

Metalliorganiset huokosmateriaalit ja hiilidioksidin talteenotto

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

15.4.2020

Lauri Nieminen

Tiivistelmä

Pro gradu –tutkielman aiheena ovat metalliorganiset verkkorakenteet (*metal-organic frameworks*, MOFs) ja niiden käyttömahdollisuudet hiilidioksidin talteenotossa. Tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään yleisesti metalliorganisia verkkorakenteita ja niiden tämän hetken tutkimuksen tilaa. Adsorbenttimateriaaleiksi soveltuvien MOF-materiaalien ohella kirjallisuusosassa tarkastellaan suurimpia ihmisperäisiä hiilidioksidin lähteitä ja arvioidaan MOF-materiaalien soveltuvuutta hiilidioksidin talteenottoon mm. polttolaitosten savukaasuista. Kirjallisen osan lopuksi käydään läpi MOF:ien 3D-tulostustekniikoita ja kyseisten materiaalien kiinnitystekniikoita erilaisiin membraanialustoihin.

Tutkielman kokeellisessa osassa pyrittiin valmistamaan eri kompleksointimenetelmillä uusia verkkorakenteita, joilla olisi mahdollisesti hiilidioksidin sitomisen kannalta suotuisia ominaisuuksia. Yhtätoista metallisuolaa ja viittä orgaanista ligandia eri tavoin yhdistelemällä valmistettiin 392 kompleksointireaktiota, joista noin neljäsosa tuotti kiteisiä lopputuotteita. Yksikiderakennemäärityksiin valikoitui kymmenen erilaista kiteistä lopputuotetta, joista yhdeksän osalta polymeerinen kiderakenne saatiin määritettyä.

Kompleksointireaktioiden ohella syntetisoitiin kahta jo tunnettua MOF:ia, SIFSIX-1-Cu ja HKUST-1, joista molemmista valmistettiin myös 3D-tulostetut kappaleet. Näiden MOF:ien hiilidioksidin talteenotto-ominaisuudet osoittautuivat termoanalyttisissä mittauksissa odotettua alhaisemmiksi sekä bulkkijauheiden että 3D-tulostettujen näytekiekkojen osalta. Hiilidioksidin sitomista tutkittiin myös neljällä kompleksointikiteytystuotteella (solvotermisten reaktioiden tuotteet 191, 198, 222 ja 223), mutta näidenkin CO₂-adsorptiot jäivät hyvin alhaisiksi. Lisäksi havaittiin, että sitoutunut hiilidioksidi vapautui rakenteesta, jos syöttökaasu ei enää sisältänyt hiilidioksidia.

Esipuhe

Kun muutama vuosi sitten aloitin kemian opinnot Jyväskylän yliopistossa, silloinen kemian laitoksen johtaja Jan Lundell totesi avajaispuheessaan, että *kemisti pelastaa maailman*. Tuolle näennäisen naiiville lausunnolle naureskeltiin tuolloin useampaan otteeseen, mutta joitakin vuosia myöhemmin Pro gradu -tutkielman aiheen valintaa tehdessäni kohtasin tutkimusaiheen, jonka tulosten saatoinkin todella kuvitella edistävän yhteiskuntamme ja maapallon hyvinvointia. Metalliorgaaniset verkkorakenteet, tuttavallisemmin MOF:it, osoittivat hyvin nopeasti soveltumispotentiaalinsa monipuolisiksi apuvälineiksi suurten globaalien haasteiden selättämiseen. Ensivilkaisulta vaikutti, ettei MOF:ien käyttömahdollisuuksilla ollut lainkaan rajoja: sähköautojen akut, lääkkeiden kuljetinaineet, kemialliset sensorit, kasvihuonekaasujen talteenotto... Syväällisemmin aiheeseen perehdyttyäni kuitenkin ymmärsin, ettei todellisuus ollut aivan näin ruusuinen. MOF-tutkimus on yhä lapsen kengissä ja monia haasteita oli nujerrettava ennen kuin MOF:it voisivat alkaa lunastaa niille asetettuja odotuksia. Juuri tämä motivoi minua tutkimaan MOF:eja. Mahdollisuus olla tieteen eturintamassa tekemässä laadukasta perustutkimusta, mahdollisuus kokeilla jotain uutta ja soveltaa vanhaa, jotta jonain päivänä kemisti saattaisi todella pelastaa maailman.

Tutkielman aiheeseen perehtyminen aloitettiin syksyllä 2018 ja kokeellisen osan laboratoriotyöt ajoittuivat marraskuusta 2018 huhtikuulle 2019. Kirjallista osaa työstettiin rinnakkain kokeellisen osan kanssa ja sen kirjoittamista jatkettiin vuoden 2020 kevääseen saakka. Tärkeimpinä tiedonhaun apuvälineinä kirjallista osaa kirjoittaessa toimivat SciFinder-tietokanta, sekä Google Scholar -hakukone.

Merkittäväksi tiedonhaun helpottajaksi voidaan mainita myös tutkielmani ohjaaja, dosentti Manu Lahtinen, jonka ammattitaitoinen ja kärsivällinen opastus oli omiaan tekemään tämän tutkielman työstämisestä mielenkiintoista ja mielekäästä. Erityiskiitokset kuuluvat myös opiskelijatovereilleni, joiden ehtymätön tuki oli korvaamaton apu työn loppuun saattamiseen.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Käytetyt lyhenteet.....	vii
1. Johdanto.....	1
Kirjallinen osa	3
2. Metalliorgaaniset verkkorakenteet	4
2.1. MOF vai koordinaatiopolymeeri? – termistöä.....	5
2.2. MOF:it ja zeoliitit	6
2.3. Retikulaarinen synteesi.....	7
2.4. MOF:ien valmistus	12
2.5. Ominaisuudet.....	15
2.6. Käytännön sovellukset	19
3. Hiilidioksidi ja sen talteenotto.....	20
3.1. Huoli hiilidioksidista	21
3.2. Hiilidioksidin lähteet	22
3.3. Talteenottomenetelmät	26
3.4. Nykyisin käytetyt adsorbentit.....	29
3.5. MOF:ien tarjoamat mahdollisuudet ja tutkimuksen nykytila.....	33
4. MOF-kappaleiden valmistus	39
4.1. 3D-tulostus.....	40
4.2. 3D-tulostetut MOF:it.....	44
5. MOF-membraanit	46
5.1. Puhtaat MOF-membraanit.....	46
5.2. Sekamatriisimembraanit.....	47

6.	Yhteenveto	50
	Kokeellinen osa	51
7.	Lähtökohdat.....	52
8.	Koejärjestelyt ja reagenssit.....	52
9.	HKUST-1	56
10.	SIFSIX-1-Cu	59
11.	Kompleksointisarjojen ligandit	63
11.1.	Ligandi L1	63
11.2.	Ligandi L2	64
11.3.	Ligandi L3	65
11.4.	Ligandi L4	66
11.5.	Ligandi L5	68
11.6.	Ligandien liukoisuustestit	68
12.	Kompleksointisarjat	71
12.1.	Haihdutuskiteytykset	73
12.2.	Höyrydiffuusiokiteytykset.....	74
12.3.	Solvotermiset reaktiot	74
13.	Tulokset.....	76
13.1.	Kiteytykset.....	76
13.2.	Rakenneanalyysit.....	83
13.3.	Termogravimetrinen analyysi.....	102
13.4.	CO ₂ -adsorptiomittaukset.....	110
14.	Yhteenveto	114
15.	Kirjallisuusluettelo.....	116
16.	Liitteet.....	128

Käytetyt lyhenteet

BET	Brunauer-Emmet-Teller(-laskentamalli)
IRMOF	Isoretikulaarinen metalliorgaaninen verkkorakenne (<i>Isorecticular metal-organic framework</i>)
MOF	Metalliorgaaninen verkkorakenne (<i>Metal-organic framework</i>)
PSM	Post-synteettinen muokkaus (<i>Postsynthetic modification</i>)
PXRD	Jauheröntgendiffraktio (<i>Powder X-ray diffraction</i>)
SBU	Sekundäärinen rakenneyksikkö (<i>Secondary building unit</i>)
TGA	Termogravimetrinen analyysi (<i>Thermogravimetric analysis</i>)
XRD	(Yksikide)röntgendiffraktio (<i>X-ray diffraction</i>)
ZIF	Zeoliittinen imidatsolaattiverkkorakenne (<i>Zeolitic imidazolate framework</i>)

1. Johdanto

Ilmaston lämpeneminen ja sitä ruokkivat kasvihuonekaasut ovat olleet viime vuosina medioissa näkyvästi esillä.^{1,2} Havaittu ilmakehän ja merien lämpeneminen, merien happamoituminen, lumen ja jäätiköiden vähenemät, sekä merenpinnan nousu ovat aiheutuneet ilmaston lämpenemisestä. Hallitustenvälinen ilmastonmuutospaneeli IPCC on osoittanut havaittujen muutosten olevan suoraa seurausta ihmisen toiminnasta syntyvistä, yhä kasvavista hiilidioksidipäästöistä.³ Tulevaisuudessa sään ääri-ilmiöiden, kuten kovan paikallisen kuivuuden, tulvien ja rankkasateiden ennustetaan voimistuvan, mikäli hiilidioksidipäästöjä ei nopealla aikataululla aleta vähentämään.^{3,4}

Ihmisperäisistä kasvihuonekaasupäästöistä valtaosa – yli 80 % – syntyy energiantuotannosta loppujen päästöjen ollessa pääosin maanviljelyn ja teollisuuden prosessien seurausta. Energiasektorin haitallisista päästöistä noin 95 % on hiilidioksidia, jota syntyy ennen kaikkea fossiilisten polttoaineiden poltosta.⁵ Hiilidioksidi yksin edustaa siis lähes 80 % ihmisperäisistä kasvihuonekaasupäästöistä. Tällä hetkellä pääasiallinen menetelmä hiilidioksidin talteenottoon sen suurimpina pistelähteinä toimivista polttolaitoksista on sen sitominen amiinipohjaisiin liuoksiin.^{6,7} Yhdysvaltain energiaministeriön alainen kansallinen energiateknologialaboratorio NETL on kuitenkin arvioinut, että mikäli polttolaitosten savukaasujen hiilidioksidista 90 % halutaan kerätä talteen (kuten energiaministeriö on tavoitteekseen asettanut), laskee voimalaitosten nettotehokkuus perinteisten liuos pohjaisten adsorbenttien käytön seurauksena noin 30 % ja sähkön hinta tulee nousemaan roimasti, vähimmilläänkin noin 80–85 %.⁸ Tämä on rohkaissut tutkijoita etsimään tehokkaampia ja taloudellisempia keinoja hiilidioksidin talteenottoon.

Metalliorgaaniset verkkorakenteet (MOF) ovat uudenlainen ja nopeasti kasvava huokoisten, mutta samalla kiteisten materiaalien ryhmä, jotka ovat herättäneet tutkijoiden kiinnostusta potentiaalisella soveltuvuudellaan monipuolisiin käyttökohteisiin. Näitä ovat muun muassa kaasujen varastointi ja erotus, katalyysit, sensorit ja lääkeaineiden kuljetus.⁹ MOF:ien rakenteet koostuvat epäorgaanisista noodeista, joita yhdistävät orgaaniset ligandit siten, että lopullinen kolmiulotteinen verkkorakenne on vankka, säännöllinen ja jatkuva. MOF:ien perusominaisuuksiin kuuluvat huokosrakenteen suuri ominaispinta-ala ja useissa tapauksissa syntetisoidun

MOF-rakenteen monipuolinen jälkisynteettinen muunneltavuus. Erityisominaisuuksiensa vuoksi MOF:it on nähty potentiaalisena materiaalina tällä hetkellä teollisuudessa käytössä olevien hiilidioksidin adsorbointiin käytettävien amiini-vesiliuosten korvaajaksi.⁹ Alustavat tutkimukset ovat antaneet lupaavia tuloksia MOF:ien käyttökelpoisuudesta esimerkiksi hiilidioksidin talteenottomenetelmissä, mutta edessä on vielä paljon kehitystyötä ennen kuin ensimmäisiä MOF-pohjaisia adsorbenttimateriaaleja voidaan alkaa hyödyntää polttolaitosten kaasujenpuhdistusprosesseissa.

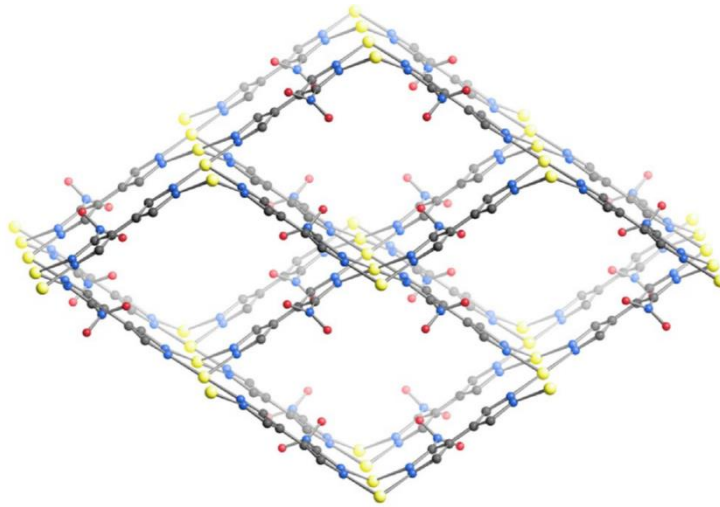
Pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa tarkastellaan metalliorganisia verkkorakenteita, niiden suunnitteluperiaatteita, valmistusmenetelmiä ja erityisominaisuuksia. Lisäksi käydään läpi MOF-tutkimuksessa viime aikoina saavutettuja edistysaskeleita. Tämän jälkeen paneudutaan hiilidioksidipäästöihin, niiden suurimpiin lähteisiin ja keinoihin, joilla päästöjä yritetään pienentää. Lopuksi arvioidaan MOF:ien soveltuvuutta hiilidioksidin talteenottoon ja käydään läpi joitakin mahdollisia menetelmiä (3D-tulostus ja membraanit) MOF:ien saattamiseksi muotoon, jossa niitä voitaisiin hyödyntää teollisuudessa hiilidioksidin talteenotossa.

Tutkielman kokeellisessa osassa syntetisoitiin sekä uusia, aiemmin raportoimattomia MOF-yhdisteitä, että kahta tunnettua MOF-rakennetta. Lisäksi valikoitujen synteetit tuotteiden rakennekemiallisia ominaisuuksia tutkittiin yksikide- ja jauheröntgendiffraktometrialla. Hiilidioksidin talteenotto-ominaisuuksia tutkittiin termogravimetriaan perustuvalla menetelmällä: kahdella kirjallisuudessa raportoidulla hiilidioksidin talteenottoon soveltuvalla MOF:illa ja muutamilla tässä työssä valmistetuilla MOF-rakenteilla.

Kirjallinen osa

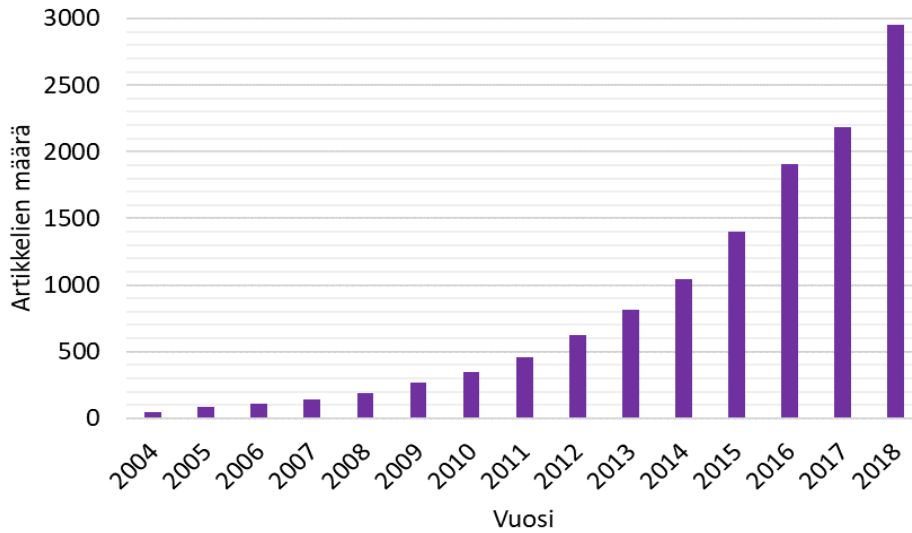
2. Metalliorgaanisets verkkorakenteet

Metalliorgaanisets verkkorakenteet (*Metal-organic frameworks*, MOFs) ovat kiteisiä huokosmateriaaleja, jotka rakentuvat kahdenlaisista rakenneosista: epäorgaanisista metallikationeista ja orgaanisista ligandeista. Orgaaniset ligandit yhdistävät metallikationit kovalenttisilla sidoksilla verkkorakenteiksi, joissa metalli(klusteri)t toimivat solmukohtina, eli noodeina. Noodien koordinaatiokemia yhdessä orgaanisten ligandien koordinoituvien ryhmien kanssa määräävät verkkorakenteen topologian. Kuvassa 1 on esitetty esimerkkinä Cu-BPZNO₂-verkkorakenteen (BPZNO₂ = 3-nitro-4,4'-bipyratsoli) kidepakkautuminen. Kuten kuvasta nähdään, on rakenne hyvin säännöllinen ja avoin. Metalliorgaanisissa verkkorakenteissa noodimetallien koordinaatioympäristöjen erilaisia geometrioita kuvataan usein ns. sekundäärisillä rakenneyksiköillä (*secondary building unit*, SBU).



Kuva 1: Cu-BPZNO₂-DMF. Atomien värit: C, harmaa; Cu, keltainen; O, punainen; N, sininen. Liuttimolekyylit ja vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.⁸⁰

Termin "metal-organic framework" ottivat ensimmäisenä käyttöön Yaghi ja Li vuonna 1995.¹⁰ Sitten MOF:ien tutkimus on kasvanut räjähdysmäisesti ja määritettyjen kolmiulotteisten MOF-rakenteiden kaksinkertaistumisaika nykyisellä tahdilla on vain noin 3,9 vuotta.⁹ Cambridge Structural Database (CSD) –tietokantaan oli vuonna 2016 kirjattuna jo noin 70 000 MOF-rakennetta.¹¹ Clarivate Analyticsin ylläpitämän Web of Science –hakupalvelun mukaan vuonna 2018 julkaistiin lähes 3000 MOF:ēja käsittelevää artikkelia, kun vielä 2000-luvun alussa määrä oli alle 50 (Kuva 2).



Kuva 2: MOF:ejä käsittelevien julkaistujen artikkelien määrä vuosittain. Data kerätty Web of Science –hakupalvelusta.¹¹

2.1. MOF vai koordinaatiopolymeeri? – termistöä

Viime vuosikymmeninä on listattu lukemattomia kiinteitä yhdisteitä, jotka sisältävät orgaanisten molekyylien yhteen liittämiä metalli-ioneita. Näitä yhdisteitä on kutsuttu milloin metalliorganisiksi verkkorakenteiksi, milloin koordinaatiopolymeereiksi, orgaanisiksi zeoliitivastineiksi (*organic zeolite analogues*) tai orgaanis-epäorgaanisiksi hybridimateriaaleiksi (*hybrid organic-inorganic material*). *Koordinaatiopolymeeri* on edellä mainituista termeistä kenties epämääräisin – sillä tarkoitetaan yksinkertaisesti polymeeristä rakennetta, jossa metalli- ja ligandimonomeerit ovat kiinnittyneet toisiinsa koordinaatiosidoksilla – termi ei ota kantaa yhdisteen lopulliseen rakenteeseen tai morfologiaan. Ollakseen *metalliorganinen verkkorakenne* yhdisteen täytyy rakentua vahvoista kemiallisista sidoksista, jotka mahdollistavat lujan rakenteen. Lisäksi noodeja linkittävien ryhmien tulee olla orgaanisella synteessillä muokattavissa ja yhdisteen geometrisen rakenteen täytyy olla tarkasti määritetty, eli yhdisteen täytyy olla hyvin kiteinen.¹²

Toistaiseksi vähälukuisissa suomenkielisissä julkaisuissa termi ”MOF” on käännetty *metalliorganisen verkkorakenteen* lisäksi *metalli(-)organiseksi runko-* tai *kehysrakenteeksi*, tai lyhyemmin vain *metalli-organiseksi kehukseksi*.^{13,14} MOF:ejä on

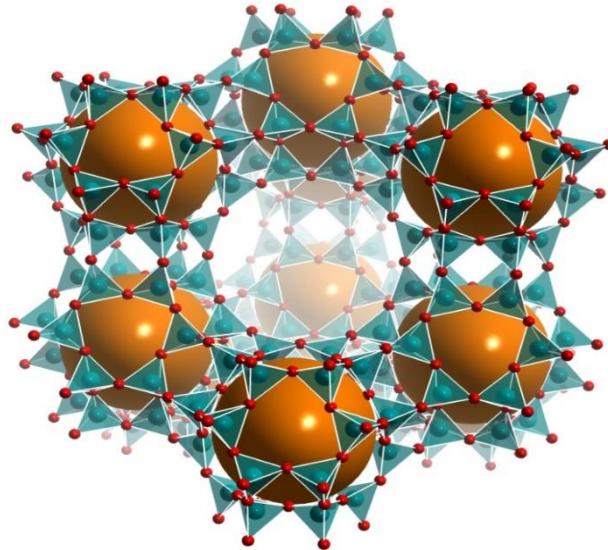
kutsuttu myös *metallo-orgaaniksi*¹⁵, mutta tämä ilmaus on harhaanjohtava, sillä metallo-orgaanisissa yhdisteissä metalli on sitoutunut suoraan hiiliatomiin, kun taas MOF:eissa M–C-sidoksia ei tavallisesti ole. Tässä tutkielmassa käytetään termiä metalliorgaaninen verkkorakenne, koska se kuvaa kenties parhaiten yhdisteiden kemiallista luonnetta.

