**, jolla se oli noin 0,99 mmol/g. Tuote ei kuitenkaan desorboinut CO₂:a lainkaan lämmitettäessä se 150 °C:een. Lisäksi tuotteen **J4** näytemäärä oli vähäisestä saannosta johtuen todella pieni (1,279 mg), mikä saattaa aiheuttaa epävarmuutta saatuihin mittaustuloksiin. Potentiaalisimmat mittaustulokset saatiin tuotteilla **J3** ja **J4**, mutta kumpikin näistä tarvitsisi vielä tulevaisuudessa uusia mittauksia. Tuotteella **J3** tulisi mitata adsorptiota

siten, että mittauksessa olisi isoterminen vaihe hieman alle 38 °C:ssa, jossa sen adsorptio tapahtui nopeimmin. Tuotteella **J4** tulisi pystyä tekemään mittaus, jossa näytämäärä olisi suurempi, ja jossa lämmitystä jatkettaisiin, kunnes desorptio tapahtuu.

Taulukko 9. CO₂-adsorptiomittauksista saadut tulokset

Yhdiste	Massan muutos <i>m</i> -%; (<i>T</i> -alue) (%); (°C)
1 (1D-MOF)	0,98; (22 - 134)
2 (1D-MOF)	1,07; (22 - 43)
3 (3D-MOF)	0,45; (32 - 134)
J1 (Co)	0,94; (22 - 48) -0,30; (48 - 135)
J2 (Cu)	0,47; (22 - 42)
J3 (Dy)	1,10; (22 - 38) -0,78; (38 - 135)
J4 (Zn)	4,35; (22 - 127)

10 Yhteenveto

Tutkimuksen aikana suoritettiin yhteensä 21 ligandisynteesiä ja 169 MOF-synteesiä. Ligandisynteesistä ei saatu karakterisoitavia kiteitä, mutta lähes jokaisesta MOF-synteesistä, jossa muodostui kiinteää ainetta, pystyttiin mittaamaan dbatH₂ -ligandista tai sen monohydraatista muodostuneita yksittäiskiteitä. Ligandin natriumsuolasta ei tutkimuksen puitteissa onnistuttu saamaan mitattavia yksittäiskiteitä.

MOF-rakenteita pystyttiin karakterisoimaan tutkimuksen aikana yhteensä kolme: kaksi erilaista 1D-MOF:ia (**1** ja **2**), ja yksi kahden ligandin 3D-MOF (**3**). Kaikki karakterisointikelpoiset MOF-rakenteet sisälsivät sinkin metallinoodina. Karakterisoitujen MOF:ien lisäksi tutkimuksen aikana onnistuttiin valmistamaan neljää jauhemaista tuotetta (**J1** – **J4**), jotka vaikuttivat PXRD-mittausten perusteella sisältävän lähes puhtaasti yhtä faasia. Jauhemaisten tuotteiden mittausdatan vertailu aiemmin julkaistuista rakenteista simuloituihin PXRD-kuvioihin antoi vahvan uskon siihen, että myös hienojakoisemmat tuotteet ovat MOF:eja.

Lisäksi tuotteiden reaktioissa saamat värit kertovat siitä, että valmistetuissa jauheissa on mukana reaktioissa käytettyä metallia.

Termogravimetriset mittaukset osoittivat, että kaikki valmistetut tuotteet olisivat termisesti riittävän kestäviä ainakin DAC-olosuhteissa tapahtuvaan CO₂:n talteenottoon. Valitettavasti mikään tuotteista ei kuitenkaan vaikuta adsorptiomittausten perusteella lupaavalta CO₂-adsorbentilta, sillä ainoa tuote (**J4**), jolla päästiin lähelle toivottua vähintään 1 mmol/g adsorptiota, ei desorboinut sitoutunutta CO₂:a lainkaan ennen 150 °C lämpötilaa.

Lopuksi, vaikka valmistetut tuotteet eivät välttämättä sovellukaan hiilidioksidin talteenottoon, voi niillä olla muita mielenkiintoisia ominaisuuksia. Tutkimuksessa käytettyä dbatH₂-ligandia on esimerkiksi marraskuussa 2021 julkaistussa artikkelissa tutkittu sen fluoresenssiominaisuuksien vuoksi.⁹⁹ Myös tässä tutkimuksessa havaittiin, että ainakin valmistettu 3D-MOF **3** fluoresoi, kun sitä virittää UV-valolla, jonka aallonpituus on 366 nm. Fluoresoiva tuote on nähtävissä kuvassa 46. Tutkimusajan rajallisuudesta ja käytettävissä olleista mittauslaitteista johtuen ei tätä kuitenkaan pystytty vielä sen tarkemmin tutkimaan.



Kuva 46. Tuotteen **3** kiteiden fluoresenssia viritettäessä niitä 366 nm:n UV-valolla.

Lähteet

1. IPCC (toim.), *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change: Working Group III contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2022.
2. IPCC (toim.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
3. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html> (28.6.2022).
4. Climate Change: Global Sea Level, <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-sea-level> (27.6.2022).
5. IPCC (toim.), Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, 2022.
6. Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H.; Loos, M. and Meyer, L., *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005.
7. Patel, H. A.; Byun, J. and Yavuz, C. T., Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 1303–1317.
8. Sanz-Pérez, E. S.; Murdock, C. R.; Didas, S. A. and Jones, C. W., Direct Capture of CO₂ from Ambient Air, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 11840–11876.
9. Choi, S.; Drese, J. H. and Jones, C. W., Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources, *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 796–854.
10. International Zeolite Association, Database of Zeolite Structures, https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php (28.6.2022).
11. Karka, S.; Kodukula, S.; Nandury, S. V and Pal, U., Polyethylenimine-Modified Zeolite 13X for CO₂ Capture: Adsorption and Kinetic Studies, *ACS Omega*, **2019**, *4*, 16441–