2.2. MOF:it ja zeoliitit

Zeoliitit ovat kiteisiä aluminosilikaatteja, jotka sisältävät molekyylikokoluokan huokosia ja onkaloita (Kuva 3).¹⁶ MOF:ejä verrataan usein zeoliitteihin ja ne on jopa jaettu omaan alaluokkaansa: zeoliittiset imidatsolaattiverkkorakenteet (*zeolitic imidazolate frameworks*, ZIFs). Nimi juontuu yhdisteiden yhtenevästä topologiasta, sillä ZIF:ien noodimetallien ja metalleja yhdistävien ligandien M–imidatsoli–M -kulma on noin 145°, joka vastaa zeoliittien rakenteessa esiintyviä Si–O–Si -kulmia.¹⁷ Useita MOF-rakenteita on lähtökohtaisesti suunniteltu zeoliiteille vaihtoehtoisiksi tai korvaaviksi materiaaleiksi sovelluskohteesta riippuen ja näiden kahden yhdisteryhmän vertailu onkin kirjallisuudessa hyvin tavallista, esimerkiksi arvioitaessa MOF:ien huokoisuutta tai adsorptiokykyä.^{6,18,19}

Lukuisia zeoliitteja esiintyy luonnonmineraaleina, mutta yleisimmin käytettyjä ovat niiden synteettiset muunnokset. Zeoliitteja käytetään runsaasti sorbentteina, katalyytteinä (maaöljyn krakkauksessa) ja ioninvaihtomateriaaleina.¹⁶ Ensimmäiset synteettiset zeoliitit valmistettiin 1940-luvulla ja 1950-luvun loppuun mennessä synteettisten zeoliittien teollinen tuotanto oli jo kovassa vauhdissa. Tänä päivänä zeoliitit ovat polttoaineteollisuuden tärkeimpiä katalyyttejä ja adsorbentteja.²⁰

Synteettisiä zeoliitteja voidaan valmistaa puhtaista pii- ja alumiinipitoisista kemikaaleista, maaperän mineraaleista tai teollisuuden sivutuotteista, kuten lentotuhkasta. Zeoliittien Si/Al-suhde vaikuttaa niiden ominaisuuksiin, kuten hapon- ja lämmönkeston, hydrofobisuuteen, kationikonsentraatioon ja absorptiokykyyn.²¹ Zeoliittien synteesi edellyttää orgaanisten tai epäorgaanisten apuaineiden, kuten amiinien, käyttöä kasvualustana. Monet kationiset zeoliitit romahtavat apuaineiden poiston aikana johtuen vahvoista isäntä–vieras-vuorovaikutuksista. MOF:eilla tämä ei usein ole ongelma ja niiden synteessissä käytettävät liuottimet ovat poistettavissa huokosrakenteesta ilman että rakenne romahtaa.²²



Kuva 3: Zeoliitteihin kuuluvan faujasiitin rakenne. Turkoosit tetraedrit esittävät primäärisiä rakenneyksiköitä ja punaiset pallot happiatomeja. Suuret oranssit pallot kuvaavat verkkorakenteen huokosia.¹⁹

Zeoliittien termistö poikkeaa MOF:eista rakenneyksiköiden osalta. Zeoliiteissa noodikohdan atomia (alumiini tai pii) yhdessä siihen sitoutuneiden happiatomien kanssa kutsutaan zeoliitin primääriseksi rakenneyksiköksi (*primary building unit*, PBU) ja useamman PBU:n yhdessä muodostamaa yksinkertaista rakennetta – kuten rengasta – kutsutaan zeoliitin sekundääriseksi rakenneyksiköksi.²¹ MOF:eissa sekundäärinen rakenneyksikkö siis kutakuinkin vastaa zeoliittien primääristä rakenneyksikköä.²⁰ Zeoliittien ominaisuuksia tarkastellaan lisää osiossa 3.4.2.

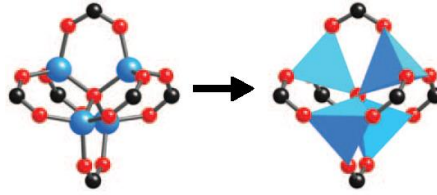
2.3. Retikulaarinen synteesi

Lähestymistapaa, jolla MOF:eja suunnitellaan ja valmistetaan, kutsutaan retikulaariseksi synteeksiksi (*reticular synthesis*) ja se perustuu rakenneosien tarkasteluun ja niiden spesifisten ominaisuuksien syy-seuraussuhteiden ymmärtämiseen ja soveltamiseen, jotka johtavat topologisesti tietynlaisen verkkorakenteen muodostumiseen. Kuten orgaanisten kopolymeerien synteessissä, myös MOF:ien synteessissä rakenneosat valitaan huolella ja tarkoituksena on, että niiden ominaisuudet ilmenevät myös tuotetussa verkkorakenteessa. Toisin kuin orgaanisissa polymeereissä, joissa monomeerien (rakenteessa toistuva yksikkö) kemiallinen koostumus ja konsentraatio määrittävät tuotettavan polymeerin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet, MOF:ien ominaisuudet – kuten ominaispinta-ala ja kanavien

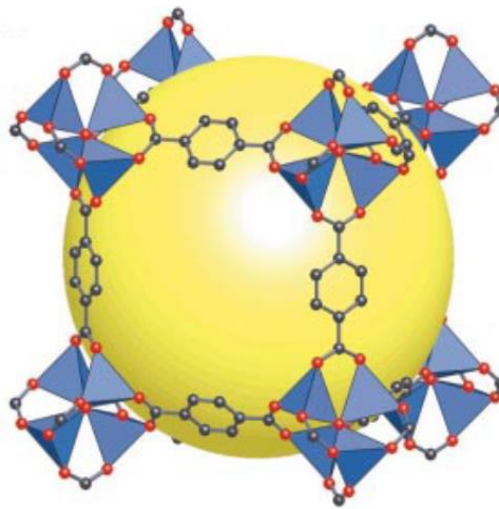
muoto ja koko – määräytyvät suuresti rakenneosasten tavoista kiinnittyä toisiinsa. MOF-synteesi vaatii rakenneosasten valinnan ja valmistamisen lisäksi jonkin verran kaukokatseisuutta arvioitaessa miten rakenneosat voivat liittyä ja näin ollen muodostaa verkkorakenteen. Mikäli MOF-rakenne pyritään valmistamaan orgaanisten ligandien ja maa- tai maa-alkalimetallien kombinaationa, on rakenteiden lopullista topologiaa usein vaikea ennustaa, johtuen alkali- ja maa-alkalimetallien huomattavasti siirtymämetalleja vapaammasta sitoutumisgeometriasta. Noodimetallin geometrinen vapaus voi näin ollen johtaa tilanteeseen, jossa polymeeristä rakennetta ei enää synny. Sen sijaan esimerkiksi siirtymämetalleista löytyy sitoutumisgeometrialtaan hyvin ennustettavia alkuaineita, kuten palladium, sinkki ja koboltti. Oikein valituilla noodimetalleilla ja ligandeilla on mahdollista valmistaa verkkorakenteita melko ennustettavasti. MOF:ien rakenteesta erotellaan usein alayksiköinä niin kutsutut sekundääriset rakenneyksiköt, jotka kuvastavat verkkorakenteen solmukohtia ligandien välissä. SBU:n käsite helpottaa samankaltaisten MOF:ien suunnittelua ja vertailua (ks. Isoretikulaariset MOF:it, kappale 2.3.2).^{12,18,23}

2.3.1. MOF-5

Tyypiesimerkki metalliorgaanisesta verkkorakenteesta on vuonna 1999 julkaistussa artikkelissa esitelty MOF-5 [$Zn_4O(BDC)_3$, BDC = 1,4-bentseenidikarboksyylaatti], joka valmistettiin sinkki(II)nitraatista ja 1,4-bentseenidikarboksyylilihaposta (H_2BDC). Verkkorakenteessa kationiset $Zn_4O(CO_2)_6$ -yksiköt (Kuva 4) toimivat SBU:ina, joita bentseenirenkaat yhdistävät jatkuvaksi, kuutiolliseksi ja kokonaisvaraukseltaan neutraaliksi verkkorakenteeksi (Kuva 5).²⁴ Jos verkkorakennetta kuvattaisiin pallo- ja tikku-mallilla, missä pallot kuvaavat verkon noodeja ja tikut ligandeja, voisi verkkorakenteen kuvitella olevan kiertyvä ja taipuisa. MOF-5:n noodit ovat kuitenkin koordinoitusti sitoutuneita, eivätkä joka suuntaan taipuvia niveliä. Lisäksi ligandeina toimivat bentseenit ovat asettuneet verkkorakenteessa toisiinsa nähden kohtisuorasti, jolloin rakenteen taipuminen mihinkään suuntaan ei ole mahdollista.¹⁸ Rakenneosastensa suhteellisesta suuruudesta ja jäykkyydestä johtuen MOF-5 on hyvin huokoinen.



Kuva 4: Oikealla tyypillinen tapa esittää $Zn_4O(CO_2)_6$ -SBU:n rakenne, missä sinkkiatomit on kuvattu sinisillä tetraedreillä. Atomien värit: C, musta; O, punainen; Zn, sininen. Kuva muokattu lähteestä.⁴¹



Kuva 5: MOF-5:n kidepakkautuminen. MOF:ien havainnekuvinna usein esitetyt suuret pallot kuvaavat suurinta tilavuutta, joka mahtuu rakenneosasten van der Waals – säteiden sisäpuolelle jäävään tilaan. MOF-5:n kohdalla pallo on halkaisijaltaan 12 Å. Atomien värit: C, musta; O, punainen. Vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.¹⁸

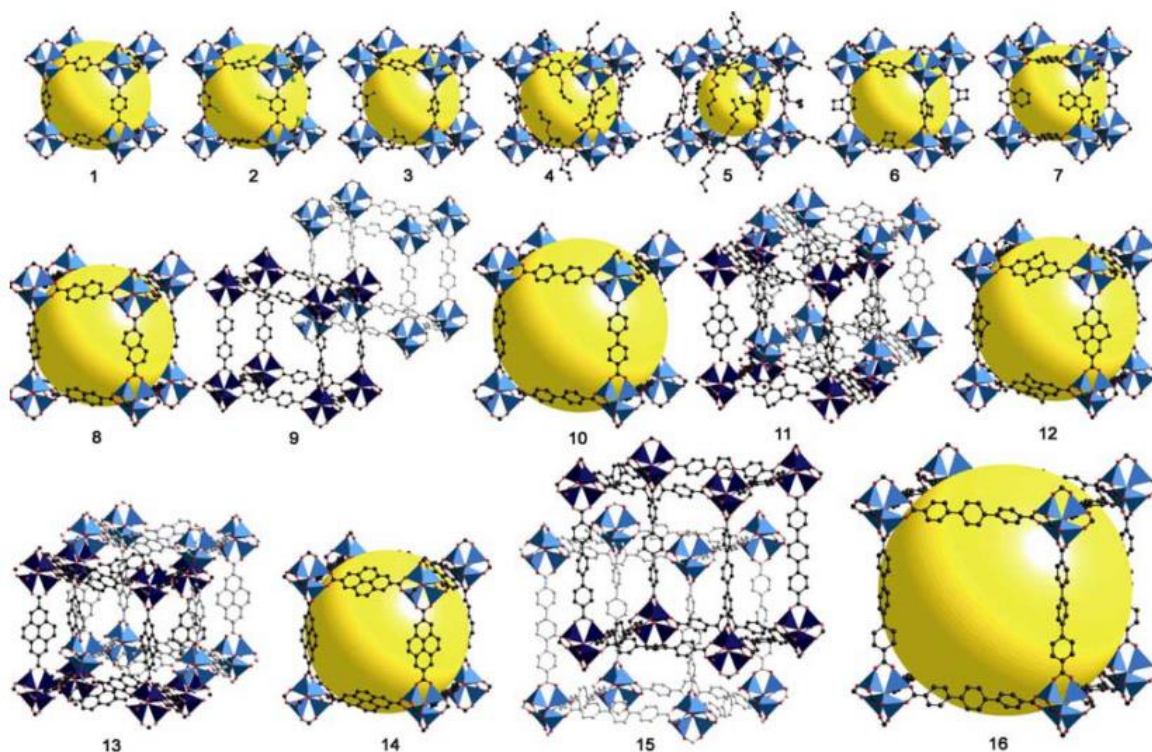
MOF-5:n huokoisuudeksi määritettiin alkuperäisessä artikkelissa noin 60 % ja huokosten sisäpinta-alaksi (Langmuir) noin $2900 \text{ m}^2/\text{g}$.²⁴ Luku vastaa noin kahden jääkiekkokaukalon (tai kymmenen tenniskentän) pinta-alaa yhtä MOF-grammaa kohden. Sittenmin samalle MOF:ille on raportoitu pinta-alan arvoja väliltä $700\text{--}3400 \text{ m}^2/\text{g}$. Suuren vaihteluvälin on arvioitu johtuvan eri synteeseillä tuotettujen MOF-kiteiden kristallografisista virheistä, kanaviin jääneistä liuotin- ja $Zn(OH)_2$ -molekyyleistä, sekä osittaisista verkkorakenteiden sisäkkäin kasvamisista, jotka pienentävät määritettyä sisäpinta-alaa.²⁵ Lisäksi eri tutkimuksissa pinta-alan määrittämismenetelmissä on usein eroja. Joka tapauksessa MOF-5:n sisäpinta-ala on hyvin suuri perinteisiin huokoisiin materiaaleihin verrattuna ja sen voidaan nähdä sysänneen MOF-tutkimuksen kunnolla käyntiin.

MOF:ien verkkorakenteiden lujuuksissa on eroja. Kovalenttiset koordinaatiosidokset, joissa noodimetalli on sitoutunut suoraan happiatomiin, ovat erittäin vahvoja. Esimerkiksi MOF-5:n SBU:n jokaista linkittymiskohtaa kohden on kaksi Zn–O-sidosta, joiden yhteisenergia on 360 kJ/mol, mikä vastaa timantin C–C-sidosta (358 kJ/mol). Vastaava energia kahdelle Cu–O-sidokselle esimerkiksi siipiras-SBU:ssa on tätäkin korkeampi, 372 kJ/mol. Sen sijaan metalli–bipyridiini–tyypin verkkorakenteet voivat herkemmin romahtaa vierasmolekyylien poistossa, sillä keskusmetallin ja bipyridiinin typen välinen sidos on paljon heikompi kuin M–O-sidokset (Cu(I)–N noin 55 kJ/mol ja Cu(II)–N noin 90 kJ/mol).¹⁸ MOF-5:n SBU:n purkamiseksi täytyisi katkaista 12 Zn–O -sidosta, kun taas esimerkiksi tetraedrisessä koordinaatioympäristössä olevan metallin irrottamiseksi ligandista täytyisi katkaista vain neljä M–L-sidosta.²⁶ Vahvat koordinaatiosidokset eivät kuitenkaan suoraan tarkoita, että verkkorakenne olisi kemiallisesti täysin inertti. Vahvoista koordinaatiosidoksista huolimatta kationiset metallinoodit ovat usein vesipitoisessa ympäristössä alttiita hydrolyysille, jossa yksittäiset metalli-ligandisidokset purkautuvat ja vesimolekyylit sitoutuvat ligandin sijasta metalliin. Esimerkiksi MOF-5:n tapauksessa sen huokosrakenteessa on havaittu rakenteellista rapautumista, jos liuotinmolekyylit on poistettu huokosista ja rakenne on altistettu ilmankosteudelle.²⁷

2.3.2. IRMOF:it

MOF:eja, joilla on keskenään sama topologia, mutta erilainen kemiallinen rakenne, kutsutaan isoretikulaarisiksi. Isoretikulaaristen MOF:ien (*isoreticular MOF*, IRMOF) synteesi perustuu erilaisiin SBU-malleihin, ja sitä kautta samankaltaisten orgaanisten molekyylien ja noodimetallien sitoutumisen parempaan ennustettavuuteen. Sitoutumispaikkojen lukumäärä, niiden keskinäinen geometrinen sijoittuminen ligandissa ja synerginen kemiallinen luonne suosivat usein topologialtaan samankaltaisia rakennemalleja. Tällöin esimerkiksi saman topologian omaavan systeemin huokoskokoa voidaan kasvattaa rakennemallista toiseen muuttamalla käytettävän ligandin fyysistä mittaa sitoutumiseen osallistuvien kemiallisten ryhmien välillä. Tätä tietoa hyödyntäen on pystytty systemaattisesti valmistamaan eri MOF:eista isoretikulaarisia sarjoja. Esimerkiksi MOF-5:stä on johdettu 16 erilaista IRMOF:ia, joissa huokosten kokoa ja funktionaalisuutta on muunneltu eri kokoisia dikarboksyylihappoligandeja käyttämällä (Kuva 6). Myös monista muista

verkkorakenteista, kuten HKUST-1:stä²⁸ (käytetään myös nimeä MOF-199), UiO-66:sta²⁹ ja MIL-53:sta³⁰ on valmistettu useita IRMOF:eja.



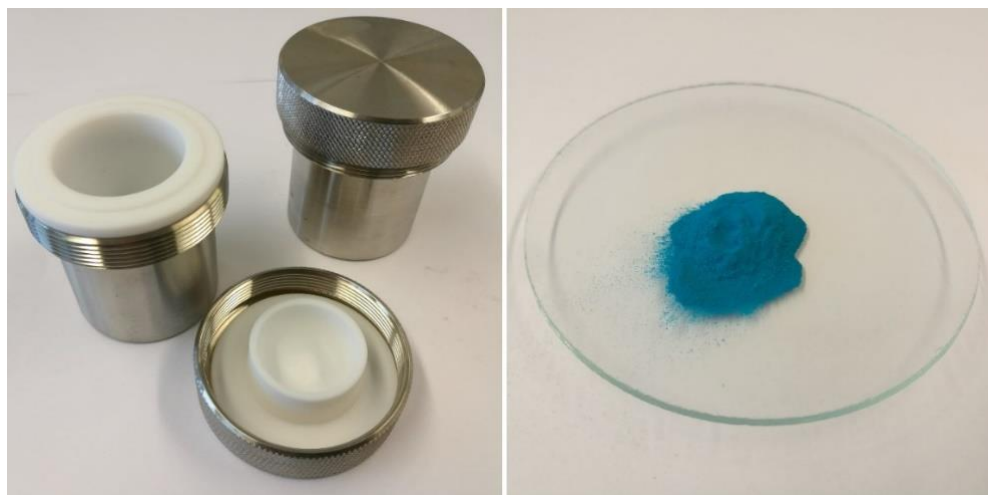
Kuva 6: IRMOF-sarja, missä orgaanisen ligandin funktionaalisuus (1–7) ja pituus (8–16) vaihtelevat. Ligandien pituuden kasvattamisesta seuraa usein myös (useimmiten ei-toivottu) rakenteiden sisäkkäin kasvaminen (9, 11, 13 ja 15).²⁸

Retikulaarisella synteessillä on pystytty tuottamaan isoretikulaarisia MOF:eja, joiden tilavuus on alkuperäiseen MOF:iin nähden yli kymmenkertainen. Tämä on saavutettu korvaamalla alkuperäiset noodeja yhdistävät ligandit pidemmällä, samalla tavoin suuntautuvilla ja noodeihin kiinnittyvillä ligandeilla.^{28,31} Koska monet metallit muodostavat metalli–karboksylaatti-yksiköitä, voidaan isoretikulaarisia MOF:eja valmistaa myös korvaamalla alkuperäisen MOF:in SBU:iden noodimetallit toisilla metalleilla. Näin on valmistettu esimerkiksi verkkorakenteita, joilla on HKUST-1:n topologia, mutta joiden siipirasgeometrian muodostavat kupari-ionit on korvattu raudalla³² tai kromilla³³.

2.4. MOF:ien valmistus

Metalliorganisen huokosmateriaalin synteesisuunnittelussa tärkeänä lähtökohtana on ominaisuuksiltaan oikeanlaisten rakenneosien (noodikohtien metalli ja solmukohdat toisiinsa liittävä ligandi) valinta. Osasten valintaa määrittävät osittain tavoiteltavan rakenteen topologia, sen huokosrakenteen funktionaalisuus, sekä rakenteelliset ja fysikaaliskemialliset ominaisuudet. Myös itse noodimetallin ja ligandin koordinaatiogeometriset ominaisuudet, sekä mahdollisten sitoutumispaikkojen lukumäärä ovat tärkeässä roolissa, jotta tavoiteltu rakenteellinen topologia on ylipäätään synteessin lopputuloksena saavutettavissa. Itse synteesiä suoritettaessa rakenneosasten eheyden (funktionaalisuus ja konformaatio) säilyminen on ensiarvoisen tärkeää, sillä rakenneosien ominaisuudet periytyvät suurelta osin muodostuvaan verkkorakenteeseen. Reaktio-olosuhteet täytyy asettaa kyllin miedoiksi osasten kemiallisen koostumuksen säilyttämiseksi, mutta samalla tarpeeksi reaktiiviseksi metalliorganisten koordinaatiosidosten muodostumiseksi niiden funktionaalisten ryhmien ja metallinoodien välille, joiden kautta verkkorakenne on ensisijaisesti suunniteltu muodostuvan. Tyypillisen MOF-synteessin tuloksena polymeeriset MOF-materiaalit ovat liukenemattomia synteessin reaktioluottimeen ja näin ollen saostuvat ulos liuottimesta kiteisinä jauheina tai (olosuhteiden ollessa optimaalisia) myös yksittäiskiteisenä. Synteessissä käytettävien komponenttien liukoisuusominaisuudet ovat usein toisistaan merkittävästi poikkeavia, minkä seurauksena sopivan reaktioluottimen valinta voi olla haasteellista. Solvotermiset reaktio-olosuhteet ovat yksi eniten MOF-syntetiikassa hyödynnettävistä synteositekniikoista. Kohotetun lämpötilan ja reaktion aikana muodostuvan paineen vaikutuksesta komponenttien liukoisuus on suurempi samalla kun niiden keskinäinen reaktiivisuus kasvaa. Ligandien ollessa monissa tapauksessa polykarboksyylihappoja, voidaan niiden reaktiivisuutta ja liukoisuutta parantaa merkittävästi lisäämällä reaktioon vähäinen määrä apuainetta, jolla happo saatetaan anioniseen muotoon. Lopulta synteessin ennustettavuutta kuitenkin rajoittavat rakenteiden muodostumista ohjaavat molekyylien väliset voimat ja usein rakenneosasten yhteenliittyminen halutulla tavalla edellyttää huolellista synteesiolosuhteiden tunnistamista ja säätämistä. Kaikkein labiilimpien reaktioiden osalta jo vähäisetkin muutokset esimerkiksi liuosten konsentraatioissa, liuottimen poolisuudessa, pH:ssa tai lämpötilassa saattavat johtaa huonompilaatuisiin kiteisiin, matalampiin saantoihin tai jopa kokonaan eri lopputulokseen. Toisaalta merkittävä osa

MOF-syntetiikasta on nykyään jo tehtävissä kohtuullisen robusteissa olosuhteissa hyvällä saannolla, ja niin että synteessin energiakulutuskin on kohtuullisen alhainen: solvotermisten reaktioiden lämpötilojen vaihdellessa huoneenlämpötilan ja n. 200 °C:n välillä ja reaktioaikojen ollessa tyypillisesti muutamasta tunnista muutama vuorokautteen.¹²



Kuva 7: MOF-synteesissä käytettäviä pienoisautoklaaveja (vasen) ja jauhemainen synteesituote (oikea).

Solvotermisissä reaktioissa lähtöaineet yhdistetään tavallisesti laimeina liuksina poolisissa liuottimissa, kuten vedessä, alkoholeissa, asetonissa tai asetonitrillissä, ja kuumennetaan suljetuissa astioissa, kuten teflonpinnoitetuissa teräsaatoklaaveissa (Kuva 7) tai paineen kestävässä lasireaktoreissa. Usein käytetään liuotinseoksia liuoksen poolisuuden ja liuotin–ligandi-vaihdon kinetiikan säätämiseen ja siten kiteiden kasvun tehostamiseen.¹² Liuotinvalinnalla on usein ohjaava vaikutus muodostuvan MOF:in huokosten kokoon ja muotoon.³⁴ Esimerkiksi koordinoivat liuotinmolekyylit voivat kiinnittyä metallinoodin koordinaatiopiirille toimien terminoivina yksikköinä. Koordinoimattomat liuotinmolekyylit taas voivat toimia MOF-synteesin alussa eräänlaisena templaattina, jonka ympärille verkkorakenne alkaa muodostua. Toisaalta useamman ligandin MOF-synteesissä metallin koordinaatiopiiriin väliaikaisesti asettuneet liuotinmolekyylit voivat myös määrätä missä järjestyksessä eri ligandit metallinoodeihin kiinnittyvät. Jo tunnettujen MOF-rakenteiden bulkkimääriä valmistettaessa kiderakennemäärityksen kannalta oleellisten yksittäiskiteiden valmistaminen ei enää ole tarpeen, jolloin reaktioaikoja voidaan usein lyhentää ja

komponenttien konsentraatioita liuoksessa kasvattaa suurempien saantojen mahdollistamiseksi. Synteesin lopputuotteena muodostuvan mikrokiteisen tuotteen koostumus on varmennettavissa esim. jauheröntgendiffraktion, elektronimikroskopian ja spektroskooppisten menetelmien, kuten FITR ja Raman, avulla.¹²

2.4.1. Post-synteettinen muokkaus

Edellä mainittujen IRMOF:ien kaltaisia verkkorakenteita on perinteisesti valmistettu muokkaamalla orgaanista ligandia *ennen* sen käyttöä solvotermisessä MOF-synteesissä. Vaikka tällä tavoin on saatu tuotettua funktionaalisesti monipuolisia MOF:eja, on MOF:ien huokosten sisäpuolelle suuntautuvien funktionaalisten ryhmien kirjo ollut suhteellisen suppea. Tämä johtuu suurelta osin siitä, että kaikki funktionaaliset ryhmät eivät kestä solvotermisissä reaktioissa vallitsevia olosuhteita (korkea lämpötila ja paine). Vaihtoehtoinen tapa valmistaa isoretikulaarisia MOF:eja on funktionalisoida niitä solvotermisen synteesin *jälkeen*. Post-synteettinen muokkaus (*postsynthetic modification*, PSM) mahdollistaa aiempaa monipuolisemman ja tarkemman MOF-rakenteeseen liitettävien funktionaalisten ryhmien määrän ja kemiallisen koostumuksen säätelyn. Monissa MOF-synteesissä alun alkaen muodostunut verkkorakenne voidaan nähdä eräänlaisena prekursorina, joka PSM:n avulla saavuttaa lopullisen muotonsa ja ominaisuutensa. PSM:llä voidaan tuottaa topologisesti identtisiä, mutta funktionaalisuudeltaan toisistaan eroavia MOF:eja tai vaihtoehtoisesti topologiaaltaan erilaisia, mutta funktionaalisuudeltaan identtisiä MOF-rakenteita. Näin ollen PSM-tekniikan hyödyntäminen edesauttaa myös erilaisten MOF:ien topologian ja funktionaalisuuden välisten suhteiden ymmärtämistä.³⁵

Ding *et al.* hyödynsivät PSM-tekniikkaa vuonna 2016 julkaistussa tutkimuksessaan, missä he muokkasivat MOF-5:n rakennetta polymeroimalla sen kanaviin polynaftaleenia, jonka seurauksena huokosrakenne muuttui hydrofobiseksi. Tutkimuksen tavoitteena oli parantaa hiilidioksidin sitoutumista MOF-rakenteessa veden läsnä ollessa. Alkuperäisen MOF:in hiilidioksidiadsorptiokapasiteetista yli 90 % säilyi, vedenkestävyys parani huomattavasti, adsorptiokyky kaksinkertaistui (ollen lopulta 78 cm³/g) ja CO₂-selektiivisyys kasvoi merkittävästi.³⁶ Myös Su *et al.* saivat parannettua tutkimansa MOF:in vedenkestoa ja hiilidioksidinsitomiskykyä hyödyntämällä post-synteettistä muokkausta. Vuonna 2017 julkaistussa artikkelissaan he ilmoittivat syntetisoineensa tunnettua MOF:ia Mg-MOF-74 ja korvanneensa jatkoreaktiossa verkkorakenteen keskusmetalleihin koordinoituneet liuotinmolekyylit

tetraetyleenipentamiinilla (TEPA). Jälkisynteettisesti lisätty polyamiini paransi MOF:in hiilidioksidiadsorptiota n. 15 %, TEPA-MOF:in hiilidioksidiadsorptiokyvyn ollessa 1 atm paineessa ja 25 °C lämpötilassa 26,9 m-%.³⁷

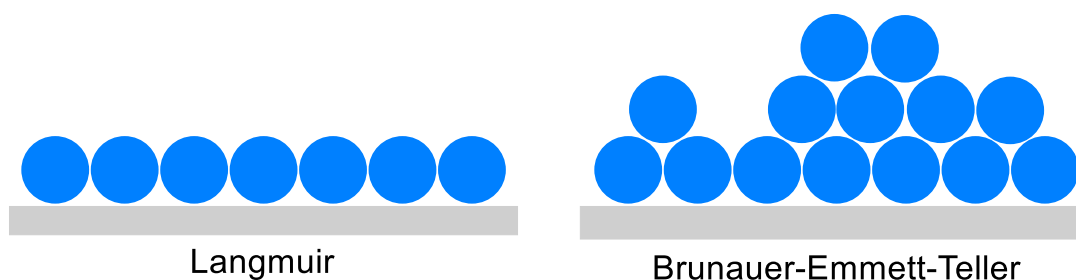
2.5. Ominaisuudet

Varhainen kiinnostus MOF-tutkimuksessa painottui niiden soveltamiseen kaasujen, kuten vedyn ja metaanin, varastoinnissa. Viime vuosina varastointitekniikoiden ohella erityisesti fysikaaliskemialliset erottelutekniikat ja hiilidioksidin talteenotto ovat nousseet intensiivisen tutkimuksen keskiöön. Monissa tutkimuksissa MOF:ejä on hyödynnetty klassisina mikrohuokoisina materiaaleina, mikä on ymmärrettävää, sillä MOF:ien tunnetusti suuri aktiivinen sisäpinta-ala lisää merkittävästi heikosti vuorovaikuttavien kaasumolekyylien van der Waals –vuorovaikutusmahdollisuuksia adsorbenttimateriaalin kanssa. Lisäksi eri MOF-rakenteiden omatessa erilaisia huokoskokoja ja -muotoja, voidaan oikeanlaisella MOF-rakenteen valinnalla vaikuttaa positiivisesti eri vierasmolekyylien keskinäiseen adsorptio- ja kulkeutumiskinetiikkaan, jos tavoitteena on käyttää MOF-adsorbentteja esimerkiksi selektiivisessä kaasujen talteenotossa. MOF:eilla on kuitenkin myös monia erityisominaisuuksia, jotka erottavat ne perinteisistä mikrohuukoisista materiaaleista. Näitä voivat tapauskohtaisesti olla esimerkiksi konjugoituneista orgaanisista ligandeista seuraava luminoiteetti, molekyyliadsorptiosta tai ympäristönmuutoksesta seuraava rakenteen taipuisuus, varauksensiirtokyky, korkea lämmönkesto (orgaanisiin polymeereihin verrattuna), sähkönjohtavuusominaisuudet, sekä pH-riippuvainen stabiilius.³⁸ Seuraavaksi esitellään joitakin tutkittuja MOF:ien erityisominaisuuksia.

2.5.1. Pysyvä huokoisuus

MOF:ien huokoisuus määritetään tavallisesti typpikaasun adsorptioisotermeistä 77 K lämpötilassa käyttäen joko Brunauer-Emmett-Teller- (BET) tai Langmuir-mallia. Usein tutkimuksissa molemmilla menetelmillä lasketut pinta-alat on raportoitu. Esimerkiksi MOF-5:n Langmuir-pinta-alaksi on määritetty 2517 m²/g ja BET-pinta-alaksi 2304 m²/g.¹⁹ Langmuir-malli antaa poikkeuksetta BET-mallia korkeamman pinta-ala-arvion, sillä malli olettaa adsorbaattien (typpimolekyylien) kerrostuvan materiaalin pinnalle vain yksikerroksisesti (Kuva 8). BET-malli on Langmuir-mallin laajennus, joka huomioi myös monikerroksisen adsorption huokospinnalle. Nykyisin

BET-mallia käytetään standardina (ISO 9277) huokoisten kappaleiden pinta-alojen määrittämisessä huolimatta siitä, että malli olettaa tarkasteltavan pinnan tasaiseksi.³⁹ Vuonna 2007 tehty tutkimus osoitti, että simuloituista tyypikaasun adsorptioisotermistä lasketut BET-pinta-alat vastaavat hyvin kokeellisesti määritettyjä pinta-aloja.⁴⁰ BET-pinta-aloja tarkasteltaessa on kuitenkin huomioitava, että verkkorakenteelle määritetty pinta-ala riippuu laskuissa käytetystä painealueesta.



Kuva 8: Adsorbenttien kerrostuminen pinnalle Langmuir- ja BET-mallien mukaan.

MOF-rakenteen muodostuessa sen metallinoodien ja ligandimolekyylien vahvoista sidoksista rakentuvan verkoston sisään jää usein heikoilla vuorovaikutuksilla kiinnittyneitä liuotinmolekyyliä ja vastaioneita. Joissain tapauksissa nämä kanavia täyttävät molekyylit ja ionit kytetään poistamaan ja korvaamaan esimerkiksi typpellä siten, että MOF:in verkkorakenne ei romahda. Tällaisia ”tyhjennettyjä” MOF:eja kutsutaan pysyvästi huokoisiksi tai aktivoituiksi. MOF:ien sisäpinnan atomit muodostavat keskinäisillä sidoksillaan vankan rakennustelineiden kaltaisen mikroverkoston, jossa vierasmolekyylielle on runsaasti sitoutumiskohtia. Muissa huokoisissa kiinteissä aineissa, kuten zeoliiteissa ja molekyyliseuloissa vierasmolekyylien sorptiokapasiteetti on usein alhaisempi johtuen pienemmästä aktiivisesta pinta-alasta.¹⁸ Kuten edellä esitellylle MOF-5:lle kerrottiin, MOF:ien sisäpinta-alat voivat olla useita tuhansia neliömetrejä grammassa. Esimerkiksi MOF-210:llä huokostilavuudeksi on mitattu $3,60 \text{ cm}^3/\text{g}$ ja sisäpinta-alksi jopa $6240 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) / $10400 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir).⁴¹

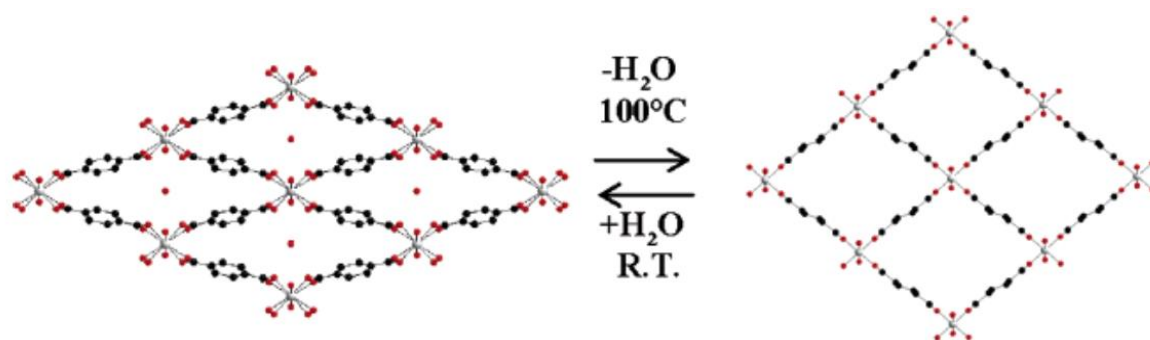
2.5.2. Terminen kestävyys

MOF:ien lämmönkestoa voidaan analysoida termogravimetrisellä analyysillä (TGA). Pääsääntöisesti liuotinmolekyylien poistuminen verkkorakenteesta havaitaan TG:llä

tapautuvan n. 50 - 150 °C välillä ja liuotinvapaan verkkorakenteen terminen hajoaminen tapahtuu tyypillisesti vasta lämpöalueella 250–500 °C.^{17,42,43} MOF:ien korkea terminen kestävyys on seurausta rakenteen vahvoista kemiallisista sidoksista (kuten C–C, C–H, C–O ja M–O). Korkeiden lämpötilojen kestävyys tekee mahdolliseksi MOF:ien hyödyntämisen erilaisissa olosuhteissa. Vaikka klassisiin orgaanisiin polymeereihin verrattuna MOF:ien lämmönkesto on hyvä, häviävät ne silti vertailussa esimerkiksi epäorgaanisille zeoliiteille.

2.5.3. Dynaamiset verkkorakenteet

Ensimmäisen sukupolven MOF-rakenteista olivat jäykkärakenteisia ja niiden uniikit ominaisuudet pohjautuivatkin juuri taipumattomaan verkkorakenteeseen, mutta nämä MOF:it eivät kestäneet liuotinsisällön poistamista verkkorakenteen romahtamatta. Nykyisin tutuimmat, toisen sukupolven MOF:it ovat myös jäykkärakenteisia, mutta itsekantavia, eli niistä liuotin kyetään poistamaan vaurioittamatta verkkorakennetta. Näiden lisäksi oma luokkansa ovat modernit kolmannen sukupolven MOF:it, jotka ovat rakenteeltaan ulkoisen ärsyksen myötävaikutuksesta dynaamisesti muuttuvia (elastisia).



Kuva 9: MIL-53:n verkkorakenteen “hengittäminen” veden sitoutuessa (vasen) ja vapautuessa (oikea). R.T. = huoneenlämpö.¹²⁰

Kenties tunnetuin dynaaminen MOF on 2004 julkaistussa artikkelissa esitelty MIL-53, jonka rakenne muuttuu muotoaan vesimolekyylien vetysitoutumisen seurauksena (Kuva 9). Syntetisoidun MIL-53:n kanavista haihdutetut liuotinmolekyylit jättävät jälkeensä verkkorakenteen, jonka kidehilan läpi jatkuvat 1D-kanavat ovat

halkaisijamitoiltaan $8,5 \times 8,5 \text{ \AA}$. Huoneenlämmössä tämä rakenne absorboi vettä kanaviinsa taipuen muotoon, jossa kanavien uudet mitat ovat $2,6 \times 13,6 \text{ \AA}$.⁴⁴

Monet dynaamiset MOF:it ovat sisäkkäin kasvaneita (*interpenetrated*) (Kuva 6). Sisäkkäiset verkkorakenteet voivat liikkua toistensa lomitse muuttaen niiden väliin jäävien huokosten kokoa, sallien näin tietyn kokoisten molekyylien adsorboinnin.⁴⁵ Kitaura *et al.* esittelivät vuonna 2003 sisäkkäisesti kerrostuneista 2D-levyistä rakentuvan MOF:in – $\text{Cu}(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})$ (dhbc = 2,5-dihydroksibentsoehappo, 4,4'-bpy = 4,4'-bipyridiini) – jonka rakenne mahdollisti erilaisten kaasuja (CO_2 , CH_4 , O_2 ja N_2) adsorboitumisen paineselektiivisesti.⁴⁶ Selektiivinen adsorptio dynaamisiin MOF:eihin voi myös olla seurausta vierasmolekyylien aktivoimasta kanavan aukeamisesta. Näin on havaittu tapahtuvan esimerkiksi MOF:in $\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})$ (pzdc = pyratsiini-2,3-dikarboksylaatti, dpyg = 1,2-dipyridyyliglykoli) ahtaiden 1D-kanavien sitoessa kaasuja: vierasmolekyylit voivat vetysitoutua MOF:in ligandeihin saaden verkkorakenteen kanavat aukeamaan lisäädsorptiolle.⁴⁷ Sen sijaan poolittomat molekyylit, kuten metaani eivät kykene adsorboitumaan tiiviiseen verkkorakenteeseen. Paineen ja vierasmolekyylien lisäksi verkkorakenteen taipumisen voi aktivoida esimerkiksi lämpötila, valo tai magneettikenttä. Ulkoisesta ärsykkeestä seuraa tyypillisesti 2–4 Å suuruisia muutoksia verkkorakenteen mukautuessa uuteen konformaatioon, mutta jopa yli 10 Å atomaariset paikkamuutokset ovat mahdollisia.²²

2.5.4. Avoimet metallipaikat

Metallisolmukohdat voivat vankan rakenteen lisäksi antaa MOF:ille fysikaalisia ominaisuuksia. Siipiratasrakenteisiin ja joihinkin muihin kaksimetalisiin klustereihin voi olla aksiaalisesti kiinnittynyt neutraaleja ligandeja, jotka eivät osallistu verkkorakenteen muodostukseen. Tällaiset ligandit voidaan post-synteettisellä muokkauksella poistaa verkkorakenteesta kuumentamalla tai vakumoimalla. Ligandien poiston jälkeen nämä koordinatiivisesti tyydyttymättömät metallipaikat toimivat hyvinä selektiivisinä sitoutumiskohtina uusille vierasmolekyyilleille.¹⁸ Esimerkiksi HKUST-1:n on tutkimuksessa havaittu kykenevän toimimaan selektiivisenä katalyyttinä terpeenijohdannaisten isomerisaatiolle johtuen juuri sen aktivoidussa rakenteessa esiintyvistä avoimista metallipaikoista.⁴⁸