- 16449.
12. Gutierrez-Ortega, A.; Nomen, R.; Sempere, J.; Parra, J. B.; Montes-Morán, M. A. and Gonzalez-Olmos, R., A fast methodology to rank adsorbents for CO₂ capture with temperature swing adsorption, *Chem. Eng. J.*, **2022**, *435*, 134703.
 13. Singh, G.; Lee, J.; Karakoti, A.; Bahadur, R.; Yi, J.; Zhao, D.; AlBahily, K. and Vinu, A., Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 4360–4404.
 14. Lillo-Ródenas, M. A.; Marco-Lozar, J. P.; Cazorla-Amorós, D. and Linares-Solano, A., Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, *80*, 166–174.
 15. Abyzov, A. M., Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃, *Refract. Ind. Ceram.*, **2019**, *60*, 24–32.
 16. Heidarinejad, Z.; Dehghani, M. H.; Heidari, M.; Javedan, G.; Ali, I. and Sillanpää, M., Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, *Environ. Chem. Lett.*, **2020**, *18*, 393–415.
 17. Wang, Y.; Zhou, Y.; Liu, C. and Zhou, L., Comparative studies of CO₂ and CH₄ sorption on activated carbon in presence of water, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2008**, *322*, 14–18.
 18. Hwang, B. W.; Lim, J. H.; Chae, H. J.; Ryu, H.-J.; Lee, D.; Lee, J. B.; Kim, H.; Lee, S. C. and Kim, J. C., CO₂ capture and regeneration properties of MgO-based sorbents promoted with alkali metal nitrates at high pressure for the sorption enhanced water gas shift process, *Process Saf. Environ. Prot.*, **2018**, *116*, 219–227.
 19. Ida, J. and Lin, Y. S., Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37*, 1999–2004.
 20. T., R. G., Amine Scrubbing for CO₂ Capture, *Science (80-)*, **2009**, *325*, 1652–1654.
 21. Yamada, H., Amine-based capture of CO₂ for utilization and storage, *Polym. J.*, **2021**, *53*, 93–102.
 22. Mortensen, L. M., Review: CO₂ enrichment in greenhouses. Crop responses, *Sci. Hortic. (Amsterdam)*, **1987**, *33*, 1–25.

23. Encyclopedia Britannica, Carbon dioxide, <https://www.britannica.com/science/carbon-dioxide> (27.7.2022).
24. Sen, R.; Goeppert, A.; Kar, S. and Prakash, G. K. S., Hydroxide Based Integrated CO₂ Capture from Air and Conversion to Methanol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 4544–4549.
25. Lashgari, M. and Soodi, S., CO₂ conversion into methanol under ambient conditions using efficient nanocomposite photocatalyst/solar-energy materials in aqueous medium, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 15072–15078.
26. The Shunli CO₂ -to-Methanol Plant: Commercial scale production in China, <https://www.carbonrecycling.is/projects> (20.5.2022).
27. Alper, E. and Yuksel Orhan, O., CO₂ utilization: Developments in conversion processes, *Petroleum*, **2017**, *3*, 109–126.
28. Alcalde, J.; Flude, S.; Wilkinson, M.; Johnson, G.; Edlmann, K.; Bond, C. E.; Scott, V.; Gilfillan, S. M. V; Ogaya, X. and Haszeldine, R. S., Estimating geological CO₂ storage security to deliver on climate mitigation, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 2201.
29. Yaghi, O. M. and Li, H., Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10401–10402.
30. Yaghi, O. M.; Li, G. and Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework, *Nature*, **1995**, *378*, 703–706.
31. Stock, N. and Biswas, S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 933–969.
32. Rowsell, J. and Yaghi, O., Metal-organic frameworks: A new class of porous materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *73*, 3–14.
33. Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M. and Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, **1999**, *402*, 276–279.
34. S.-Y., C. S.; M.-F., L. S.; H., C. J. P.; Guy, O. A. and D., W. I., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n, *Science (80-.)*, **1999**, *283*, 1148–1150.

35. Mohamed, E.; Jaheon, K.; Nathaniel, R.; David, V.; Joseph, W.; Michael, O. and M., Y. O., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science (80-.)*, **2002**, *295*, 469–472.
36. Muller, U.; Putter, H.; Hesse, M.; Wessel, H.; Schubert, M.; Huff, J. and Guzman, M., Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material, WO/2005/049892, 2005.
37. Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M. and 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 Mesoporous Mater.*, **2010**, *132*, 121–127.
38. Garay, A. L.; Pichon, A. and James, S. L., Solvent-free synthesis of metal complexes, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 846–855.
39. Osorio, J. G. and Muzzio, F. J., Evaluation of resonant acoustic mixing performance, *Powder Technol.*, **2015**, *278*, 46–56.
40. Zhang, Z.; Ding, Q.; Peh, S. B.; Zhao, D.; Cui, J.; Cui, X. and Xing, H., Mechano-assisted synthesis of an ultramicroporous metal–organic framework for trace CO₂ capture, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 7726–7729.
41. Titi, H. M.; Do, J.-L.; Howarth, A. J.; Nagapudi, K. and Frišćić, T., Simple, scalable mechanosynthesis of metal–organic frameworks using liquid-assisted resonant acoustic mixing (LA-RAM), *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 7578–7584.
42. Safarifard, V. and Morsali, A., Applications of ultrasound to the synthesis of nanoscale metal–organic coordination polymers, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *292*, 1–14.
43. Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P. and Rocha, J., Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks, *Dalt. Trans.*, **2011**, *40*, 321–330.
44. Gould, R. O. and Massa, W., *Crystal Structure Determination*, Springer, 2000.
45. Seibert, J. A., X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-Ray Production, *J. Nucl. Med. Technol.*, **2004**, *32*, 139 LP – 147.
46. Epp, J., 4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In: Hübschen, G.; Altpeter, I.; Tschuncky, R. and Herrmann, H.-G. B. T.-M. C. U. N. E. (NDE) M. (eds.), Woodhead Publishing, 2016, pp. 81–124.