Avoimia metallipaikkoja sisältävien MOF:ien hiilidioksidiselektiivisyys ja -sitomiskyky perustuvat niiden metallikohtien positiivisesta osittaisvarauksesta aiheutuvaan Lewis-happamuuteen. Suuren kvadrupolimomenttinsa ja polaarisuutensa vuoksi hiilidioksidi sitoutuu metallikohtiin voimakkaammin kuin esimerkiksi typpi, minkä vuoksi näitä metallikohtia sisältäviä verkkorakenteita voitaisiin mahdollisesti hyödyntää esimerkiksi hiilidioksidin erotukseen savukaasuista, joissa hiilidioksidi ja typpikaasu edustavat tyypillisesti n. 90 % kaasukoostumuksesta (aiheesta lisää kappaleessa 3.5).^{49,6}

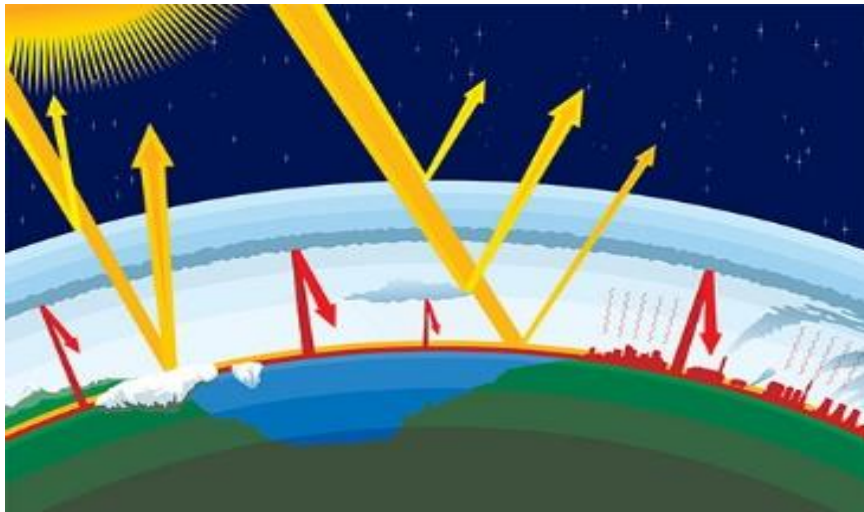
2.6. Käytännön sovellukset

Aikaisemmin mainitut MOF:ien ominaisuudet, kuten kemiallisesti vahva kiderakenne, poikkeuksellinen huokoisuus ja rakenteen monipuolinen muokattavuus tekevät MOF:eista mielenkiintoisen materiaalin moniin sovelluskohteisiin. Tutkimuksen kohteina ovat olleet muun muassa verkkorakenteiden hyödyntäminen kaasujen (kuten H₂, CO₂, CH₄ ja C₂H₂) varastoinnissa^{50,39} ja erottamisessa⁶; katalyytteinä^{51,52}; epälineaarissa optiikassa⁵³; erilaisina kemiallisina⁵⁴ ja luminoivina⁵⁵ sensoreina sekä biolääketieteen sovelluksissa⁵⁶. Vaikka useimmissa edellä mainituista kohteista tutkimus on vasta alkutaipaleella, on muutamia kaupallisia sovelluksiakin jo olemassa.

NuMat Technologies julkisti syksyllä 2016 ION-X –tuotantolinjan, jolla se valmistaa MOF:eilla täytettyjä kaasusylintereitä elektroniikkateollisuuden käyttämien myrkyllisten kaasujen, kuten arseenin, fosfidien ja booritrifluoridien turvallisempaan varastointiin.⁵⁷ Samana vuonna markkinoille esiteltiin myös MOF Technologiesin valmistama TruPick, hedelmien ja vihannesten säilyvyyttä parantava tuote, joka perustuu sen sisältämän MOF:in vedessä vapauttamaan 1-metyylisyklopropeeniin (1-MCP). 1-MCP sitoutuu hedelmien etyleenireseptoreihin hidastaen niiden ennenaikaista kypsymistä ja siten parantaen hedelmien säilyvyyttä.⁵⁸ Jo vuonna 2000 MOF-tutkimuksen veteraani, Kalifornian yliopiston professori Omar Yaghi käynnisti tutkimusyhteistyön kemikaaliryitys BASF:in kanssa selvittääkseen MOF:ien kaupallista potentiaalia. Yhteistyöstä pisimmälle edennyt projekti oli MOF:ien hyödyntäminen metaaniautojen tankeissa: erinomaisen adsorptiokykynsä ansiosta MOF-tankkiin saatiin mahtumaan kaksi–kolmekertaa enemmän metaania kuin tavalliseen tankkiin. Öljynhinnan jyrkkä lasku kuitenkin tyrehdytti metaaniautomarkkinat, minkä vuoksi projekti keskeytettiin.⁵⁹

3. Hiilidioksidi ja sen talteenotto

Maan ilmastojärjestelmä saa energiansa auringon säteilystä. Koska Maan lämpötila on pysynyt vuosisatoja lähes muuttumattomana, on Maahan tulevan ja Maasta poistuvan energian määrän täytynyt pysyä likimain tasapainossa. Auringosta saapuvasta lyhytaaltoisesta säteilystä noin puolet absorboituu Maan pintaan. Noin 30 % lyhytaaltoisesta säteilystä heijastuu kaasusta, aerosoleista, pilvistä ja maanpinnasta (albedo) takaisin avaruuteen ja noin 20 % absorboituu ilmakehään. Maanpinnalla syntyvä pitkäaaltonen säteily absorboituu suurelta osin ilmakehän molekyyleihin – vesihöyryyn, hiilidioksidiin, metaaniin, typpioksideihin ja muihin kasvihuonekaasuihin – ja pilviin, jotka emittoivat pitkäaaltoista säteilyä kaikkiin suuntiin. Alaspäin suuntautuva osuus tästä säteilystä lisää alailmakehän ja maanpinnan lämpötilaa (Kuva 10). Tätä kutsutaan kasvihuoneilmiöksi. Globaalissa energiabudjetissa tapahtuvat muutokset ovat seurausta muutoksesta joko Auringosta saapuvan säteilyn määrässä tai Maasta poistuvan pitkäaaltoisen säteilyn määrässä.⁶⁰ Ihmisen toiminnan seurauksena ilmakehään kasaantuvat kasvihuonekaasupäästöt voimistavat luonnollista kasvihuoneilmiötä lämmittäen ilmastoa.⁵

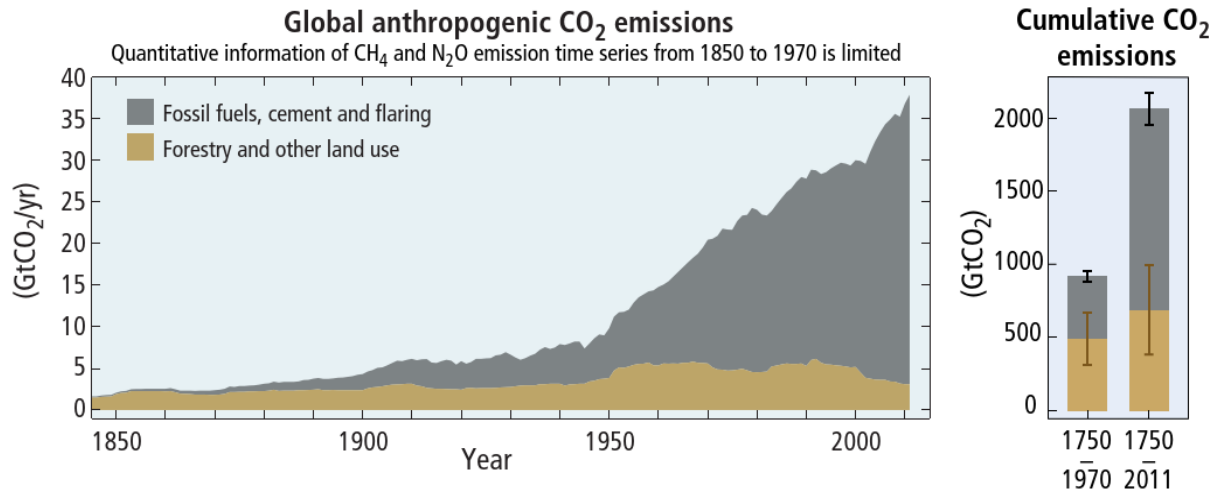


Kuva 10: Yksinkertaistettu esitys kasvihuoneilmiöstä.¹²¹

3.1. Huoli hiilidioksidista

Hiilidioksidi (CO₂) on merkittävä kasvihuonekaasu, jonka pitoisuus ilmakehässä on kasvanut jyrkästi sitten 1700-luvun puolivälin teollisen vallankumouksen.^{5,3} Vuonna 1992 luodun YK:n ilmastonsuojelun puitesopimuksen (*U.N. Framework Convention on Climate Change*, UNFCCC) tavoitteeksi asetettiin ”kasvihuonekaasujen pitoisuuden vakauttaminen tasolle, jolla voitaisiin välttää vaaralliset häiriöt ilmastossa”.⁵ Ilmakehään päätyneen hiilidioksidin pitkistä eliniästä johtuen kasvihuonekaasujen pitoisuuden stabiloiminen edellyttää kuitenkin hiilidioksidipäästöjen pienentämistä murto-osaan nykyisestä. Mitä alhaisemmaksi tavoiteltava taso asetetaan, sitä nopeammin globaalien hiilidioksidipäästöjen vähentämisen pitäisi alkaa. Vuonna 2016 voimaan tulleen ja tähän päivään mennessä 185 maan ratifioiman Pariisin ilmastopimuksen tavoitteeksi on asetettu maapallon keskilämpötilan nousun pitäminen selvästi alle kahdessa asteessa esiteolliseen aikaan nähden ja pyrkimys lämpötilannousun rajaamiseen alle 1,5 asteeseen.⁶¹

Teollista aikaa edeltäneen 420 000 vuoden aikana ilmakehän hiilidioksidipitoisuus on vaihdellut välillä 180–300 ppm.⁶² Teollistumisen alun jälkeen hiilidioksidin (ja muiden kasvihuonekaasujen, kuten metaanin ja dityppioksidin) pitoisuus ilmakehässä on noussut ennennäkemättömän jyrkästi.⁶³ Helmikuussa 2019 ilmakehän hiilidioksidipitoisuus oli jo noin 408 ppm.⁶⁴ Aikavälillä 2000–2010 kasvihuonekaasupäästöt olivat historian korkeimmat; hiilidioksidi-, metaani- ja typpioksidipitoisuudet eivät ole olleet yhtä korkealla ainakaan viimeiseen 800 000 vuoteen.³ Hiilidioksidipäästöt ovat jo aiheuttaneet peruuttamattomia muutoksia ilmastossa ja tulevat muutokset ovat sitä suurempia mitä korkeammiksi päästöt ehtivät kasvaa ennen kuin niitä aletaan pienentää. Solomon *et al.* arvioivat raportissaan, että mikäli ilmakehän hiilidioksidipitoisuus seuraavan vuosisadan aikana nousee välille 450–600 ppm, tulee tästä väistämättömästi seuraamaan kovaa alueellista kuivuutta ja sadevähennyksiä sekä merenpinnannousua. He myös huomauttivat, että vaikka hiilidioksidipäästöt saataisiin heti loppumaan, ilmaston lämpötila pysyisi likimain samana ($\approx \pm 0,5$ °C) vielä vuosituhaten loppuun asti. Tämä selitettiin johtuvan lämpöä varastoivien valtamerien lämpöhäviöstä, joka kompensoi ilmakehän hiilidioksidimäärän vähenemisestä aiheutuvaa jäähtymistä.⁴



Kuva 11: Ihmisperäiset hiilidioksidipäästöt $\text{GtCO}_2/\text{vuosi}$.³

Teollisen vallankumouksen jälkeen (1750–2011) tuotetuista kumulatiivisista ihmisperäisistä hiilidioksidipäästöistä (2040 ± 310 Gt) noin puolet on tuotettu viimeisen 40 vuoden aikana ja niistä noin 40 % (880 ± 35 Gt) on myös pysynyt ilmakehässä loppujen ollessa varastoituneena maahan ja valtameriin (Kuva 11). Valtamerien arvioidaan varastoituneen noin 30 % ihmisen hiilidioksidipäästöistä, mikä on johtanut merten happamoitumiseen.³

3.2. Hiilidioksidin lähteet

Vuosittaiset ihmisperäiset kasvihuonekaasupäästöt ovat noin 50 $\text{GtCO}_2\text{-ekv}$ ($\text{CO}_2\text{-ekv}$ = hiilidioksidiekvivalentti, luku ilmaisee kasvihuonekaasun määrää hiilidioksidiksi muunnettuna). Fossiilisten polttoaineiden, eli kivihillen, öljyn ja maakaasun poltosta, sekä teollisuuden prosesseista syntyvä hiilidioksidi (runsaat 30 Gt) edustaa yli 60 % kaikista ihmisperäisistä kasvihuonekaasupäästöistä. Kun mukaan lasketaan vielä metsätalouden ja muun maankäytön hiilidioksidipäästöt, edustaa näistä syntyvä hiilidioksidi yli 70 %:a ihmisen tuottamista kasvihuonekaasupäästöistä. Loput päästöistä ovat pääasiassa metaani-, dityppioksidi- ja CFC-kaasuja.³ Vuonna 2017 fossiilisten polttoaineiden käytöstä johtuvista hiilidioksidipäästöistä noin 9,3 Gt (27,6 %) tuotettiin Kiinassa ja noin 5,1 Gt (15,2 %) Yhdysvalloissa. Näiden lisäksi suuria päästöjen aiheuttajia ovat muut väkirikkaat maat, kuten Intia (2,3 Gt; 7,0 %), Venäjä (1,5 Gt; 4,6 %) ja Japani (1,2 Gt; 3,5 %). Vertailun vuoksi, Suomen hiilidioksidipäästöt fossiilisten polttoaineiden poltosta vuonna 2017 olivat noin 45 Mt, mikä edustaa noin 0,1 % koko maailman polttoainepäästöistä.⁶⁵ Jos taas tarkastellaan

valtioiden asukaslukuihin suhteutettuja päästöjä, on Suomi eniten saastuttavien maiden listalla sijalla 42 (8,3 t_{CO2}/asukas) Kiinan ollessa vasta sijalla 52 (7,0 t_{CO2}/asukas). Tämän listan kärkeä hallitsevat Lähi-Idän ja Väli-Amerikan maat, ensimmäisenä Qatar, missä päästöt ovat n. 49 t_{CO2}/asukas.⁶⁶

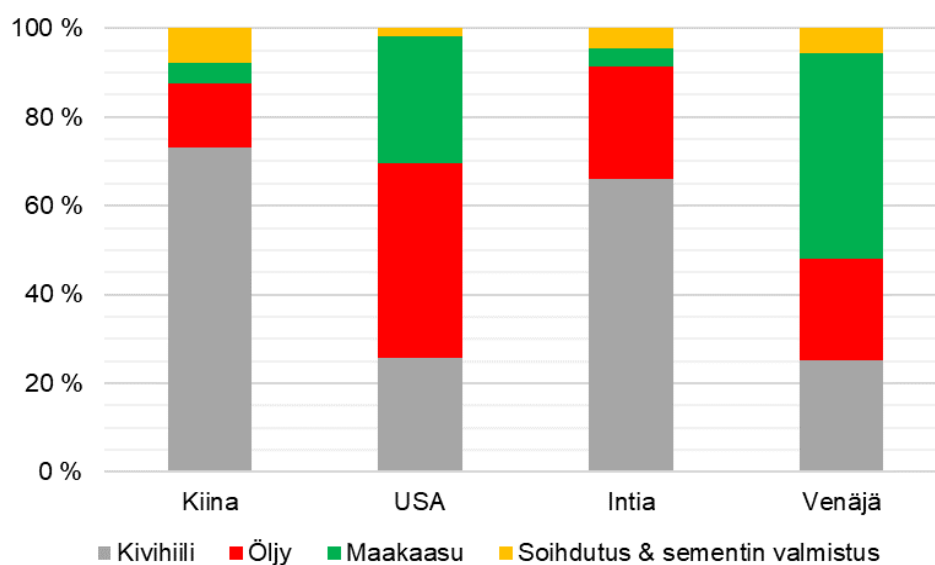
Maailman vuosittaisesta energiantuotannosta – noin 13 500 Mtoe (miljoonaa öljykvivalenttonnia) – yli 40 % kuluu sähköntuotantoon. Sähköntuotannosta kivihieillä tuotetaan 38 %, maakaasulla 23 % ja öljyllä 3,5 %. Vesivoima yhdessä uusiutuvien energialähteiden kanssa tuottaa sähköstä noin 24 % ja ydinvoima 10 %.⁶⁵ Maailmanlaajuisesti sähkön- ja lämmöntuotanto on voimakkaasti riippuvainen kivihieistä.⁵ Kivihie- ja maakaasuvoimalat ovat suurimpia hiilidioksidipäästöjen pistelähteitä, joten niissä hiilidioksidin talteenotto on kaikkein kannattavinta, mutta toisaalta myös kriittisintä. Keskimääräisessä 600 MW_e hiilivoimalassa syntyy savukaasuja 500 m³/s. Savukaasuista noin 13 % on hiilidioksidia, mistä seuraa, että hiilidioksidia syntyy tämän kokoluokan voimalassa noin 11 000 tonnia päivässä.⁶⁷ Johtuen suuresta hiilipitoisuudesta poltossa vapautettuun energiaan nähden, kivihie tuottaa lähes kaksinkertaisesti hiilidioksidipäästöjä verrattuna maakaasuun (kivihie 94,6–107,0 kg_{CO2}/GJ; maakaasu 56,1 kg_{CO2}/GJ; öljy 70,0–77,4 kg_{CO2}/GJ).⁶⁸

3.2.1. Global Carbon Atlas -projekti

Global Carbon Project (GCP) on vuonna 2001 aloitettu kansainvälinen tutkimusprojekti, joka perustettiin kansainvälisen tiedeyhteisön kanssa yhteisen tietopohjan luomiseksi tukemaan poliittista keskustelua ja toimia ilmakehän kasvihuonekaasupäästöjen kasvun vähentämiseksi ja pysäyttämiseksi.⁶⁹ GCP ylläpitää Global Carbon Atlas –verkkoalustaa, jolla kuka hyvänsä voi tutkia, visualisoida ja tulkita maailmanlaajuisia ja alueellista tietoa ihmisen aiheuttamasta ja luonnollisten prosessien hiilikierrosta. Global Carbon Atlas:in alueellisten hiilidioksidipäästöjen tietopankki on koottu Yhdysvaltain energiaministeriön alaisen CDIAC:n (*Carbon Dioxide Information Analysis Center*) raporteista, YK:n ilmasopimuksen allekirjoittaneiden jäsenmaiden kansallisista inventaarioraporteista ja taulukoista, sekä kansainvälisen öljy- ja kaasuyhtiö BP:n tilastokatsauksista.⁶⁶

Neljä jättiläistä hiilidioksidipäästöjen saralla ovat edellä mainitut Kiina, Yhdysvallat, Intia ja Venäjä. Näiden maiden yhteisösuus fossiilisten polttoaineiden hiilidioksidipäästöistä on noin 19 Gt, mikä on yli puolet koko maapallon fossiilisten

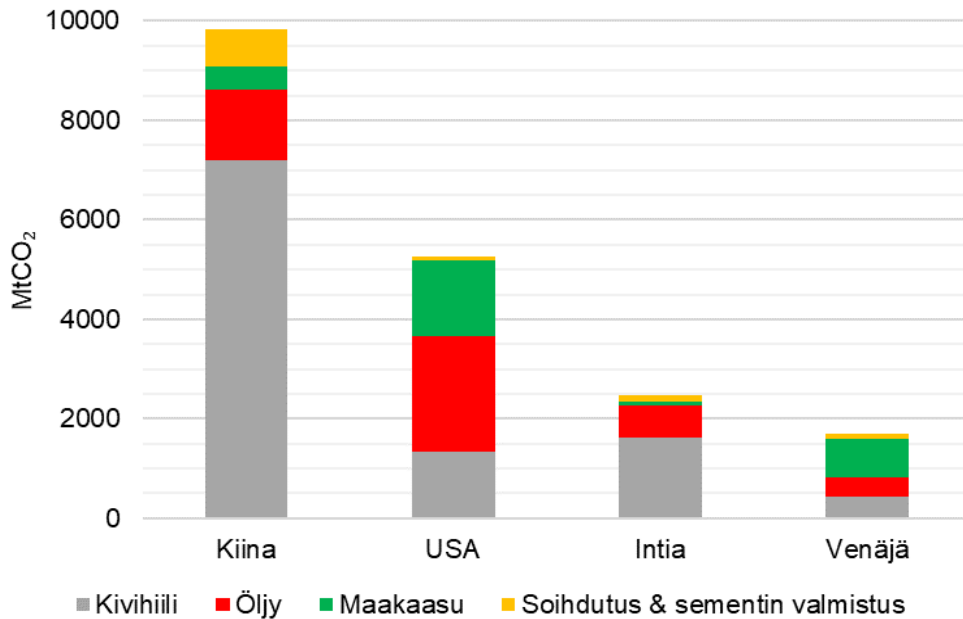
polttoaineiden hiilidioksidipäästöistä. Päästölähteet kuitenkin vaihtelevat maittain (Kuva 12): Kiina ja Intia muistuttavat toisiaan siltä osin, että molemmissa maissa kivihiilen poltolla tuotetaan selvästi suurin osa hiilidioksidipäästöistä ja maakaasun käyttö on vähäistä. Yhdysvaltojen päästöistä valtaosa syntyy öljyn käytöstä ja kivihiili on vähiten käytetty fossiilinen polttoaine. Venäjä taas hyödyntää paljon maakaasua, öljyn ja kivihiilen edustaessa pienemmillä, suurin piirtein yhtä suurilla osuuksilla päästöistä.⁶⁶



Kuva 12: Fossiilisten polttoaineiden CO₂-päästöjen osuudet suurimmissa saastuttajamaissa. Data kerätty lähteestä.⁶⁶

3.2.2. Kiina

Kiina on ylivoimaisesti suurin kivihiilen tuottajamaa noin 1,7 Mtoe:n ja 46 % osuudella maailman tuotannosta. Vastaavasti maa myös kuluttaa eniten kivihiiltä – noin 1,9 Mtoe vuonna 2017, mikä oli yli puolet koko maailman kivihiilen kulutuksesta.⁶⁵ Kiinan hiilidioksidipäästöt fossiilisten polttoaineiden poltosta olivat vuonna 2017 noin 9,8 GtCO₂ ja kivihiilen osuus päästöistä oli yli 70 % (Kuva 13).⁶⁶



Kuva 13: Fossiilisten polttoaineiden CO₂-päästöt suurimmissa saastuttajamaissa. Data kerätty lähteestä.⁶⁶

Kiinan sähköntuotanto on noussut voimakkaasti viimeisen kymmenen vuoden aikana. Vielä vuonna 2007 Kiinassa tuotettiin sähköä noin 3300 TWh, viisi vuotta myöhemmin vuonna 2012 luku oli noin 5000 TWh ja vuonna 2017 tuotanto oli jo noin 6500 TWh. Kiina edustaa tätä nykyä yli 25 %:a koko maailman sähköntuotannosta. Maan sähköntuotannosta kivihieillä tuotetaan lähes 70 %, maakaasulla ja öljyllä yhteensä alle 4 %.⁶⁵ Yhdysvalloista ja Venäjältä poiketen Kiina on sitoutunut noudattamaan Pariisin ilmastositoumista.

3.2.3. Yhdysvallat

Yhdysvallat on sekä öljyn että maakaasun suurin tuottaja ja kuluttaja. Vuonna 2017 maan öljyntuotanto oli 13 % (571 Mt) maailman kokonaistuotannosta ja kulutus 20 % (913 Mt) kokonaiskulutuksesta. Samana vuonna maakaasun tuotanto (632 Mtoe) ja kulutus (636 Mtoe) Yhdysvalloissa edustivat 20 % maailman kokonaistuotannosta ja kulutuksesta. Yhdysvallat on Kiinan jälkeen suurin kivihieiden tuottaja (371 Mtoe, 10 % kokonaistuotannosta) ja Kiinan sekä Intian jälkeen kolmanneksi suurin kuluttaja (332 Mtoe, 10 %).⁶⁵

Yhdysvaltojen sähköntuotannosta (n. 4300 TWh) hiilellä tuotetaan noin 30 %, maakaasulla noin 32 % ja öljyllä noin 0,5 %. Ydinvoiman osuus oli noin 20 %.^{65,70} Maan kokonaishiilidioksidipäästöt fossiilisten polttoaineiden käytöstä olivat vuonna 2017 noin 5,3 Gt. Tästä öljyn osuus oli 2,3 Gt, maakaasun 1,5 Gt ja kivihiilen 1,3 Gt.⁶⁶ Yhdysvaltain energiaministeriön alainen kansallinen energiateknologialaboratorio (*National Energy Technology Laboratory, NETL*) on asettanut maan tavoitteeksi, että olemassa olevien ja tulevien hiilivoimaloiden hiilidioksidipäästöistä 90 % kerätään talteen siten, ettei sähkön hintaa kuitenkaan jouduta nostamaan yli 35 % nykyisestä.⁸

3.2.4. Venäjä

Venäjän kivihiilen tuotanto on ollut kasvujohteista läpi 2000-luvun ja vuonna 2017 maassa tuotettiin kivihiiltä 206 Mtoe, joka edustaa noin 5,5 %:a maailman kivihiilen tuotannosta. Venäjä itse ei kuitenkaan kuluta kivihiiltä kuin alle puolet tuotannostaan – 92 Mtoe vuodessa. Venäjän vuosittaisesta sähköntuotannosta (noin 1100 TWh) noin 14 % tuotettiin kivihiilellä, 49 % maakaasulla ja alle 2 % öljyllä. Ydinvoiman osuus Venäjän sähköntuotannosta on noin 19 % ja vesivoiman noin 17 %. Venäjän tuottamat fossiilisten polttoaineiden käytöstä johtuvat hiilidioksidipäästöt vuonna 2017 olivat noin 1,7 Gt. Maakaasun osuus päästöistä samana vuonna oli 46 %, kivihiilen 25 % ja öljyn 23 %.⁶⁵

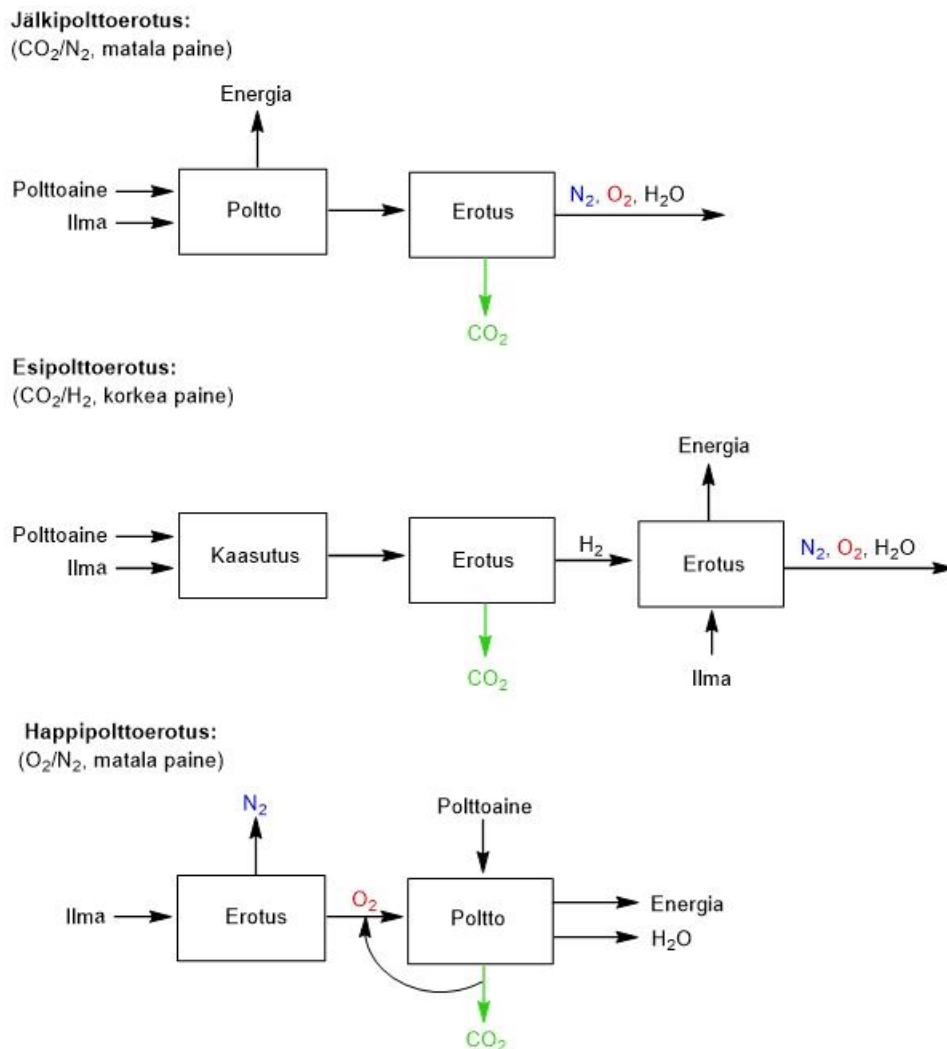
3.3. Talteenottomenetelmät

Hiilidioksidin talteenoton kannalta tärkeimpiä kohteita ovat hiilidioksidipäästöjen suuret pistelähteet: polttolaitokset. Kuten edellä mainittiin, vapautuu keskimääräisestä 600 MW_e hiilivoimalasta noin 11 000 tonnia hiilidioksidia päivässä. Suuren tuotantokapasiteetin ja matalan hiilidioksidin osapaineen lisäksi hiilidioksidin talteenottoa tällaisesta voimalasta vaikeuttavat kaasuepäpuhtaudet käsiteltävässä savukaasussa.⁶⁷ Talteenotossa tehokkaasti toimivalta sorbentilta edellytetäänkin useita ominaisuuksia, joista tärkeimmät ovat:

- **Selektiivisyys**, jotta hiilidioksidi saadaan täydellisesti erotettua muista kaasuista.
- **Affiniteetti**, jonka täytyy olla oikean suuruinen. Liian heikko sitoutuminen laskee CO₂-selektiivisyyttä, mutta liian korkea kasvattaa desorptioon ja sorbentin regeneraatioon vaadittavaa energiaa.

- **Stabiilius** talteenotto- ja regeneraatio-olosuhteissa, mikä pidentää sorbentin käyttöikä.
- **Korkea kapasiteetti**, jotta se varastoi mahdollisimman paljon hiilidioksidia mahdollisimman pieneen tilavuuteen.⁶

Tällä hetkellä polttolaitosten hiilidioksidin talteenottomahdollisuuksia tutkitaan jälkipoltosta (*postcombustion*), esipoltosta (*precombustion*) ja happipoltosta (*oxyfuel combustion*) (Kuva 14). Nykyiset talteenottomenetelmät ovat keskenään kuta kuinkin yhtä kalliita ja tehokkaita.⁷¹



Kuva 14: Polttolaitosten CO₂-talteenottomenetelmät. Kussakin menetelmässä vaadittava erotus on esitetty sulkeissa menetelmän otsikon alla.

3.3.1. Jälkipolttoerotus

Jälkipolttoerotuksessa hiilidioksidi otetaan talteen ilma-atmosfäärissä poltetun hiilen savukaasuista sitomalla se liuottimeen – tavallisesti amiiniliuokseen. Hiilidioksidi vapautetaan kuumentamalla liuotinta 150 °C:ssa useita tunteja. Menetelmällä on useita heikkouksia, joista merkittävimpinä ovat laitteiston suuri koko, suuri vaadittava liuotinmäärä, liuottimen regenerointiin vaadittava suuri energiamäärä, regeneroinnissa syntyvät mahdollisesti myrkylliset sivutuotteet, liuottimen muodostamat saostumat palautuspylväessä, suuri vedenkulutus ja vanhentuneen liuottimen asianmukaisen hävityksen haasteet. Jälkipolttoerotuksen kiistattomana etuna taas on sen tehokkuus – monoetanoliamiinilla (MEA) voidaan saada yli 90 % hiilidioksidista talteen – ja hyödyntämiskelpoisuus jo toiminnassa oleviin voimalaitoksiin. Erotusjärjestelmän osia voidaan myös korvata ja vaihtaa parempiin ilman suurta vaikutusta voimalaitoksen toimintaan.^{71,8}

Yhdysvalloissa on käytössä yli 600 kivihiiivoimalaa, joissa hiilijauhe poltetaan polttokattilassa ilma-atmosfäärissä. Maailmanlaajuisesti vastaavia voimalaitoksia on yli 5000 ja niillä tuotetaan käytännössä kaikki hiilivoimalla tuotettu sähkö. Tämän vuoksi hiilidioksidin erotus juuri jälkipoltosta on suurimman kiinnostuksen kohteena.⁶⁷ Hiilen poltossa syntyvästä savukaasusta hiilidioksidi edustaa noin 15 %:a tyypin ollessa kaasun pääkomponentti noin 75 % osuudella. Näiden lisäksi kaasu sisältää pieniä määriä vettä, happea, hiilimonoksidia sekä NO_x- ja SO_x-yhdisteitä. Kaasu vapautuu poltosta noin 1 baarin paineella ja sen lämpötila hiilidioksidin poistossa on 40–60 °C.⁶ Erotusolosuhteet ja kaasun koostumus täytyy huomioida kehitettäessä parempia materiaaleja hiilidioksidin talteenottoon.

3.3.2. Esipolttoerotus

Esipolttoerotuksessa kivihiihi kaasutetaan ennen polttoa, jolloin myöhemmässä polttovaiheessa ei synny lainkaan hiilidioksidia. Kaasutuksessa syntyy synteetikaasua, jonka hiilidioksidipitoisuus on 25–35 % muiden pääkomponenttien ollessa vety (30–50 %) ja vesi (15–40 %). Kaasussa on myös vähäisiä määriä hiilimonoksidia, rikkivetyä, typpeä ja argonia. Kaasutuksessa muodostunut synteetikaasu ajetaan 5–40 baarin paineessa ja 40 °C lämpötilassa vesihöyryn läpi, jolloin kaasun hiilimonoksidi reagoi veden kanssa tuottaen lisää hiilidioksidia ja vetyä

(vesikaasureaktio). Tästä CO₂/H₂-kaasuseoksesta hiilidioksidi erotetaan, jolloin jäljelle jää puhdasta vetykaasua poltettavaksi.⁶

Koska esipolttoerotus tapahtuu korkeassa paineessa, missä CO₂-osapaine on jälkipolttoerotukseen verrattuna korkea, voidaan adsorbentin regeneraatio suorittaa laskemalla paine normaaliin ilmanpaineeseen. Tämä on energeettisesti edullisempaa ja käytännöllisempää kuin lämpötilanvaihteluun tai vakumointiin perustuvat regenerointiprosessit. Lisäksi hiilidioksidin ja vedyn erotus on molekyylien polaarisuuksien ja kvadrupolimomenttien eron vuoksi helpompaa kuin CO₂/N₂- tai O₂/N₂-erotus.⁶ Esipolttoerotuksen etuna on mahdollisuus hyödyntää erilaisia polttoaineita ja tuottaa useita eri tuotteita sähköstä vetykaasuun. Varjopuolena ovat korkeat rakennuskustannukset ja menetelmän heikko lyhyen aikavälin joustavuus vaihteleville energialähteille ja käyttökuormituksille.⁷¹

3.3.3. Happipolttoerotus

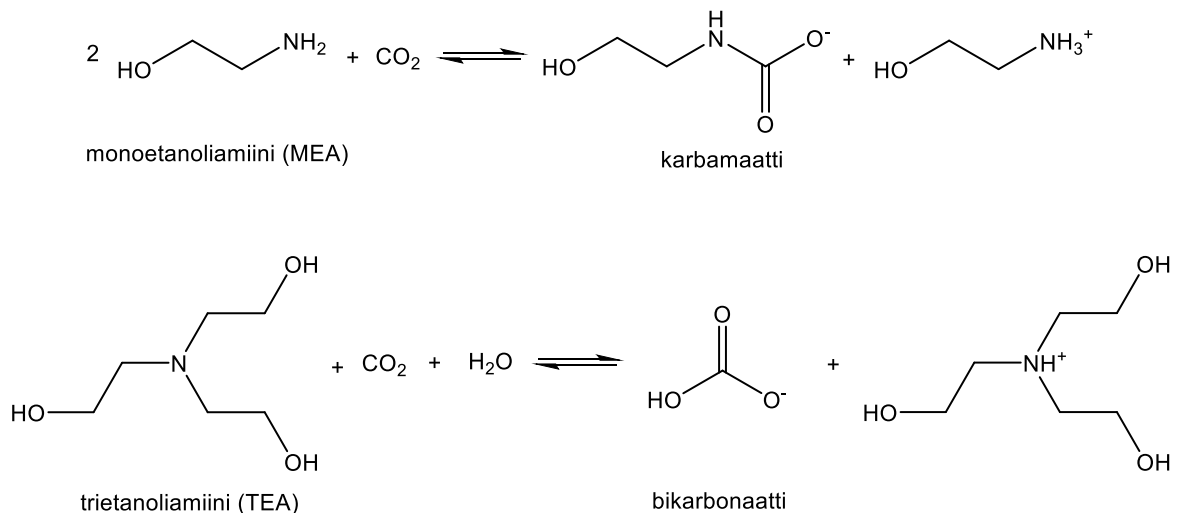
Happipoltossa jauhettu hiilipohjainen polttoaine poltetaan lähes puhtaassa happiatmosfäärissä. Happi tuotetaan prosessiin erottamalla se kuivasta ilmasta kryogeenisesti tislaamalla ja se syötetään reaktoriin kierrätetyllä savukaasulla (pääasiassa CO₂) laimennettuna, jotta polttolämpötila saadaan pidettyä maltillisena ja jotta vältetään NO_x-epäpuhtauksien muodostumiselta. Polttoprosessissa syntyvä savukaasu koostuu hiukkasten, veden ja jäännöskaasuepäpuhtauksien poiston jälkeen lähes pelkästä hiilidioksidista, mikä helpottaa hiilidioksidin talteenottoa merkittävästi.^{8,6} Happipolttoerotuksen vahvuuksina ovat hiilidioksidin helppo erotus ilman liuottimia, laitoksen pienempi koko, sekä mahdollisuus sovittaa laitteisto osaksi olemassa olevia laitoksia. Menetelmä kuitenkin edellyttää materiaaleja, jotka kestävät korkeita lämpötiloja. Lisäksi hapen erotusta ilmasta ei ole vielä saatu toimimaan suuressa mittakaavassa menetelmän vaatimalla tehokkuudella.^{71,6}

3.4. Nykyisin käytetyt adsorbentit

3.4.1. Alkanoliamiinit

Alkanoliamiinien vesiliuokset ovat tänä päivänä hiilidioksidin sitomiseen eniten käytettyjä adsorbentteja. Niiden amiiniosat hyökkäävät nukleofiilisesti hiilidioksidin hiiliatomiin muodostaen C–N-sidoksen ja amiinista riippuen karbamaatti- tai

bikarbonaattimolekyyliin. Paljon tutkittuja alkanoliamiineja ovat monoetanoliamiini (MEA), dietanoliamiini (DEA), sekä trietanoliamiini (TEA), joista MEA:n ja TEA:n reaktiot hiilidioksidin kanssa on esitetty kuvassa 15. Steerisen esteen vuoksi TEA:n tyyppiatomi ei MEA:n tapaan kiinnity hiilidioksidin hiileen, vaan karbamaatin sijaan reaktiossa syntyy hiilidioksidin ja veden muodostamaa bikarbonaattia. Bikarbonaatti on karbamaattia epävakaampi molekyyli, minkä vuoksi tertiäärisiä amiineja käytettäessä hiilidioksidin vapauttaminen liuksesta on helpompaa ja alkanoliamiinin regenerointi vaatii vähemmän energiaa kuin sekundäärisiä tai primäärisiä amiineja käytettäessä. Käytännössä regeneraatiossa kuluvaan energiamäärään vaikuttavat muutkin tekijät, kuten amiiniliuoksen pitoisuus.⁶ Hiilidioksidin talteenottotarkoituksiin ehkä eniten tutkittua alkanoliamiinia, MEA:a, käytetään yleensä 20–30 m-% vesiliuoksina. 30 m-% MEA-liuoksen CO₂-kapasiteetti on väliltä 2,1–5,5 m-% pesuprosessin järjestelyistä riippuen. Joissain tapauksissa MEA:a käytetään seoksena DEA:n tai TEA:n kanssa.⁶



Kuva 15: CO₂:n reaktio primäärisen (yllä) ja tertiäärisen (alla) alkanoliamiinin kanssa.

Alkanoliamiinien suurimmat heikkoudet ovat niiden huono lämmönkesto, sekä regeneraation vaatima suuri energiamäärä. Amiiniliuosten säilytystankkien korroosion estämiseksi liuosten amiinipitoisuudet täytyy usein säätää alle 40 m-%:iin. Tästä seuraa suurempi suhteellinen vesimäärä kuumennettavaksi (ja siten korkeampi energiankulutus) liuosten regeneraatiovaiheessa.⁶ Arvioiden mukaan voimalaitosten tuottamasta energiasta kuluisi noin 30 % amiiniliuosten regenerointiin, mikäli

savukaasun hiilidioksidista 90 % pyrittäisiin saamaan talteen. Energiankulutuksesta seuraisi eri arvioiden mukaan 50–90 % korotus sähkön hintaan.⁶⁷ Tästä syystä viime vuosina tutkijoiden kiinnostus on alkanut kääntyä korvaaviin adsorbentteihin, kuten kiinteisiin huokosiin adsorptiomateriaaleihin.