47. International Centre for Diffraction Data, *ICDD-PDF-4+ (2022)*, 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA, 2022.
48. Gates-Rector, S. and Blanton, T., The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database, *Powder Diffr.*, **2019**, *34*, 352–360.
49. 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. and Wood, P. A., Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Crystallogr.*, **2020**, *53*, 226–235.
50. Cohen, S. M., Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 970–1000.
51. Nelson, A. P.; Farha, O. K.; Mulfort, K. L. and Hupp, J. T., Supercritical Processing as a Route to High Internal Surface Areas and Permanent Microporosity in Metal–Organic Framework Materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 458–460.
52. Prestipino, C.; Regli, L.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Damin, A.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Solari, P. L.; Kongshaug, K. O. and Bordiga, S., Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 1337–1346.
53. Kim, H. K.; Yun, W. S.; Kim, M.-B.; Kim, J. Y.; Bae, Y.-S.; Lee, J. and Jeong, N. C., A Chemical Route to Activation of Open Metal Sites in the Copper-Based Metal–Organic Framework Materials HKUST-1 and Cu-MOF-2, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 10009–10015.
54. Mustafa, D.; Breynaert, E.; Bajpe, S. R.; Martens, J. A. and Kirschhock, C. E. A., Stability improvement of Cu₃(BTC)₂ metal–organic frameworks under steaming conditions by encapsulation of a Keggin polyoxometalate, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8037–8039.
55. Wu, Y.; Kobayashi, A.; Halder, G. J.; Peterson, V. K.; Chapman, K. W.; Lock, N.; Southon, P. D. and Kepert, C. J., Negative Thermal Expansion in the Metal–Organic Framework Material Cu₃(1,3,5-benzenetricarboxylate)₂, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2008**, *47*, 8929–8932.
56. Lalonde, M.; Bury, W.; Karagiari, O.; Brown, Z.; Hupp, J. T. and Farha, O. K., Transmetalation: routes to metal exchange within metal–organic frameworks, *J. Mater.*

- Chem. A*, **2013**, *1*, 5453–5468.
57. Aguilera-Sigalat, J.; Fox-Charles, A. and Bradshaw, D., Direct photo-hydroxylation of the Zr-based framework UiO-66, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 15453–15456.
58. DeCoste, J. B.; Browe, M. A.; Wagner, G. W.; Rossin, J. A. and Peterson, G. W., Removal of chlorine gas by an amine functionalized metal–organic framework via electrophilic aromatic substitution, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 12474–12477.
59. Marshall, R. J. and Forgan, R. S., Postsynthetic Modification of Zirconium Metal–Organic Frameworks, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *2016*, 4310–4331.
60. Pascanu, V.; González Miera, G.; Inge, A. K. and Martín-Matute, B., Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Organic Synthesis: A Critical Perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 7223–7234.
61. Shyngys, M.; Ren, J.; Liang, X.; Miao, J.; Blocki, A. and Beyer, S., Metal–Organic Framework (MOF)-Based Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine , *Front. Bioeng. Biotechnol.* , **2021**, *9*.
62. Sultan, S.; Abdelhamid, H. N.; Zou, X. and Mathew, A. P., CelloMOF: Nanocellulose Enabled 3D Printing of Metal–Organic Frameworks, *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *29*, 1805372.
63. Xiao, J.; Zhu, Y.; Huddleston, S.; Li, P.; Xiao, B.; Farha, O. K. and Ameer, G. A., Copper Metal–Organic Framework Nanoparticles Stabilized with Folic Acid Improve Wound Healing in Diabetes, *ACS Nano*, **2018**, *12*, 1023–1032.
64. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P. and Hupp, J. T., Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1105–1125.
65. Wang, Y.; Liu, X.; Li, X.; Zhai, F.; Yan, S.; Liu, N.; Chai, Z.; Xu, Y.; Ouyang, X. and Wang, S., Direct Radiation Detection by a Semiconductive Metal–Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 8030–8034.
66. Lirio, S.; Liu, W.-L.; Lin, C.-L.; Lin, C.-H. and Huang, H.-Y., Aluminum based metal-organic framework-polymer monolith in solid-phase microextraction of penicillins in river water and milk samples, *J. Chromatogr. A*, **2016**, *1428*, 236–245.
67. Darunte, L. A.; Oetomo, A. D.; Walton, K. S.; Sholl, D. S. and Jones, C. W., Direct Air

- Capture of CO₂ Using Amine Functionalized MIL-101(Cr), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 5761–5768.
68. Liao, P.-Q.; Chen, X.-W.; Liu, S.-Y.; Li, X.-Y.; Xu, Y.-T.; Tang, M.; Rui, Z.; Ji, H.; Zhang, J.-P. and Chen, X.-M., Putting an ultrahigh concentration of amine groups into a metal–organic framework for CO₂ capture at low pressures, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 6528–6533.
69. McDonald, T. M.; Lee, W. R.; Mason, J. A.; Wiers, B. M.; Hong, C. S. and Long, J. R., Capture of Carbon Dioxide from Air and Flue Gas in the Alkylamine-Appended Metal–Organic Framework mmen-Mg₂(dobpdc), *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 7056–7065.
70. Thakkar, H.; Eastman, S.; Al-Naddaf, Q.; Rownaghi, A. A. and Rezaei, F., 3D-Printed Metal–Organic Framework Monoliths for Gas Adsorption Processes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 35908–35916.
71. Majchrzak-Kuceba, I. and Ściubidło, A., Shaping metal–organic framework (MOF) powder materials for CO₂ capture applications—a thermogravimetric study, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2019**, *138*, 4139–4144.
72. Zheng, J.; Cui, X.; Yang, Q.; Ren, Q.; Yang, Y. and Xing, H., Shaping of ultrahigh-loading MOF pellet with a strongly anti-tearing binder for gas separation and storage, *Chem. Eng. J.*, **2018**, *354*, 1075–1082.
73. Forzatti, P.; Ballardini, D. and Sighicelli, L., Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts, *Catal. Today*, **1998**, *41*, 87–94.
74. Evans, K. A.; Kennedy, Z. C.; Arey, B. W.; Christ, J. F.; Schaefer, H. T.; Nune, S. K. and Erikson, R. L., Chemically Active, Porous 3D-Printed Thermoplastic Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 15112–15121.
75. Lahtinen, E.; Hänninen, M. M.; Kinnunen, K.; Tuononen, H. M.; Väisänen, A.; Rissanen, K. and Haukka, M., Porous 3D Printed Scavenger Filters for Selective Recovery of Precious Metals from Electronic Waste, *Adv. Sustain. Syst.*, **2018**, *2*, 1800048.
76. Lahtinen, E.; Precker, R. L. M.; Lahtinen, M.; Hey-Hawkins, E. and Haukka, M., Selective Laser Sintering of Metal-Organic Frameworks: Production of Highly Porous Filters by 3D Printing onto a Polymeric Matrix, *Chempluschem*, **2019**, *84*, 222–225.
77. Cherevko, A. I.; Denisov, G. L.; Nikovskii, I. A.; Polezhaev, A. V.; Korlyukov, A. A.

- and Novikov, V. V, Composite Materials Manufactured by Photopolymer 3D Printing with Metal-Organic Frameworks, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2021**, *47*, 319–325.
78. Lam, C. X. F.; Mo, X. M.; Teoh, S. H. and Hutmacher, D. W., Scaffold development using 3D printing with a starch-based polymer, *Mater. Sci. Eng. C*, **2002**, *20*, 49–56.
79. Zhang, Y.; Jarosinski, W.; Jung, Y.-G. and Zhang, J., 2 - Additive manufacturing processes and equipment. In: Zhang, J. and Jung, Y.-G. B. T.-A. M. (eds.), , Butterworth-Heinemann, 2018, pp. 39–51.
80. Shekhah, O.; Wang, H.; Paradinas, M.; Ocal, C.; Schüpbach, B.; Terfort, A.; Zacher, D.; Fischer, R. A. and Wöll, C., Controlling interpenetration in metal–organic frameworks by liquid-phase epitaxy, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 481–484.
81. Burmann, P.; Zornoza, B.; Téllez, C. and Coronas, J., Mixed matrix membranes comprising MOFs and porous silicate fillers prepared via spin coating for gas separation, *Chem. Eng. Sci.*, **2014**, *107*, 66–75.
82. Nan, J.; Dong, X.; Wang, W. and Jin, W., Formation mechanism of metal–organic framework membranes derived from reactive seeding approach, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, *155*, 90–98.
83. Gauthier, B. M.; Bakrania, S. D.; Anderson, A. M. and Carroll, M. K., A fast supercritical extraction technique for aerogel fabrication, *J. Non. Cryst. Solids*, **2004**, *350*, 238–243.
84. Inonu, Z.; Keskin, S. and Erkey, C., An Emerging Family of Hybrid Nanomaterials: Metal–Organic Framework/Aerogel Composites, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, *1*, 5959–5980.
85. Xu, Y.; Zhai, X.; Wang, X.-H.; Li, L.-L.; Chen, H.; Fan, F.-Q.; Bai, X.-J.; Chen, J.-Y. and Fu, Y., Fabrication of a robust MOF/aerogel composite via a covalent post-assembly method, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 5961–5964.
86. Dou, Y.; Zhang, W. and Kaiser, A., Electrospinning of Metal–Organic Frameworks for Energy and Environmental Applications, *Adv. Sci.*, **2020**, *7*, 1902590.
87. Ostermann, R.; Cravillon, J.; Weidmann, C.; Wiebcke, M. and Smarsly, B. M., Metal–organic framework nanofibers via electrospinning, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 442–444.
88. Wang, X.-N.; Zhang, P.; Kirchon, A.; Li, J.-L.; Chen, W.-M.; Zhao, Y.-M.; Li, B. and Zhou, H.-C., Crystallographic Visualization of Postsynthetic Nickel Clusters into Metal–

- Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 13654–13663.
89. Kan, L.; Cai, J.; Jin, Z.; Li, G.; Liu, Y. and Xu, L., Two Stable Zn-Cluster-Based Metal–Organic Frameworks with Breathing Behavior: Synthesis, Structure, and Adsorption Properties, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 391–396.
90. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P. and Ward, S. C., The Cambridge Structural Database, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2016**, *72*, 171–179.
91. Agilent Technologies Ltd, *CrysAlis PRO*, Yarnton, Oxfordshire, England, 2014.
92. Dolomanov, O. V; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K. and Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339–341.
93. Sheldrick, G. M., SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2015**, *71*, 3–8.
94. Sheldrick, G. M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2015**, *71*, 3–8.
95. Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U. and Nénert, G., The HighScore suite, *Powder Diffr.*, **2014**, *29*, S13–S18.
96. Li, K.; Olson, D. H.; Lee, J. Y.; Bi, W.; Wu, K.; Yuen, T.; Xu, Q. and Li, J., Multifunctional Microporous MOFs Exhibiting Gas/Hydrocarbon Adsorption Selectivity, Separation Capability and Three-Dimensional Magnetic Ordering, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 2205–2214.
97. Zhang, G.; Wu, G.; Zhang, H.; Wang, G. and Han, H., A stable terbium(III) metal-organic framework as a dual luminescent sensor for MnO₄[−] ions and nitroaromatic explosives, *J. Solid State Chem.*, **2021**, *295*, 121924.
98. Wang, S.; Xu, J.; Fan, Y.; Jia, J.; Gao, L.; Sun, J.; Shan, L.; Chen, X.; Wang, L. and Seo, H. J., 3D lanthanide metal–organic frameworks constructed from lanthanide formate skeletons and 3,5-bis(4'-carboxy-phenyl)-1,2,4-triazole connectors: synthesis, structure and luminescence, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 106107–106112.
99. Xi, Y.-R.; Chen, X.-K.; Wang, Y.-T.; Tang, G.-M.; Chen, X.-M.; Wu, Y.-S. and Wang, S.-N., The substituent effect on the luminescent properties of a set of 4-amino-4H-1,2,4-triazole: Syntheses, crystal structures and Hirshfeld analyses, *J. Mol. Struct.*, **2021**, *1243*,

130893.