3.4.2. Kiinteät huokosmateriaalit



Kuva 16: Aktiivihiilipellettejä (vasen)¹²² ja zeoliittirakeita (oikea)¹²³.

Kiinteät huokoiset adsorbentit ovat potentiaalisia korvaajia energiasyöpöille alkanoliamiineille. Erityisesti **zeoliittien** (Kuva 16) soveltuvuus hiilidioksidin sitomiseen jälkipolttoerotuksen savukaasuista ja maakaasun puhdistamiseen on ollut ahkeran tutkimuksen kohteena.^{72,73} Zeoliitit ovat lujarakenteisia, suhteellisen edullisia tuottaa ja rakennekemialtaan hyvin tunnettuja. Nämä seikat tekevät niistä houkuttelevan adsorbenttivaihtoehdon. Pienen mittakaavan koelaitoksessa on zeoliiteilla saavutettu alkanoliamiiniliuoksia nopeampi hiilidioksidiadsorptio ja matalampi energiankulutus.⁷⁴ Monet tutkituista zeoliiteista ovat kuitenkin herkkiä kosteudelle – vesi tunkeutuu zeoliittien huokosiin pidentäen adsorbentin regeneraatioaikaa ja nostaa käyttökustannuksia – minkä seurauksena niiden adsorptiokapasiteetti heikkenee ajan myötä.⁷⁵ Ongelmaan on haettu ratkaisua kationinvaihdolla; Ordóñez ryhmineen raportoi tiettyjen muokattujen zeoliittien hiilidioksidiadsorption jopa kasvaneen kationinvaihdon seurauksena.⁷⁶

Aktiivihiilet (Kuva 16) ovat toinen kiinnostusta herättävä adsorbenttivaihtoehto. Aktiivihiilet ovat amorfisia ja parhaimmillaan erittäin huokoisia materiaaleja, joita voidaan valmistaa edullisesti muun muassa kivihielestä, maaöljystä, koksista, puusta tai muusta biomassasta, kuten sahanpurusta, kookospähkinän kuoresta tai oliivin

kivistä. Lähtöaine karbonoidaan pyrolyyttisesti, jolloin muut alkuaineet poistuvat jättäen jäljelle lähes puhdasta hiiltä. Tämän jälkeen seuraa hiilen fysikaalinen tai kemiallinen aktivointi, missä tuotteen huokoisuutta ja pinta-alaa kasvatetaan ja siihen luodaan aktiivisia paikkoja. Aktiivihiihen adsorptioentalpia on matalampi kuin esimerkiksi zeoliiteilla, minkä vuoksi matalassa paineessa hiilidioksidi sitoutuu niihin heikommin ja on siten vaikeammin eristettävissä kaasuvirrasta. Toisaalta aktiivihiihen sitoutuneen hiilidioksidin poistaminen on helpompaa ja siten adsorbentin regeneraatioon vaadittava energia on zeoliitteja matalampi. Aktiivihiihillä on myös huomattavasti zeoliitteja parempi kosteudensieto, mikä mahdollistaa toistuvan regeneraation ilman merkittävää adsorptiokyvyn laskua.⁷⁷ Siriwardane *et al.* havaitsivat tutkimuksessaan aktiivihiihellä olevan zeoliitteja korkeampi CO₂-adsorptio yli 1,7 baarin paineessa. Tämän arveltiin johtuvan aktiivihiihen korkeasta BET-pinta-alasta (aktiivihiihi G-32H:lle 897 m²/g ja vertailuun käytetylle zeoliitti 13X:lle 506 m²/g).⁷⁸

3.4.3. Adsorptiokyvyn mittaus

Hiilidioksidiadsorptiota kiinteisiin adsorbentteihin voidaan mitata useilla tekniikoilla. Adsorbentin suorituskykyä virtausolosuhteissa mitataan yleensä pakkaamalla se pylvääseen ja ajamalla testikaasua adsorbenttipedin läpi. Ensin adsorbentti aktivoidaan kuumentamalla pylvästä inertissä huuhtelukaasuatmosfäärissä, jolloin valmiiksi sitoutuneet hiilidioksidimolekyylit poistuvat adsorbentista. Tämän jälkeen lämpötila säädetään tutkittavaan adsorptiolämpötilaan, huuhtelukaasu vaihdetaan CO₂-testikaasuun ja mittaus alkaa. Kaasukromatografialla tai massaspektrometrialla voidaan analysoida syöttö- ja poistokaasun hiilidioksidikonsentraatiot ja pitoisuuserosta adsorbentin CO₂-kapasiteetti voidaan määrittää.⁷⁷

CO₂-kapasiteettia voidaan määrittää myös termogravimetrisesti. TGA-laitteiston vaaka punnitsee adsorbenttinäytettä, jonka massa muuttuu näytetilan huuhtelukaasuna olevan hiilidioksidin sitoutuessa näytteeseen. Näin saadaan määritettyä sitoutuneen hiilidioksidin määrä massayksikköä kohden. Perinteisissä TGA-laitteistoissa huuhtelukaasu virtaa upokkaalle asetetun näytteen ohi, eikä näytepedin läpi, kuten edellä esitellyissä virtauskokeissa. Ohivirtauksesta voi seurata hiilidioksidin hidastunut kulkeutuminen näytteen adsorptiopaikkoihin – etenkin näytteissä, joissa adsorptiopaikat ovat huokoisen tukiaineen sisällä. Tämän vuoksi TGA:lla määritetty adsorptiokinetiikka ei yleensä täysin vastaa virtauskokeilla mitattuja tuloksia.

Adsorbenttinäytteen massan ollessa pieni, voivat painonmuutokset TGA-mittauksessa olla vain milligramman kymmenysten luokkaa, mikä on lähellä joidenkin mittalaitteiden määrittämissä rajoissa. Tämä on myös otettava huomioon mittaustulosten tulkinnassa.⁷⁷

3.5. MOF:ien tarjoamat mahdollisuudet ja tutkimuksen nykytila

MOF:ien monipuolinen muunneltavuus sallii niiden ominaisuuksien kehittämisen ja optimoinnin hiilidioksidin talteenottoon sopiviksi erilaisissa olosuhteissa. Suurin osa hiilidioksidin talteenottoon suunniteltavien MOF:ien tutkimuksesta on keskittynyt jälkipolttoprosessin palautuvaan adsorptioon, joka on menetelmänä yksinkertaisimmin sovitettavissa osaksi valtaosaan nykyisin käytössä olevista voimalaitoksista. Oikeanlaisella adsorptiomateriaalilla hiilidioksidisorbenttien regeneraation energiakustannuksia voitaisiin merkittävästi laskea ja monilta edellä mainituilta perinteisten sorbenttien käytössä esiintyviltä haasteilta voitaisiin välttyä.

Lähtökohtaisesti hiilidioksidin talteenottoon parhaiten soveltuvia MOF:eja ovat ne, joiden huokosista löytyy hiilidioksidin C=O-sidoksen kanssa riittävän voimakkaasti fysikaaliskemiallisesti vuorovaikuttavia alueita, kuten koordinoitusti tyydyttymättömiä metalleja ja/tai heteroatomeja (kuten aromaattisia amiineja). CO₂-selektiivisyyttä voidaan lisätä myös suunnittelemalla MOF:eista hydrofobisia ja säätämällä niiden huokosten kokoa ja muotoa hiilidioksidille suotuisammaksi ja adsorptiotapahtumasta kilpaileville vierasmolekyyleille, kuten vedelle, epäsuotuisammaksi.⁴⁹

Vuonna 2010 ultrahuokoisen MOF-200:n raportoitiin sitovan hiilidioksidia 2437 mg/g (73,9 m-%, 50 baaria, 298 K), mikä on paljon enemmän kuin millekään muulle tunnetulle huokoiselle materiaalille oli vastaavissa olosuhteissa mitattu.⁴¹ Vaikka MOF-200:n CO₂-adsorptio on poikkeuksellinen, on pidettävä mielessä, että jälkipolttoerotuksessa savukaasujen paine on paljon tutkimuksen mittaolosuhteita alhaisempi, noin 1 baari. Alle 10 baarin paineessa MOF-200:n CO₂-adsorptio oli alle kymmenesosa sen korkeapaineadsorptioon verrattuna.

Sittemmin matalan paineen hiilidioksidinsitomiskykyä on tutkittu erilaisia funktionaalisia ryhmiä sisältävillä MOF:eilla. Cui *et al.* valmistivat vuonna 2012 ZMOF-rakenteen (*zeolite-like MOF*), jonka adsorptiokyky perustui hiilidioksidin vuorovaikutukseen ZMOF:in heteroaromaattisten amiiniryhmien kanssa ja saavuttivat

273 K lämpötilassa ja 1 baarin paineessa CO₂-adsorption 8,09 mmol/g (35,6 m-%). Lämpötilan nosto 295 K:iin kuitenkin laski ZMOF:in CO₂-adsorption arvoon 4,99 mmol/g (21,96 m-%).⁷⁹

Mosca *et al.* syntetisoivat nitroryhmiä sisältäviä atsolaattipohjaisia MOF:eja vuonna 2018 julkaistussa tutkimuksessaan. Näistä Zn(BPZNO₂) (BPZNO₂ = 3-nitro-4,4'-bipyratsoli) kykeni 298 K lämpötilassa ja 1,2 baarin paineessa absorboimaan 4,95 mmol/g (21,8 m-%) hiilidioksidia. Termovaa'alla suoritetuissa mittauksissa Zn(BPZNO₂):n todettiin hajoavan noin 390 °C lämpötilassa, 60 astetta alhaisemmassa lämpötilassa kuin sen funktionalisoimaton isäntä-MOF Zn(BPZ) (BPZ = 4,4'-bipyratsoli). Funktionaalisten ryhmien lisäämisen todettiin laskevan isäntä-MOF:in hajoamislämpötilaa suhteellisen vähän verrattuna toiseen NO₂-ryhmillä funktionalisoituun MOF:iin (UiO-66-NO₂). Tämän katsottiin johtuvan metalliatsolaattien paremmasta termisestä kestävydestä metallikarboksylaatteihin nähden.⁸⁰

Li *et al.* tutkivat vuonna 2014 MOF:ien kaasuadsorptiota ja tekivät läpäisykokeita M/DOBDC-tyypin MOF:eilla (M = Mg, Co, tai Ni; DOBDC = 2,5-dioksido-1,4-bentseenidikarboksylihappo), joissa on paljon avoimia metallipaikkoja. Näillä MOF:eilla havaittiin olevan samanlaisessa vertailussa olleita aktiivihiltä ja MIL-100:aa korkeammat CO₂-kapasiteetit (Mg/DOBDC:lla noin 175 cm³/g, 1 bar, 298 K) ja CO₂/CH₄-selektiivisyydet. Lisäksi niiden todettiin olevan helposti regeneroitavissa.⁸¹ Valitettavasti tutkimuksessa MOF:eille ei mitattu jälkipolttoerotuksen kannalta keskeistä CO₂/N₂-selektiivisyyttä.

Vuonna 2016 Benson *et al.* tarkastelivat hiilidioksidin sitoutumista amidiryhmillä funktionalisoituun MFM-136-verkkorakenteeseen. MOF adsorboi hiilidioksidia 7,3 mmol/g (273 K, 1 bar), mutta suurin mielenkiinto tutkimuksessa kohdistui sitoutumiskohtiin verkkorakenteessa: Hiilidioksidin todettiin sitoutuvan ligandin fenyyl- ja pyrimidyyliareneihin, vaikka MOF:in huokosissa oli avoimia amidiryhmiä, joiden ennakkoon oletettiin sitovan hiilidioksidia voimakkaasti.⁸² Tutkimus osoitti, että funktionaalisten ryhmien tuominen MOF-rakenteeseen ei yksioikoisesti tuota voimakkaita sitoutumiskohtia kaasumolekyyleille, vaan adsorbentin hiilidioksidinsitomiskyky on yhtäläillä riippuvainen huokosten koosta ja geometriasta.

Vuonna 2010 Bao *et al.* raportoivat syntetisoidun Mg-MOF-74:n adsorboivan hiilidioksidia 298 K lämpötilassa ja 1 baarin paineessa 8,61 mmol/g (37,8 m-%), jonka todettiin olevan merkittävästi enemmän kuin useiden amiineilla käsiteltyjen sorbenttien

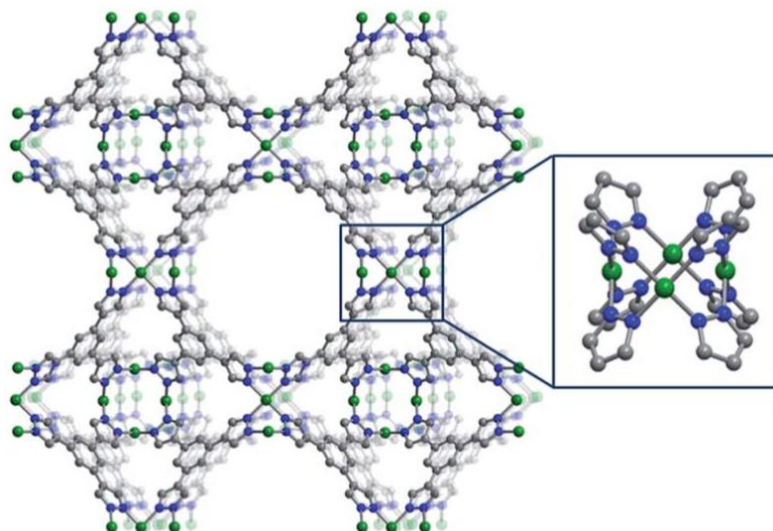
tai zeoliitti 13X:n adsorptiokapasiteetit samoissa olosuhteissa. Korkean adsorption perusteltiin johtuvan MOF:in suuresta huokoskoosta ja sisäpinta-alasta (Mg-MOF-74:n BET-pinta-ala 1174 m²/g, 13X:n 330 m²/g) sekä avoimista metallipaikoista verkkorakenteessa. MOF:illa todettiin olevan myös hyvä CO₂/CH₄-selektiivisyys.⁸³ Vuotta myöhemmin Kizzie *et al.* kuitenkin havaitsivat Mg-MOF-74:n adsorptiokapasiteetin laskevan jyrkästi kosteusprosentin kasvaessa. 70 % suhteelliselle kosteudelle altistetun MOF:in CO₂-kapasiteetti oli vain 16 % kuivan MOF:in kapasiteetista. Kapasiteetin lasku johtui avoimiin metallipaikkoihin liittyneistä vesimolekyyleistä, jotka tukkivat hiilidioksidin sitoutumispaikkoja.⁸⁴

3.5.1. Taistelu vettä vastaan

MOF:ien kemiallinen ja fysikaalinen pysyvyys on tyypillisesti matalampi kuin zeoliittien ja muiden huokoisten epäorgaanisten materiaalien johtuen niiden metallisia solmukohtia ja ligandeja yhdistävistä suhteellisen heikoista koordinaatiosidoksista. Vesi kykenee hydrolysoimaan nämä sidokset esimerkiksi useiden siirtymämetallien osalta, minkä vuoksi monet aktivoituneet MOF:it (eli MOF:it, joiden huokoset on tyhjennetty liuottimista ja muista vierasmolekyyleistä) saattavat muuttua ilma- ja kosteuserhiksi. Tämän lisäksi veden affiniteetti aktivoituun metalliin voi olla hiilidioksidia suurempi, jolloin vesi terminoi aktiivisen paikan sitoutuessaan noodimetalliin^{6,77} Tällaiset MOF:it ovat sellaisenaan käyttökeltottomia ajatellen hiilidioksidin talteenottoa kaasuvirroista, jotka sisältävät vettä. Hiilivoimalan jälkipolttoerotuksessa puhdistettavan kaasun kosteus on tavallisesti 5–7 %⁸⁵, mikä tarkoittaa, että monien MOF:ien kemiallista vakautta täytyy kehittää ennen kuin niitä voidaan hyödyntää jälkipolttoerotuksessa.

Stabiilisuutta on yritetty parantaa esimerkiksi käyttämällä MOF:ien noodimetalleja ja ligandeja yhdistävien karboksylaattilinkkerien sijaan atsolaattipohjaisia linkkereitä. Atsolaattilinkkerit voivat sitoutua metalleihin samalla geometrialla kuin karboksylaattilinkkerit, mutta voimakkaasta emäksisyydestään johtuen niiden muodostavat M–N –sidokset ovat vahvempia. Esimerkiksi pyratsolaattilinkkereitä sisältävän Ni₃(BTP)₂:n (BTP = 1,3,5-tris(1*H*-pyratsol-4-yyli)bentseeni) (Kuva 17) on tutkimuksessa havaittu kestävän ilmassa kuumennuksen 430 °C:n lämpötilaan ja ainakin kaksi viikkoa kiehuvaassa vedessä ja pH:ssa 2–14.⁴³ Myös joidenkin zirkonium-MOF:ien on havaittu kestävän hyvin kosteutta (aktivoituneet MOF-525 ja -545 säilyttivät

kiteisyytensä 12 tunnin metanolissa, vedessä ja etikkahappoliuoksessa pidon jälkeen).⁸⁶



Kuva 17: $\text{Ni}_3(\text{BTP})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:n rakenne, mistä korostettuna pyratsoaatti-SBU. Atomien värit: C, harmaa; N, sininen; Ni, vihreä. Vedyt ja liuotinmolekyylit on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.⁴³

Kemiallisesti stabiileja MOF:eja esittelevissä tutkimusraporteissa on usein keskitytty nimenomaan kestävyuden tutkimiseen erilaisissa liuotinympäristöissä, lämpötiloissa ja/tai ilmankosteudelle altistettuna. Tutkimuksiin ei aina ole sisällytetty adsorptiokyvyn testausta eri kaasuissa, mikä hankaloittaa tutkittujen MOF:ien soveltuvuuden arviointia esimerkiksi jälkipolttoerotukseen.

Fracaroli *et al.* valmistivat 2014 julkaistussa artikkelissaan magnesium-MOF:in, jonka kanavat funktionalisoitiin CH_2NH_2 -ryhmillä. Kyseinen IRMOF-74-III- CH_2NH_2 kykeni sitomaan hiilidioksidia 65 % suhteellisessa kosteudessa lähes yhtä paljon kuin kuivissa olosuhteissa, minkä pääteltiin johtuvan hiilidioksidin sitoutumisesta ligandin amiiniryhmiin metalliin sitoutumisen sijaan. MOF:in adsorptiokapasiteetti jäi kuitenkin varsin alhaiseksi ollen 12,7 m-%.⁸⁷

Emerson *et al.* valmistivat 2018 julkaistussa tutkimuksessaan kadmium-MOF:in, jonka vedensietokyky osoittautui erinomaiseksi. MOF:ista kestävänsä tekevät sen rakenteessa käytetyt triamiinipentakarboksyalaattiligandit, jotka sitoutuvat 12 donoriatomillaan kahdeksaan eri metallikeskukseen. MOF:ia pidettiin 72 tuntia kiehuvaan veteen ja

48 tuntia altistettuna 100 °C vesihöyryseokselle (3,9 % H₂O : 14,4 % CO₂ : 81,7 % N₂) n. 1 baarin paineessa. Huolimatta verkkorakenteen kestävydestä, se kykeni absorboimaan simuloidusta savukaasusta vain noin 0,5 m-% hiilidioksidia.⁸⁸

Burd *et al.* ilmoittivat vuonna 2012 julkaistussa artikkelissa mitanneensa kupari-MOF:in SIFSIX-1-Cu hiilidioksidin adsorptiokyvyksi 23,1 m-% (298 K, 1 baari), minkä kerrottiin olevan noin kaksi kertaa zeoliitti 13X:ää enemmän. Myös MOF:in CO₂/CH₄-selektiivisyyden todettiin olevan korkea. Verkkorakenteen todettiin sitovan hiilidioksidia fysisorptisesti, eli ilman avoimia metallipaikkoja. Tämän vuoksi rakenne sitoo vähemmän vettä (20 m-%) kuin monet kemisorptisesti adsorboivat MOF:it (esim. HKUST-1: 52,0 %; MIL-101: 135 %) ja on siten pienemmällä energialla regeneroitavissa.⁸⁹

Vuonna 2015 julkaistussa artikkelissaan Nandi *et al.* tutkivat perusteellisesti mikrohuokoisen MOF:in Ni-(4-pyridyylikarboksylaatti)₂ CO₂-adsorptiokapasiteettia ja totesivat MOF:in adsorptiokyvyn laskevan 1 baarin paineessa lämpötilaa nostettaessa (195 K — 10,8 mmol/g; 273 K — 5,5 mmol/g; 303 K — 3,6 mmol/g). Ryhmä kuitenkin arvioi yhdisteen adsorptiokapasiteetin olevan korkea korkeissa paineissa ja selvitti MOF:in soveltuvuutta hiilidioksidin *esipolttoerotukseen*. MOF:in adsorptiokapasiteettia arvioitiin mallintamalla MOF:in käyttäytymistä simuloiduissa CO₂/H₂-kaasuseoksissa (20:80 ja 40:60) 313 K lämpötilassa ja painealueella 1–40 baaria ja mallinnettua MOF:ia verrattiin zeoliitin 13X, aktiivihiileen JX101 ja kahteen muuhun MOF:iin (Mg-MOF-74 ja Cu-BTTRI (BTTRI = 1,3,5-tris(1*H*-1,2,3-triatsol-5-yyli)bentseeni)). Sekä MOF:in CO₂-kapasiteetin, että selektiivisyyden todettiin olevan erinomaiset koko mittausalueella. MOF:in selektiivisyys oli lähes sama kuin 13X:n, mutta CO₂-kapasiteetti noin kaksinkertainen. JX101 ja Cu-BTTRI ylittivät MOF:in CO₂-kapasiteetin eri painealueilla kaasuseoksissa, mutta niiden selektiivisyydet olivat selvästi tutkittua MOF:ia huonommat. Adsorptio-ominaisuuksiltaan ylivertaisen Mg-MOF-74:n taas todettiin avointen metallipaikkojensa vuoksi olevan hydrolyyttisesti hauras, minkä arveltiin rajoittavan sen käyttömahdollisuuksia. Tutkitun MOF:in sen sijaan todettiin sietävän kosteutta erinomaisesti ja säilyttävän huokoisuutensa lähes täydellisesti yli 6 kuukauden huoneilmassa säilytyksen jälkeenkin.⁹⁰

3.5.2. Ylöspäin skaalaus

Erillinen mainitsemisen arvoinen seikka tämän päivän MOF-tutkimuksesta on mittakaava, jossa MOF:eja tuotetaan. Koska nykyiset tutkimukset keskittyvät voimakkaasti uusien, entistä monipuolisempien ja laadukkaampien rakenteiden syntetisointiin, ovat valmistuserät poikkeuksetta hyvin pieniä liikkuen usein korkeintaan grammaluokassa.^{80,89-91} Tämä voi asettaa haasteen synteisien ylöspäin skaalaukseen. Mueller *et al.* selvittivät tutkimuksessaan että 50 gramman tuottaminen MOF-5:ä vaati lähes kuusi litraa liuottimena käytettävää dietyyliformamidia.⁹² Mikäli MOF:eja halutaan tuottaa laajamittaisesti edes kilogrammaskaalassa, vaatii synteesisuunnittelu vielä merkittäviä parannuksia jotta synteisin liuottimenkulutus ja muut kustannukset saadaan pidettyä kurissa.

4. MOF-kappaleiden valmistus

MOF:it tuotetaan tavallisesti jauhemaisina, mutta ollakseen käyttökelpoisia kaasujen erotukseen teollisuuden sovelluksissa verkkorakenteet täytyy sitoa johonkin tukiaineeseen. Perinteinen tapa valmistaa adsorbentteja on muotoilla niistä helmiä tai pellettejä. Näissä kuitenkin haittapuolina ovat muun muassa kaasujen epätasainen jakautuminen adsorbenttiin, paineen epätasaisesta jakautumisesta johtuva adsorbentin epätäydellinen regeneraatio, sekä tehokkuutta laskeva heikko lämmönsiirto adsorption/desorption aikana.⁹³ Nämä ongelmat voidaan ratkaista valmistamalla adsorbentista monoliitti, eli yksittäiskappale, jota ei voida purkaa pienempiin osiin rikkomatta sen rakennetta. Adsorptioon käytettävässä monoliitissa voi olla rinnakkaisia mikroskooppisia kanavia ja erilaisia poikkileikkausmuotoja. Monoliitti voidaan valmistaa kokonaan adsorbentista tai vuorata adsorbenttikerroksella.⁹⁴

Hong *et al.* valmistivat vuonna 2015 MIL-101-verkkorakenteesta ja bentoniitista yksiruuviekstruuderilla pursottamalla monoliitteja (Kuva 18), joiden MOF-pitoisuudet olivat 60 ja 75 m-%. Pursotettujen monoliittien todettiin olevan hyvin huokoisia, mekaanisesti kestäviä, lämpökäsittelyllä regeneroitavissa ja niiden CO₂-adsorptiokapasiteetin todettiin olevan verrattavissa puhtaaseen MOF-jauheeseen.⁹⁴



Kuva 18: Pursottamalla valmistettu MOF/bentoniittimonoliitti. Kanavien halkaisijat monoliitissa olivat 0,9 mm.⁹⁴

Tavanomaisin tapa valmistaa yksittäiskappaleita on pursottaa tahnamainen adsorbentti suuttimen läpi haluttuun muotoon, kuten Hong ryhmineen teki. Tämä on kuitenkin kallista ja menetelmällä on rajoituksia valmistettavan kappaleen geometrian suhteen. Viime vuosina uudeksi mielenkiintoiseksi valmistusvaihtoehdoksi on noussut kappaleiden 3D-tulostus, joka on pursotusta edullisempi menetelmä ja joka lisäksi mahdollistaa monimutkaistenkin adsorbenttikappaleiden valmistamisen. Tulostamalla voidaan tuottaa lujia yksittäiskappaleita, joilla on haluttu seinämänpaksuus, kanavankoko ja tiheys.

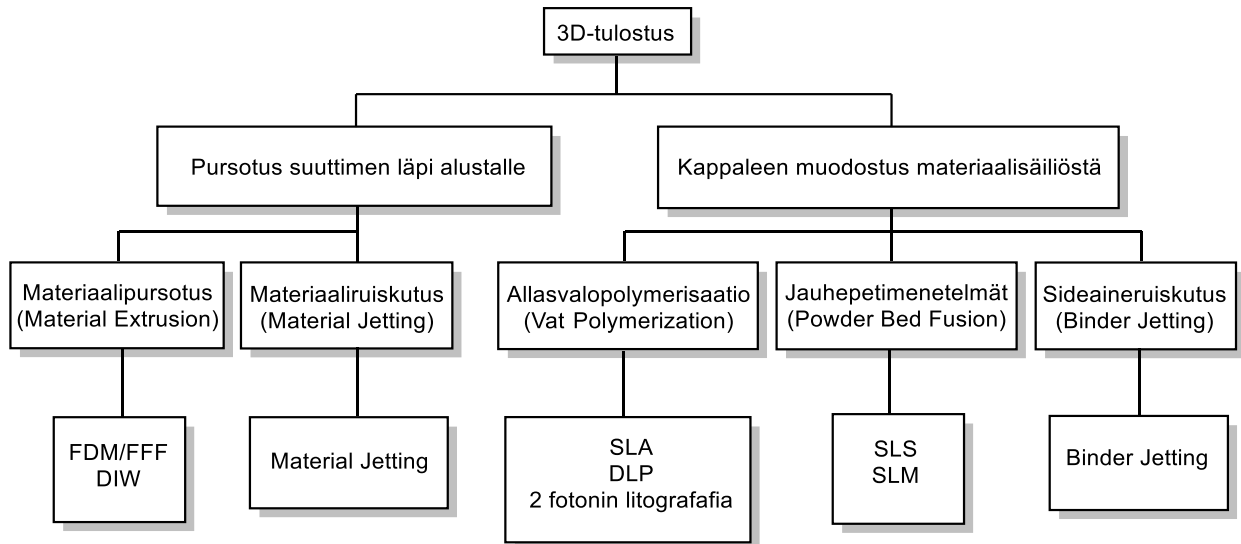
4.1. 3D-tulostus

3D-tulostus on moderni menetelmä, jota alun alkujaan hyödynnettiin erilaisten teollisten prototyyppien valmistukseen, mutta jonka sovellutusalueet ovat sittemmin laajentuneet myös tutkijoiden laboratorioihin. 3D-tulostuksella voidaan valmistaa laboratoriovälineitä, joiden kustannukset ovat matalammat kuin hankittaessa tuotteita valmistavalta yritykseltä. Lisäksi näin voidaan välttyä tilattavan tuotteen valmistuksen ja toimituksen aiheuttamalta odotukselta – joissain tapauksissa haluttua tuotetta ei välttämättä ole edes kaupallisesti saatavilla. Tutkijat käyttävät 3D-tulostusta paljon myös tutkimuskohteidensa (kuten kemiallisten rakenteiden) visualisointiin kehittäen näin syvällisempää ymmärrystä tutkittavasta aiheesta.⁹⁵

3D-tulostusmenetelmät voidaan jakaa kahteen pääluokkaan: menetelmiin, joissa esine luodaan kuvioituvien tai polymeroituvien materiaalien säilöstä, sekä menetelmiin, joissa materiaali pursotetaan suuttimen läpi alustalle. Viimeksi mainituissa suuttimen horisontaalinen liike yhdessä rakennusalustan vertikaalisen liikkeen kanssa tuottavat kappaleen lopullisen muodon. Perinteisten inerttien tulosteiden lisäksi 3D-tulostuksella voidaan tuottaa kappaleita, jotka ovat kemiallisesti aktiivisia. Aktiivisuus voidaan tuoda kappaleeseen erilaisina polymeereinä tai mikro/nanopartikkeleina. Partikkelit voivat olla tulostuspastan pääkomponentti, toissijainen komponentti, tai ne voidaan liittää tulostetun kappaleen pintaan tulostuksen jälkeen.⁹⁵

Pääluokkien lisäksi kirjallisuuslähteistä riippuen tulostustekniikoita ryhmitellään eri tavoin. Osa moderneista tulostustekniikoista perustuu myös useamman menetelmän soveltamiseen, joilta osin niitä on vaikea luokitella johonkin erityiseen ryhmään. Seuraavaksi esitellään menetelmistä käytetyimmät, jotka ovat myös esitetty kuvassa 19. Listauksesta on jätetty pois vähemmän yleisiä ja keskenään samankaltaisia

menetelmiä, kuten materiaaliruiskutustekniikoihin kuuluva *Drop on Demand (DOD)*, jauhepetimenetelmät *Direct Metal Laser Sintering (DMLS)* ja *Electron Beam Melting (EBM)*, sekä laminoititulistustekniikka *Laminated Object Manufacturing (LOM)*.



Kuva 19: Yleisimmät 3D-tulostusmenetelmät.

4.1.1. Materiaalinpursotus (*Material Extrusion*):

Fused Deposition Modelling (FDM)/Fused Filament Fabrication (FFF) ja *Robocasting* eli *Direct Ink Writing (DIW)*

FDM-menetelmässä (tunnetaan myös lyhenteellä FFF) termoplastinen nauha syötetään lämmitettävän tulostuspään läpi, jolloin se sulaa. Sula polymeeri kovettuu jäähtyessään rakennusalustalla ja uusi kerros pursotetaan edelliselle rakennuspinnalle. Näin valmis kappale muodostuu kerros kerrokselta. FDM on yleisimmin käytetty 3D-tulostustekniikka, johon on tarjolla runsaasti eri värisiä polymeerinauhoja erilaisilla mekaanisilla ja elektronisilla ominaisuuksilla. Haasteena kemiallisesti aktiivisten kappaleiden tuottamisessa FDM:llä on polymeerien alhainen huokoisuus. Kaikki termoplastit eivät myöskään ole yhtä helppoja tulostaa.^{95,96}

DIW-tekniikassa tulostusmuste (usein geeli tai pasta) pursotetaan nauhana alustalle samaan tapaan kuin FDM:ssä. Usein käytettävän musteen liuotin- ja polymeeri/partikkelikoostumus säädetään sellaisiksi, että pursotettu muste säilyttää

muotonsa heti ruiskun kärjestä irrottaen. Tekniikan etuna on laaja valikoima reaktiivisia molekyyliä ja partikkeleita, joita musteeseen voidaan lisätä. DIW:llä tuotetut kappaleet vaativat kuitenkin ylimääräisen prosessivaiheen (usein kuumennus ja kylmäkuivaus) ennen kuin ne saavuttavat FDM:llä tuotettujen kappaleiden mekaanisen kestävyden.⁹⁵

4.1.2. Materiaaliruiskutus (*Material Jetting*)

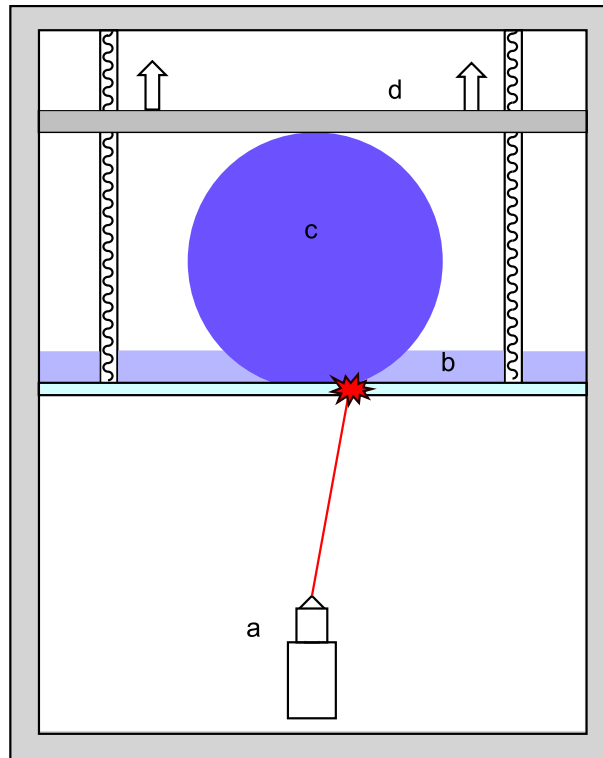
Material Jetting (MJ)

Menetelmä hyödyntää nestemäisiä lämpökovettuvia fotopolymeerejä, joita suihkutetaan useasta rinnakkaisesta tulostuspäästä pieninä pisaroina rakennusalustalle samalla pyyhkäisyllä, kuten perinteisessä mustetulostimessa. Tulostuspäähän kiinnitetty UV-valonlähde kovettaa materiaalin, jonka jälkeen alustaa lasketaan ja uusi kerros suihkutetaan ja kovetetaan. Materiaaliruiskutus edellyttää tukirakenteita tulostettavaan kappaleeseen, mutta menetelmä sallii usean materiaalin samanaikaisen tulostuksen. Näin tukirakenteet voidaan tehdä liukenevista materiaalista, jotka ovat helposti poistettavissa tulostuksen jälkeen.⁹⁶

4.1.3. Allasvalopolymerisaatio (*Vat Polymerization*):

Stereolitografia (SLA), digitaalinen valonkäsittely (DLP) ja kahden fotonin litografia

Allasvalopolymerisaatiossa kiinteitä kappaleita luodaan nestehartseista valokemiallisesti. SLA ja kahden fotonin litografia käyttävät koneohjattua laseria, joka kovettaa polymeerialtaassa olevan nestemäisen hartsin piirtäessään kuviota siihen. Kerros kerrokselta nesteeseen laskettu rakennusalusta nousee nostaen valmistuvaa kappaletta altaasta (Kuva 20). DLP käyttää digitaalista projektoria heijastaakseen hartsiin LED/UV-valolla 2D-kuvia, jolloin kappaleen yksittäiset kerrokset muodostuvat samanaikaisesti. Kahden fotonin litografiolla voidaan saavuttaa resoluutio, joka on vain satoja nanometrejä, mutta tästä seuraa pidentynyt tulostusaika. Allasvalopolymerisaatiomenetelmissä tulostuksiin käytettäviä nestehartseja voidaan muokata ennen tulostusta ja sen jälkeen halutun kemiallisen funktionaalisuuden saavuttamiseksi.^{95,96}



Kuva 20: SLA-tulostuksen periaate. Laser (a) kovettaa läpinäkyvän pohjan läpi polymeerialtaasta (b) tulostettavan kappaleen (c) kerros kerrallaan. Rakennusalustaa (d) nostetaan kunkin kerroksen valmistuttua.

4.1.4. Jauhepetimenetelmät (*Powder Bed Fusion*):

Lasersintraus (SLS) ja –sulatus (SLM)

Jauhepetimenetelmissä suuritehoinen laser pyyhkii kuumennetun polymeerijauhepedin yli, jolloin jauhepartikkelit sintrautuvat tai sulavat yhteen halutulta alueelta (sintrauksessa polymeerijauhetta ei sulateta nestemäiseksi, vaan sulamispistettä alhaisemmassa lämpötilassa jauhepartikkelit sulautuvat yhteen muodostaen huokoisen yhtenäisen kerroksen). Tämän jälkeen rakennusalustaa lasketaan, uusi kerros jauhetta tasoitetaan kovettuneen kerroksen päälle ja laser pyyhkii uuden kerroksen. Tuotettava kappale rakentuu tulostuksessa jauhepedin sisälle, eikä yleensä vaadi erillisten, valmistuksen jälkeen poistettavien tukirakenteiden tulostusta. Menetelmä on sovellettavissa myös keraamisille ja metallisille kappaleille.^{95,96}

4.1.5. Sideaineruiskutus (*Binder Jetting*)

Binder Jetting (BJ)

Sideaineruiskutus on SLS-menetelmää muistuttava menetelmä, missä kemiallista liimaa sisältävä mustesuihku pyyhkii jauhepedin yli liimaten yhteen jauhepartikkelit halutulta alueelta. Rakennusalustaa lasketaan sitä mukaa kun tulostekerrokset valmistuvat ja uusi kerros jauhetta levitetään edellisen päälle kuten lasersintrauksessa. Materiaalina sideaineruiskutuksessa käytetään hiekka- tai metallijauheita.^{95,96}

4.2. 3D-tulostetut MOF:it

Toistaiseksi MOF:eista 3D-tulostuksella valmistettuja kappaleita on raportoitu vain muutamia ja yleisimpänä tekniikkana on käytetty materiaalipursotusta. Hiljalleen tutkijayhteisö on kuitenkin alkanut hyödyntää myös muita tulostustekniikoita tuottaen 3D-kappaleita, joilla on esimerkiksi katalyyttisiä ominaisuuksia, soveltuvuutta molekyyli-tunnistukseen ja -sitomiseen, signaalinsiirtokykyä tai potentiaalia olla hyödynnettävissä kudosisiljelyssä.⁹⁵ Seuraavaksi esitellään joitakin edistysaskeleita, joita viime vuosina on saavutettu 3D-tulostettujen MOF:ien tutkimuksen saralla.