Liitteet

Liite 1: Kokeellisessa osassa suoritettut MOF-synteesit (14 sivua)

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
003	dbatH2 (50 µmol) ZrCl ₄ (51 µmol) DMF (3 ml) + CF ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 63 h Passiivinen 6 h	Ei kiinteää tuotetta
004	dbatH2 (49 µmol) ZrCl ₄ (52 µmol) H ₂ O (4 ml) + NaOH (97 µmol)	120 °C / 63 h Passiivinen 6 h	Kirkkaita sauvamaisia kiteitä (dbatH2)
005	dbatH2 (50 µmol) ZrCl ₄ (52 µmol) DMF (3 ml) + CF ₃ COOH (155 µl)	150 °C / 24 h Passiivinen 5 h	-
006	dbatH2 (50 µmol) ZrCl ₄ (52 µmol) H ₂ O (4 ml) + NaOH (97 µmol)	150 °C / 24 h Passiivinen 5 h	-
007	dbatH2 (50 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (51 µmol) H ₂ O (4 ml) + NaOH (97 µmol)	150 °C / 24 h Passiivinen 5 h	-
008	dbatH2 (50 µmol) ZrCl ₄ (52 µmol) DMF (3 ml) + CF ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 60 h 8 h jäähdytys 150 °C / 60 h 10 h jäähdytys	Ei kiinteää tuotetta 120 °C:ssa
009	dbatH2 (99 µmol) ZrCl ₄ (105 µmol) DMF (6 ml) + CF ₃ COOH (310 µl)	120 °C / 60 h 8 h jäähdytys 150 °C / 60 h 10 h jäähdytys	Ei kiinteää tuotetta 120 °C:ssa
010	dbatH2 (148 µmol) ZrCl ₄ (155 µmol) DMF (9 ml) + CF ₃ COOH (465 µl)	120 °C / 60 h 8 h jäähdytys 150 °C / 60 h 10 h jäähdytys	Ei kiinteää tuotetta 120 °C:ssa
011	dbatH2 (198 µmol) ZrCl ₄ (207 µmol) DMF (12 ml) + CF ₃ COOH (620 µl)	120 °C / 60 h 8 h jäähdytys 150 °C / 60 h 10 h jäähdytys	Ei kiinteää tuotetta 120 °C:ssa
017	dbatH2 (101 µmol) ZrCl ₄ (206 µmol) H ₂ O (6 ml) + HCl (200 µmol)	120 °C / 55 h 9 h jäähdytys	Kirkkaita levymäisiä kiteitä (dbatH2 * H₂O)
018	dbatH2 (100 µmol) ZrCl ₄ (209 µmol) DMF (6 ml) + CF ₃ COOH (310 µl)	120 °C / 55 h 9 h jäähdytys	-
019	dbatH2 (100 µmol) ZrCl ₄ (209 µmol) DMF (6 ml) + HCl (200 µmol)	120 °C / 55 h 9 h jäähdytys	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
020	dbatH2 (50 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (51 µmol) DMF (3 ml) + CF ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 55 h 10 h jäähdytys 150 °C / 56 h 12 h jäähdytys	Ei kiinteää tuotetta 120 °C:ssa
021	dbatH2 (50 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (102 µmol) DMF (3 ml) + CF ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 55 h 10 h jäähdytys 150 °C / 56 h 12 h jäähdytys	Ei kiinteää tuotetta 120 °C:ssa
022	dbatH2 (50 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (50 µmol) DMF (3 ml) + CH ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 55 h 10 h jäähdytys	-
023	dbatH2 (50 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (100 µmol) DMF (3 ml) + CH ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 55 h 10 h jäähdytys	-
024	dbatH2 (50 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (50 µmol) DMF (3 ml) + CH ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 55 h 10 h jäähdytys	-
025	dbatH2 (51 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (50 µmol) DMF (3 ml)	120 °C / 55 h 10 h jäähdytys	-
026	dbatH2 (50 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (50 µmol) H ₂ O (3 ml)	120 °C / 55 h 10 h jäähdytys	-
027	dbatH2 (50 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (50 µmol) H ₂ O (4 ml) + NaOH (97 µmol)	120 °C / 55 h 10 h jäähdytys	-
028	dbatH2 (25 µmol) ZrCl ₄ (26 µmol) DMF (1,5 ml) + CF ₃ COOH (77,5 µl)	120 °C / 55 h 10 h jäähdytys	-
029	dbatH2 (49 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (50 µmol) DMF (3 ml) + CH ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 56 h 10 h jäähdytys 150 °C / 12 h 12 h jäähdytys	Ei kiinteää tuotetta 120 °C:ssa
030	dbatH2 (50 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (50 µmol) DMF (3 ml) + CF ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 56 h 10 h jäähdytys	-
031	dbatH2 (50 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (50 µmol) DMF (3 ml) + CH ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 56 h 10 h jäähdytys	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
036	dbatH2 (50 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (50 µmol) H ₂ O (3 ml) + TMG (30 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	-
037	dbatNa2 (51 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (50 µmol) H ₂ O (3 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	-
038	dbatH2 (50 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (50 µmol) H ₂ O (3 ml) + TMG (30 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	-
039	dbatNa2 (50 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (50 µmol) H ₂ O (3 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	-
040	dbatH2 (51 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (50 µmol) H ₂ O (3 ml) + TMG (30 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	-
041	dbatNa2 (49 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (51 µmol) H ₂ O (3 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	-
042	dbatH2 (50 µmol) ZrCl ₄ (54 µmol) H ₂ O (3 ml) + TMG (30 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	-
043	dbatNa2 (49 µmol) ZrCl ₄ (54 µmol) H ₂ O (3 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	Puhdas ulos kiteytynyt ligandi (dbatH2)
044	dbatH2 (150 µmol) ZrCl ₄ (157 µmol) DMF (3 ml) + CF ₃ COOH (155 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	-
045	dbatH2 (101 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (100 µmol) H ₂ O (6 ml) + TMG (30 µl)	Huoneenlämpö	-
046	dbatNa2 (100 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (100 µmol) H ₂ O (6 ml)	Huoneenlämpö	-
047	dbatH2 (148 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (150 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (42 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
048	dbatH2 (147 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (150 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml) + TEA (42 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
049	dbatH2 (148 µmol) + BTA (155 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (150 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
050	dbatNa2 (146 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (150 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	Jauhemainen tuote (J1) 20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
051	dbatNa2 (147 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (150 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
052	dbatH2 (150 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (150 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (42 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
053	dbatH2 (149 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (150 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml) + TEA (42 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
054	dbatH2 (149 µmol) + BTA (165 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (150 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
055	dbatNa2 (146 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (150 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
056	dbatNa2 (147 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (150 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
057	dbatH2 (149 µmol) Ce(CH ₃ COO) ₃ (150 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (42 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
058	dbatH2 (148 µmol) Ce(CH ₃ COO) ₃ (150 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml) + TEA (42 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
059	dbatH2 (147 µmol) + BTA (155 µmol) Ce(CH ₃ COO) ₃ (153 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
060	dbatNa2 (146 µmol) Ce(CH ₃ COO) ₃ (151 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
061	dbatNa2 (146 µmol) Ce(CH ₃ COO) ₃ (149 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
062	dbatH2 (149 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (149 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (42 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
063	dbatH2 (148 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (150 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml) + TEA (42 µl)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
064	dbatH2 (148 µmol) + BTA (152 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (152 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
065	dbatNa2 (147 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (152 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
066	dbatNa2 (147 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (150 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	120 °C / 72 h 20 h jäähdytys	20 ml lasiastia, korkki suli reaktion aikana ja reaktioseos kuivui
069	dbatH2 (150 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (150 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (30 µl)	120 °C / 52 h 10 h jäähdytys	-
070	dbatH2 (149 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (150 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (30 µl)	120 °C / 52 h 10 h jäähdytys	-
071	dbatH2 (148 µmol) Ce(CH ₃ COO) ₃ (153 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (30 µl)	120 °C / 52 h 10 h jäähdytys	-
072	dbatH2 (148 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (150 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (30 µl)	120 °C / 52 h 10 h jäähdytys	-
073	dbatH2 (148 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (600 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (35 µl)	120 °C / 58 h 10 h jäähdytys	-
074	dbatH2 (147 µmol) Co(NO ₃) ₂ (600 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (35 µl)	120 °C / 58 h 10 h jäähdytys	-
075	dbatH2 (150 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (600 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (35 µl)	120 °C / 58 h 10 h jäähdytys	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
076	dbatH2 (150 µmol) Cu(CH ₃ COO) ₃ (600 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (35 µl)	120 °C / 58 h 10 h jäähdytys	-
077	dbatH2 (148 µmol) Cu(NO ₃) ₂ (600 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (35 µl)	120 °C / 58 h 10 h jäähdytys	Jauhemainen tuote (J2)
078	dbatH2 (147 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (600 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (35 µl)	120 °C / 58 h 10 h jäähdytys	-
079	dbatH2 (149 µmol) Ni(NO ₃) ₂ (600 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (35 µl)	120 °C / 58 h 10 h jäähdytys	-
081	dbatH2 (149 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (150 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (30 µl)	Huoneenlämpö	-
082	dbatH2 (149 µmol) Co(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (30 µl)	Huoneenlämpö	-
083	dbatH2 (149 µmol) CoCl ₂ (150 µmol) H ₂ O (10 ml) + TEA (30 µl)	Huoneenlämpö	-
085	dbatNa2 (74 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (75 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 54 h 10 h jäähdytys	-
086	dbatNa2 (72 µmol) + BTA (65 µmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (75 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 54 h 10 h jäähdytys	-
087	dbatNa2 (75 µmol) Ni(CH ₃ COO) ₂ (75 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 54 h 10 h jäähdytys	-
088	dbatNa2 (75 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (77 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 54 h 10 h jäähdytys	-
089	dbatNa2 (74 µmol) + BTA (86 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (76 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 54 h 10 h jäähdytys	-
090	dbatNa2 (146 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (330 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 54 h 10 h jäähdytys	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
095	dbatNa ₂ (136 μmol) Zn(NO ₃) ₂ (330 μmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
096	dbatNa ₂ (137 μmol) Zn(NO ₃) ₂ (330 μmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Kirkkaita sauvamaisia kiteitä (MOF 1)
097	dbatNa ₂ (73 μmol) Co(NO ₃) ₂ (75 μmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
098	dbatNa ₂ (14 μmol) Co(NO ₃) ₂ (15 μmol) H ₂ O (18 ml)	Huoneenlämpö	Saturaatioreaktio
099	dbatNa ₂ (14 μmol) Ni(NO ₃) ₂ (15 μmol) H ₂ O (18 ml)	Huoneenlämpö	Saturaatioreaktio
100	dbatNa ₂ (14 μmol) Cu(NO ₃) ₂ (15 μmol) H ₂ O (18 ml)	Huoneenlämpö	Saturaatioreaktio
101	dbatNa ₂ (13 μmol) (CH ₃ COO) ₂ Co (15 μmol) H ₂ O (18 ml)	Huoneenlämpö	Saturaatioreaktio
102	dbatNa ₂ (13 μmol) CoCl ₂ (15 μmol) H ₂ O (18 ml)	Huoneenlämpö	Saturaatioreaktio
104	dbatNa ₂ (137 μmol) Zn(NO ₃) ₂ (330 μmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Kirkkaita sauvamaisia kiteitä (MOF 2)
105	dbatNa ₂ (135 μmol) Zn(NO ₃) ₂ (300 μmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
106	dbatNa ₂ (136 μmol) CuCl ₂ (300 μmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
107	dbatNa ₂ (136 μmol) Cu(NO ₃) ₂ (300 μmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
108	dbatNa ₂ (136 μmol) CoCl ₂ (300 μmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
109	dbatNa2 (137 µmol) Co(NO ₃) ₂ (300 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
110	dbatNa2 (136 µmol) Ni(NO ₃) ₂ (300 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
111	dbatNa2 (137 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (301 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
112	dbatNa2 (137 µmol) Ce(CH ₃ COO) ₃ (301 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
113	dbatNa2 (134 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (300 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Jauhemainen tuote (J3)
114	dbatNa2 (68 µmol) + BTA (78 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
115	dbatNa2 (68 µmol) + BTA (76 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
116	dbatNa2 (68 µmol) + DABCO (78 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
117	dbatNa2 (68 µmol) + DABCO (76 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Jauhemainen tuote (J4)
118	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (76 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Kellertäviä jyvänmuotoisia kiteitä (MOF 3)
119	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (77 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Kellertäviä jyvänmuotoisia kiteitä (MOF 3)
124	dbatNa2 (68 µmol) Al(NO ₃) ₃ (149 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
125	dbatNa2 (68 µmol) AlCl ₃ (149 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
126	dbatNa2 (68 µmol) ZrCl ₄ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
128	dbatNa2 (68 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
129	dbatNa2 (34 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (75 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
130	dbatNa2 (68 µmol) CuCl ₂ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
131	dbatNa2 (34 µmol) CuCl ₂ (75 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
132	dbatH2 (68 µmol) ZrCl ₄ (150 µmol) DMF (9,5 ml) + H ₂ O (1,5 ml) + CF ₃ COOH (150 µl)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
133	dbatH2 (68 µmol) ZrCl ₄ (300 µmol) DMF (11 ml) + CF ₃ COOH (150 µl)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys 150 °C / 64 h 12 h jäähdytys	-
134	dbatH2 (68 µmol) ZrCl ₄ (75 µmol) DMF (8,75 ml) + H ₂ O (2,25 ml) + CF ₃ COOH (150 µl)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
135	dbatH2 (68 µmol) CoCl ₂ (150 µmol) DMF (11 ml) + CF ₃ COOH (150 µl)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys 150 °C / 64 h 12 h jäähdytys	-
136	dbatH2 (68 µmol) Co(NO ₃) ₂ (150 µmol) DMF (11 ml) + CF ₃ COOH (150 µl)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Vaaleanpunaisia kiteitä (S1)
137	dbatH2 (68 µmol) Ni(NO ₃) ₂ (150 µmol) DMF (11 ml) + CF ₃ COOH (150 µl)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
138	dbatNa2 (68 µmol) AlCl ₃ (151 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 12 h jäähdytys	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
139	dbatNa2 (67 µmol) Al(NO ₃) ₃ (152 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 12 h jäähdytys	Pieniä kirkkaita kiteitä (S2)
140	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (79 µmol) Al(NO ₃) ₃ (151 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 12 h jäähdytys	-
142	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (83 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	100 °C	Refluksointi
143	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (76 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
144	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (77 µmol) ZrCl ₄ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
145	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (90 µmol) Co(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
146	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (79 µmol) Al(NO ₃) ₃ (149 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
147	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (85 µmol) Cu(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
148	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (78 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (152 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
149	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (88 µmol) Ni(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (11 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
154	dbatNa2 (34 µmol) + 4,4'-BiPy (38 µmol) Co(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (5,5 ml) + EtOH (5,5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
155	dbatNa2 (34 µmol) + 4,4'-BiPy (38 µmol) Cu(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (5,5 ml) + EtOH (5,5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
156	dbatNa2 (34 µmol) + 4,4'-BiPy (38 µmol) Ni(NO ₃) ₂ (150 µmol) H ₂ O (5,5 ml) + EtOH (5,5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
157	dbatNa ₂ (34 μmol) + 4,4'-BiPy (38 μmol) Zn(NO ₃) ₂ (150 μmol) H ₂ O (5,5 ml) + EtOH (5,5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
160	dbatNa ₂ (34 μmol) + 4,4'-BiPy (38 μmol) CoCl ₂ (150 μmol) H ₂ O (5,5 ml) + EtOH (5,5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
161	dbatNa ₂ (34 μmol) + 4,4'-BiPy (38 μmol) CuCl ₂ (150 μmol) H ₂ O (5,5 ml) + EtOH (5,5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
163	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Co(NO ₃) ₂ (150 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	130 °C / 53 h Passiivinen 5 h	-
164	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Cu(NO ₃) ₂ (150 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	130 °C / 53 h Passiivinen 5 h	-
165	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Ni(NO ₃) ₂ (150 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	130 °C / 53 h Passiivinen 5 h	-
166	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Zn(NO ₃) ₂ (150 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	130 °C / 53 h Passiivinen 5 h	-
167	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (150 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	130 °C / 53 h Passiivinen 5 h	-
168	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Ce(NO ₃) ₃ (152 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	130 °C / 53 h Passiivinen 5 h	-
169	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Co(NO ₃) ₂ (150 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	85 °C / 64 h 12 h jäähdytys	-
170	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Cu(NO ₃) ₂ (150 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	85 °C / 64 h 12 h jäähdytys	Sinivihreitä heikkolaatuisia kiteitä, joista ei saatu rakennetta
171	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Ni(NO ₃) ₂ (150 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	85 °C / 64 h 12 h jäähdytys	-
172	dbatNa ₂ (68 μmol) + 4,4'-BiPy (77 μmol) Zn(NO ₃) ₂ (150 μmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	85 °C / 64 h 12 h jäähdytys	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
173	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (77 µmol) Dy(CH ₃ COO) ₃ (152 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	85 °C / 64 h 12 h jäähdytys	-
174	dbatNa2 (68 µmol) + 4,4'-BiPy (77 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (150 µmol) H ₂ O (5 ml) + DMF (5 ml)	85 °C / 64 h 12 h jäähdytys	-
175	dbatNa2 (408 µmol) + 4,4'-BiPy (459 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (450 µmol) H ₂ O (30 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Suurempi autoklaavi, Kellertäviä jyvämuotoisia kiteitä (MOF 3)
176	dbatNa2 (7 µmol) Co(NO ₃) ₂ (15 µmol) H ₂ O (10 ml)	Huoneenlämpö	Metallisuolan hidas (1 h) lisäys tiputussuppilolla
177	dbatNa2 (16 µmol) Co(NO ₃) ₂ (38 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
178	dbatNa2 (16 µmol) Cu(NO ₃) ₂ (38 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
179	dbatNa2 (16 µmol) Ni(NO ₃) ₂ (38 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
180	dbatNa2 (16 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (37 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
181	dbatNa2 (16 µmol) Ce(NO ₃) ₃ (37 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
183	dbatNa2 (16 µmol) Co(NO ₃) ₂ (38 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
186	dbatH2 (17 µmol) ZrCl ₄ (42 µmol) DMF (10 ml) + CF ₃ COOH (40 µl)	85 °C / 66 h Passiivinen 5 h 105 °C / 66 h Passiivinen 6 h 120 °C / 16 h Passiivinen 6 h	Ei kiinteää tuotetta
187	dbatH2 (17 µmol) Co(NO ₃) ₂ (38 µmol) DMF (10 ml) + CF ₃ COOH (40 µl)	85 °C / 66 h Passiivinen 5 h 105 °C / 66 h Passiivinen 6 h	Ei kiinteää tuotetta 85 °C:ssa

LIITE 1 (13 / 14)

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
188	dbatH2 (17 μ mol) Cu(NO ₃) ₂ (38 μ mol) DMF (10 ml) + CF ₃ COOH (40 μ l)	85 °C / 66 h Passiivinen 5 h 105 °C / 66 h Passiivinen 6 h	Ei kiinteää tuotetta 85 °C:ssa
189	dbatH2 (17 μ mol) Ni(NO ₃) ₂ (38 μ mol) DMF (10 ml) + CF ₃ COOH (40 μ l)	85 °C / 66 h Passiivinen 5 h 105 °C / 66 h Passiivinen 6 h	Ei kiinteää tuotetta 85 °C:ssa
190	dbatH2 (17 μ mol) Zn(NO ₃) ₂ (38 μ mol) DMF (10 ml) + CF ₃ COOH (40 μ l)	85 °C / 66 h Passiivinen 5 h 105 °C / 66 h Passiivinen 6 h 120 °C / 16 h Passiivinen 6 h	Ei kiinteää tuotetta
191	dbatH2 (17 μ mol) Ce(NO ₃) ₃ (40 μ mol) DMF (10 ml) + CF ₃ COOH (40 μ l)	85 °C / 66 h Passiivinen 5 h 105 °C / 66 h Passiivinen 6 h 120 °C / 16 h Passiivinen 6 h	Ei kiinteää tuotetta
192	dbatNa2 (30 μ mol) + AzoBiPy (30 μ mol) Zn(NO ₃) ₂ (75 μ mol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
193	dbatNa2 (30 μ mol) + AzoBiPy (30 μ mol) Zn(NO ₃) ₂ (75 μ mol) H ₂ O (5 ml) + EtOH (5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
194	dbatNa2 (30 μ mol) + titb (31 μ mol) Zn(NO ₃) ₂ (75 μ mol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
195	dbatNa2 (30 μ mol) + titb (31 μ mol) Zn(NO ₃) ₂ (75 μ mol) H ₂ O (5 ml) + EtOH (5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
196	dbatNa2 (30 μ mol) + AzoBiPy (30 μ mol) Co(NO ₃) ₂ (75 μ mol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Punaisia sauvamaisia kiteitä (S3)
197	dbatNa2 (30 μ mol) + titb (31 μ mol) Co(NO ₃) ₂ (75 μ mol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
198	dbatNa2 (30 μ mol) + DABCOPr (30 μ mol) Zn(NO ₃) ₂ (75 μ mol) H ₂ O (10 ml)	105 °C / 66 h Passiivinen 6 h	-

Koodi (EBL-xxx)	Ligandi(t) Metallisuola Liuotin (+ apuaine)	Lämmitys Jäähdytys	Huomioitavaa
199	dbatNa ₂ (30 µmol) + DABCOPr (30 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (5 ml) + EtOH (5 ml)	105 °C / 66 h Passiivinen 6 h	-
200	dbatNa ₂ (30 µmol) + Adeniini (30 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
201	dbatNa ₂ (30 µmol) + Adeniini (30 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (5 ml) + EtOH (5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	-
202	dbatNa ₂ (30 µmol) + 3-PA (32 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Kirkkaita sauvamaisia kiteitä (MOF 1), eroteltu mekaanisesti TG-mittauksiin
203	dbatNa ₂ (30 µmol) + 3-PA (32 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (5 ml) + EtOH (5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Kirkkaita sauvamaisia kiteitä (MOF 1), eroteltu mekaanisesti TG-mittauksiin
204	dbatNa ₂ (30 µmol) + 4-PA (32 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (10 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Kirkkaita sauvamaisia kiteitä (MOF 1), eroteltu mekaanisesti TG-mittauksiin
205	dbatNa ₂ (30 µmol) + 4-PA (31 µmol) Zn(NO ₃) ₂ (75 µmol) H ₂ O (5 ml) + EtOH (5 ml)	120 °C / 64 h 10 h jäähdytys	Kirkkaita sauvamaisia kiteitä (MOF 1), eroteltu mekaanisesti TG-mittauksiin