Thakkar *et al.* raportoivat syksyllä 2017 valmistaneensa materiaalipursotuksella 3D-tulostettuja MOF-74(Ni)- sekä UTSA-16(Co)-monoliitteja. MOF-pitoisuudet tuotetuissa monoliiteissa olivat 80 m-% (MOF-74(Ni)) ja 85 m-% (UTSA-16(Co)). 25 °C lämpötilassa ja 0,5 % CO₂-atmosfäärissä MOF-monoliittien CO₂-adsorptiokapasiteeteiksi mitattiin 1,35 mmol/g ja 1,31 mmol/g, jotka vastaavat 79 % ja 87 % puhtaiden MOF:ien kapasiteeteista samoissa olosuhteissa.⁹⁷

Samana syksynä Evans *et al.* valmistivat ZIF-8-verkkorakenteen ja kahden eri polymeerin – polylaktidi (PLA) ja termoplastinen polyuretaani (TPU) – seoksista filamentteja, jotka he tulostivat materiaalipursotuksella halkaisijaltaan 400 µm nauhoiksi (ZIF-8:n osuus 40 m-%). PLA/ZIF-8-komposiitin BET-pinta-alaksi mitattiin liuottimenvaihdon ja aktivoinnin jälkeen 577 m²/g, mikä oli n. 33 % puhtaan MOF:in sisäpinta-alasta (1752 m²/g). TPU/ZIF-8-komposiitille aluksi mitattua matalaa huokoisuutta (sisäpinta-ala alle 100 m²/g) pyrittiin parantamaan lisäämällä seokseen fluoropolymeeriä PVDF-HFP ennen tulostusta. Polymeeri liuotettiin pois tulostuksen jälkeen, mistä seurasi merkittävä huokoisuuden kasvu ja lopullinen sisäpinta-ala 706 m²/g.⁹⁸

Vuonna 2017 julkaistussa tutkimuksessa Halevi *et al.* valmistivat DLP-tulostuksella MOF-polymeerikappaleen HKUST-1:stä (10 m-%), poly-2-fenoksoetyyliakrylaatista (Sartomer SR-339) sekä polyetyleeniglykoli-diakrylaatista (SR-610). Kappaleen funktionaalisuutta tutkittiin mittaamalla sen adsorptiokykyä väriaineena käytettävällä metyleenisinisellä 9 tunnin ajan ja vertaamalla adsorptiota puhtaan MOF-jauheen vastaavaan. Tulostetun MOF-polymeerin adsorption havaittiin olevan lähes yhtä korkea kuin puhtaan MOF:in, mutta eroa ilmeni materiaalien kosteudenkestossa: HKUST-1-jauhe alkoi hajota hydrolyytisesti noin puolen tunnin jälkeen, kun taas MOF-polymeeritulosteen havaittiin säilyttävän adsorptiokykynsä koko mittauksen ajan.⁹⁹

Lahtinen *et al.* julkaisivat vuonna 2019 tutkimuksen, joissa he osoittivat myös lasersintrauksen soveltuvan MOF-tulosteiden valmistamiseen. HKUST-1-jauheesta ja nylon-12-polymeeristä valmistettiin lasersintrauksella 3D-kappaleita (MOF:in osuus 10 m-%), joiden CO₂-adsorptiokykyä verrattiin puhtaan MOF:in adsorptiokykyyn. Adsorptiomittaukset suoritettiin typpiatmosfäärissä kuivatuille näytteille altistamalla ne CO₂-kaasulle TG/DSC-analysointorissa. Puhtaan MOF:in adsorptioksi mitattiin 6 m-% ja 3D-tulosteen adsorptioksi 0,6 %, mikä osoitti MOF:in säilyttäneen aktiivisuutensa tulostuksessa.¹⁰⁰

5. MOF-membraanit

Eräs mahdollinen vaihtoehto hiilidioksidin erotukseen eri kohteista ovat läpäisevät kalvot, eli membraanit. Membraanierotukset mahdollistavat perinteisiä paineen- tai lämpötilan vaihteluun perustuvia menetelmiä matalammat käyttökustannukset ja helpomman operoinnin.⁴⁹ Kaasujen membraanierotus on helposti hallittava ja ylöspäin skaalautuva menetelmä, joka perustuu kaasumolekyylien eri diffuusionopeuksiin membraanimateriaalin läpi. Erotustehoon vaikuttavat suuresti kaasumolekyylien ja membraanisorbentin väliset kemialliset vuorovaikutukset, kaasumolekyylien koko, sekä membraanin mikrorakenne (täyteaineen ja polymeerin yhteensopivuus, täyteaineen jakautuminen polymeerimatriisissa, sekä täyteaineen ja polymeerin rajapinnan morfologia).⁶ Monet teolliset prosessit käyttävät membraanipohjaisia kaasuerotuksia ja niiden arvellaan olevan soveltuvia myös hiilidioksidin erotukseen esi- ja jälkipoltosta. Hiilidioksidin talteenotossa savukaasuista membraanien olennaisimpia ominaisuuksia ovat CO₂-läpäisevyys ja CO₂/N₂-selektiivisyys. Perinteisten puhtaasti polymeeristen membraanien haasteina ovat olleet korkeassa paineessa ja lämpötilassa tapahtuva pehmeneminen ja tästä seuraava erotuskyvyn lasku. Lisäksi niiden heikkoutena on tyypillisesti matala CO₂-selektiivisyys ja –läpäisevyys.¹⁰¹ Hyödyntämällä MOF:ien uniikkeja ominaisuuksia voitaisiin monilta perinteisten polymeerimembraanien heikkouksilta välttyä. MOF-membraanien tutkimus on kuitenkin vasta alussa ja tehokkaiden membraanien tuottaminen edellyttää paljon kehitystyötä materiaalivalintojen sekä valmistusmenetelmien saralla.⁶

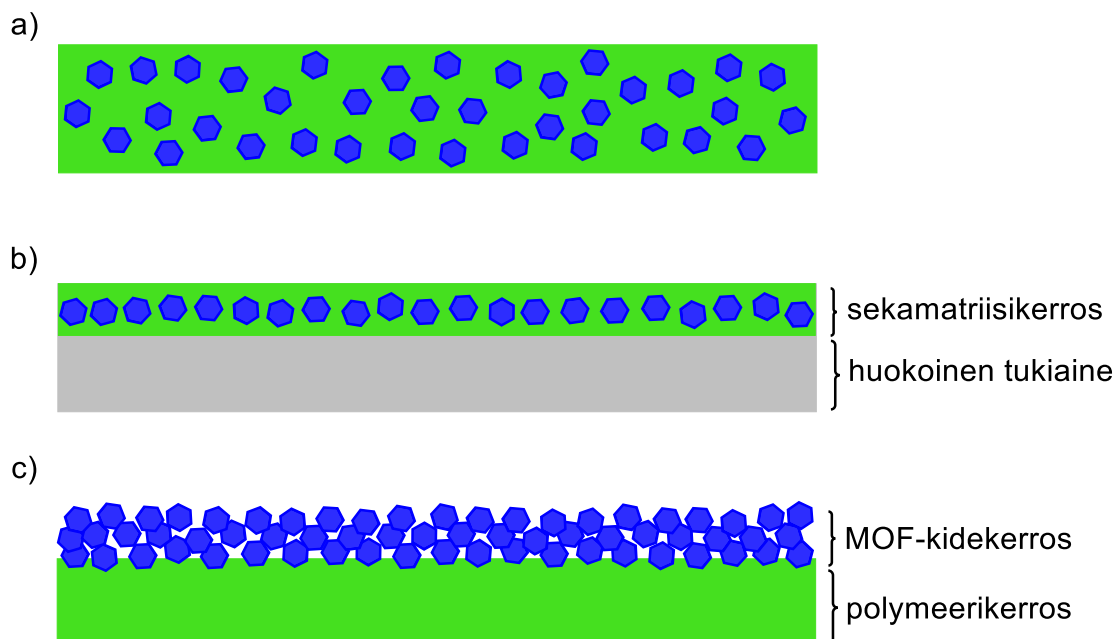
5.1. Puhtaat MOF-membraanit

Tasalaatuiset mikrohuokokset, suuri sisäpinta-ala ja poikkeuksellinen kemiallinen ja terminen robustisuus tekevät MOF:eista ideaalisen ehdokkaan kaasuerotukseen, mutta vaikka lukuisten MOF:ien erotuskykyjä on tutkittu eri kaasuseoksilla (kuten CO₂/CH₄, H₂/CH₄, H₂/N₂, H₂/O₂, H₂/CO₂ ja CO₂/CO)⁶, on MOF-membraanien CO₂/N₂-erotuksesta julkaistu vain muutamia tutkimuksia.^{102,103} Tutkimuksissa MOF-membraanien CO₂/N₂-selektiivisyydet ja/tai läpäisevyydet ovat olleet korkeintaan keskinkertaisia. Yhtenäisten MOF-membraanien valmistuksen haasteina ovat muun muassa MOF:ien koordinaatiosidosten suhteellinen heikkous, verkkorakenteiden sisäkkäin kasvaminen, sekä vaikeus muodostaa suoria kemiallisia sidoksia MOF:in

orgaanisten ligandien ja tukiaineen pinnan välille. Riskinä on myös MOF-membraanin repeäminen aktivoinnin tai liuottimen poiston yhteydessä.¹⁰¹

5.2. Sekamatriisimembraanit

Edellä mainittujen puhtaasti MOF-rakenteista valmistettujen membraanien haasteena on ollut korkean läpäisevyyden ja selektiivisyyden saavuttaminen samanaikaisesti, mikä on tehokkaiden teollisuuden prosessien edellytys. Näiltä ongelmilta olisi kenties mahdollista välttyä istuttamalla MOF-partikkelit helposti työstettäviin polymeereihin. Näin valmistetuissa sekamatriisimembraaneissa (*mixed matrix membranes*) yhdistyvät huokoisen verkkorakenteen erotuskyky, sekä polymeerin työstettävyys ja mekaaninen kestävyys.^{49,101} Sekamatriisimembraanit voivat olla (a) paksuja polymeerikalvoja, joihin MOF-kiteet ovat upotettuna koko syvyydeltä, (b) huokoisen tukiaineen pinnalle kerrostettuja ohuita membraaneja, joissa MOF-kiteet ovat lähes samassa tasossa, tai (c) polymeerejä, joiden pinnalle MOF-kiteet muodostavat yhteen kasvaneen erilliskerroksen (Kuva 21).



Kuva 21: Erilaiset sekamatriisimembraanit, joissa MOF-kiteet (siniset kuusikulmiot) ovat joko a) upotettuna polymeerikalvoon (vihreä) koko syvyydeltä, b) kerrostettuna tukiaineen päälle ohueksi sekamatriisikerrokseksi tai c) polymeerikalvon päälle kasvatettuna erillisenä kerroksena.

Tehokkaan sekamatriisimembraanin valmistus vaatii huolellista MOF:in ja polymeerin valintaa, sillä lopullisen membraanin erotustehokkuus riippuu voimakkaasti täyteaineen ja polymeerin yhteensopivuudesta. Bae *et al.* osoittivat tämän hyvin tutkimuksessaan, jossa korkean läpäisevyyden MOF (ZIF-90) lisättiin kolmeen eri polyimidiin. CO₂-läpäisevyys parani sekamatriisimembraaneissa, joissa matriisina toimivat vähemmän läpäisevät polymeerit (Ulten ja Matrimid), mutta CO₂/CH₄-selektiivisyys säilyi muuttumattomana. Kun membraanin valmistukseen käytettiin korkean läpäisevyyden polymeeriä (6FDA-DAM), paranivat sekä läpäisevyys että selektiivisyys selvästi.¹⁰⁴

DeCoste *et al.* raportoivat 2016 julkaistussa tutkimuksessaan HKUST-1:n kosteudenkestävyyden parantuneen merkittävästi, kun MOF:ista valmistettiin sekamatriisimembraaneja liittämällä se polyvinylideenifluoridiin (PVDF). HKUST-1-jauhe ja -membraanit eri suuruisilla HKUST-1-määrillä (30, 50 ja 67 m-%) altistettiin 90 % ilmankosteudelle 25 °C lämpötilassa 28 päivän ajan ja näytteiden rakenteita tarkasteltiin PXRD- sekä FTIR-menetelmillä. Lisäksi näytteiden ammoniakinsitomiskykyä seurattiin. Jauhemaisen MOF:in ammoniakinsitomiskyvystä n. 90 % menetettiin ensimmäisen seitsemän päivän aikana, johtuen verkkorakenteen hydrolyyttisestä hajoamisesta. Sen sijaan parhaat mitatut membraanit (joissa HKUST-1:n osuus oli 50 ja 67 m-%) menettivät koko neljän viikon mittausjakson aikana alle 20 % sitomiskyvystään ja niiden rakenne säilyi ehjänä. Tämän pääteltiin johtuvan polymeerin aiheuttamasta korkeasta hydrofobisuudesta sekä MOF-kiteiden aiheuttamasta membraanipinnan karkeudesta.¹⁰⁵

Nafisi ja Hägg raportoivat 2014 valmistaneensa liuotinhaihdutusmenetelmällä ZIF-8:aa sekä PEBA-2533-polymeeriä käyttäen sekamatriisimembraaneja, joissa MOF-partikkelit olivat kerrostuneet polymeerin pinnalle omaksi kerrokseksi. Membraaneille tehtiin läpäisevyyskokeita eri kaasuilla (N₂, O₂, CH₄ ja CO₂), sekä CO₂/N₂-seoksella (10 % CO₂). Kasvavan ZIF-8-pitoisuuden todettiin kasvattavan membraanin CO₂-läpäisevyyttä CO₂/N₂-selektiivisyyden laskiessa tai pysyessä lähes muuttumattomana.¹⁰⁶

Käyttämällä MOF-synteesissä ligandina oikeanlaisia polymeerejä voidaan tuottaa kiteisiä ja huokoisia polymeeri-MOF-hybridejä (polyMOF). Zhang *et al.* valmistivat vuonna 2015 MOF-5-johdannaisia, joiden orgaanisina ligandeina toimivat tereftaalihapon sijaan amorfiset ja lineaariset polymeeriketjut, joista löytyi sinkkikationeita yhdistäviä, toistuvia 1,4-bentseenidikarboksyylihappoyksiköitä (BDC).

Tutkimus osoitti, että MOF:ien synteesi ei ole rajattu vain pieniin, jäykkärakenteisiin lähtöaineisiin. Ryhmä mittasi kahden hydrofobiseksi todetun polyMOF:in hiilidioksidinsitomiskyvyiksi 1 atm paineessa ja 298 K lämpötilassa 41 ja 49 cm³/g. Arvot olivat korkeammat kuin vertailukohtiksi syntetisoiduille dimeerisille MOF-vastineille. Tämän arveltiin johtuvan polyMOF:ien pienemmistä huokosista, joiden ansiosta niiden vuorovaikutus hiilidioksidimolekyylien kanssa oli voimakkaampaa. Tuotetuista polyMOF:eista Zn-pbdc-8a:n (pbdc = polymeerinen BDC) todettiin myös kestävän ilmankosteutta MOF-5:ä paremmin.¹⁰⁷

6. Yhteenveto

Kasvavat hiilidioksidipäästöt ovat uhka, jonka torjumiseen MOF:it voivat tulevaisuudessa tarjota helpotusta. Viime vuosien tutkimuksissa on saatu lupaavia tuloksia hiilidioksidin sitoutumisesta verkkorakenteiden huokosiin ja parhaimmillaan adsorptiomateriaalien selektiivisyydet ja talteenottokapasiteetit ovat olleet erinomaisia. Edistysaskeleita on otettu myös kosteutta kestävien MOF:ien suunnittelussa. Huolimatta saavutuksista MOF-tutkimuksen saralla, ei teolliseen mittakaavaan soveltuvia MOF-sovelluksia ole vielä näköpiirissä.

Toistaiseksi ei ole pystytty tuottamaan MOF:ia, jolla olisi kaikki optimaaliselta adsorbentilta edellytetyt ominaisuudet, eli a) suuri CO₂-selektiivisyys, b) riittävä affiniteetti, c) hyvä stabiilius erotus- ja regenerointiolosuhteissa sekä d) korkea hiilidioksidinsitomiskyky. Vaikka joillakin MOF:eilla monet näistä ominaisuuksista toteutuvat, niiden vedensietokyky on kuitenkin useissa tapauksissa heikko. Toisaalta MOF:eilla, joiden vedensietokyky on hyvä, jää suorituskky usein alhaiseksi. Nykyisin tuotetut MOF:it ovatkin aina jonkinasteisia kompromisseja ominaisuuksiensa suhteen.

Vaikka täydellisen hiilidioksidiadsorbenttien etsintä ei vielä ole tuottanut tulosta, ovat MOF:it ominaisuuksillaan jo päihittäneet monet perinteiset adsorbentit ja alkanoliamiiniliuokset. Jos parhaiten suoriutuvia MOF:eja alettaisiin hyödyntää hiilidioksidin erotuksessa, voitaisiin teoriassa erotuskkyä parantaa ja energiankulutusta laskea merkittävästi. Käytännössä MOF:ien laajamittaisen hyödyntämisen esteenä on kuitenkin kaksi haastetta. Ensinnäkin jauhemaiset MOF:it eivät ole sellaisenaan sovitettavissa teollisuuden erotusprosesseihin vaan ne täytyisi ensin sitoa johonkin tukiaineeseen. Tällä hetkellä tämän toteuttamiseksi tutkitut menetelmät, kuten 3D-tulostus ja MOF-membraanit, ovat vasta kehittelyasteella. Toiseksi MOF:ien laajamittainen käyttö edellyttäisi MOF-synteesin skaalaamista reilusti ylöspäin. Tänä päivänä synteeseissä liikutaan vielä (milli)grammaluokassa ja synteeseissä käytettävät liuotinmäärät ovat suuria suhteessa tuotteen määrään. Suora reagenssi- ja liuotinmäärien kasvattaminen ei ole lainkaan realistinen ratkaisu MOF:ien tuotantokapasiteetin kasvattamiseksi vaan uusia ratkaisuja edellytetään synteesisuunnittelussa.

Kokeellinen osa

7. Lähtökohdat

Tutkielman kokeellisessa osassa tavoitteena oli eri kompleksointimenetelmiä käyttäen tuottaa uusia MOF-yhdisteitä, joilla olisi kyky sitoa huokosrakenteeseensa hiilidioksidia. Kirjallisuudesta tehtyyn selvitykseen perustuen kompleksoinneissa käytettäviksi valikoitui viisi orgaanista ligandia. Ligandien joukosta löytyi kahtaisioneita, potentiaalisia N-donoreita, sekä yksi ditooppinen fluoriyhdiste. MOF-rakenteisiin vaadittavat keskusmetallit tuotiin reaktioliuoksiin yhdentoista eri metallisuolan muodossa, joissa metallina oli joko kupari, nikkeli, sinkki tai koboltti.

Metallisuoloista ja ligandeista valmistettiin millimolaarisia varastoliuoksia, joista valmistettiin ml-skaalassa eri stoikiometriavaihtoehdoilla kompleksointikiteytyssarjoja. Kompleksointireaktioiden kiteytysolosuhteina käytettiin hidasta haihdutusta, höyrydiffuusiota sekä solvotermisiä reaktio-olosuhteita (autoklaavi). Rakenneanalyysikelpoisten kiteytystuotteiden kiderakenne määritettiin yksikideröntgendiffraktiomenetelmällä (XRD). Lisäksi valikoiduille yhdisteille tehtiin termogravimetrinen analyysi ja CO₂-adsorptiokyvyn mittaaminen.

Uusien verkkorakenteiden vertailukohdaksi syntetisoitiin myös kahta entuudestaan tunnettua MOF:ia (HKUST-1 ja SIFSIX-1-Cu), joiden ominaisuuksia tarkasteltiin käyttäen edellä mainittuja menetelmiä. Kyseisistä MOF:eista valmistettiin myös 3D-tulostetut näytenapit lasersintrausmenetelmää käyttäen. 3D-tulosteilla tutkittiin MOF-kappaleiden CO₂-adsorptiokykyä.

8. Koejärjestelyt ja reagenssit

8.1. Yksikideröntgendiffraktio

Yksittäiskiteiden rakennemääritykset suoritettiin Agilent Supernova yksikidediffraktometrillä. Mittauksissa käytettiin mikrofokus röntgensäteilylähteellä tuotettua Cu K_α säteilyä (aallonpituus 1.5418 Å) ja Atlas-detektoria. Mittauksen aikana kiteiden lämpötila pidettiin -150 °C:ssa Oxford Cryostream 700 -jäähdyttimen tuottaman typpivirtauksen avulla. Diffraktiodatan keräys ja prosessointi tehtiin Crysalis Pro¹⁰⁸-ohjelmalla ja lopulliset kiderakenteet ratkaistiin ns. suorilla menetelmillä Olex2-rakenneratkaisuohjelmistoon¹⁰⁹ sisällytetyllä SHELXT-ohjelmalla¹¹⁰.

Rakeneratkaisujen viimeistelyhienonnus suoritettiin SHELXL-ohjelmalla¹¹¹. Kiderakenteissa olevien vetyatomien oletuspaikat laskettiin ns. "riding atom" -menetelmällä ja niiden lämpötilatekijät rajattiin 1,2—1,5-kertaisiksi isäntäatomiinsa verrattuna. Epäjärjestyneiden liuotinmolekyylien elektronitiheys poistettiin rakenteista Olex2-ohjelmaan sisältyvän "Solvent mask" työkalun avulla kiderakennekohtaisesti.

8.2. Jauheröntgendiffraktio

Jauhemaiset näytteet mitattiin PANalytical X'Pert Pro -laitteistolla käyttäen kuparin $K_{\alpha 1}$ -säteilyä (aallonpituus 1.5406 Å, jännite 45 kV, virta 40 mA). Näytteet jauhettiin hienoksi ja mitattiin pyörivälle näytepidikkeelle asetetulla 16 mm:n kuoppalevyllä (ensisijainen tapa). Matalilla saannoilla tuotetuille näytteille käytettiin piistä valmistettua nollataustasignaali levyä. Mittausalueeksi asetettiin 3—60° 2θ , askelväliksi 0,016° ja mittausajaksi askelväliä kohden näytteestä riippuen 40—60 s.

8.3. Termoanalyysi ja hiilidioksidiadsorptiomittaukset

Näytteiden termistä käyttäytymistä tutkittiin PerkinElmerin STA 6000 – termoanalyysilaitteella. Mittauksissa käytettiin platinaupokkaita ja punnittuna näytemääränä 8—20 mg. Mittausajot aloitettiin 1—2 minuutin isoteremisellä jaksolla 24 °C:ssa, jonka jälkeen lämpötila nostettiin tasaisella nopeudella 10 °C/min loppulämpötilaan 600 °C. Mittaukset suoritettiin ilma-atmosfäärissä ja kaasuvirtauksena kaikissa mittauksissa oli 40 ml/min.

Hiilidioksidiadsorptiomittaukset tehtiin samalla termoanalyysilaitteistolla, jonka kaasulinjaan liitettiin ilman rinnalle CO₂-pullo. Järjestely mahdollisti ajokaasun vaihdon manuaalisesti mittausten aikana. Kaikki jauhemaiset näytteet hienonnettiin ennen mittauksia. Adsorptiomittaukset aloitettiin 1—2 minuutin pituisella näytteiden isoteremisellä pidolla 24 °C lämpötilassa, jonka jälkeen lämpötila nostettiin 10 °C/min lämmitysnopeudella kuivauslämpötilaan 130 °C. Näytteitä kuivattiin 20—30 minuuttia, jonka jälkeen lämpötila laskettiin 10 °C/min jäähdytysnopeudella takaisin 24 °C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa koko loppu mittauksen ajan. Pitovaiheessa, näytteen painon vakiinnuttua, ajokaasu vaihdettiin ilmasta hiilidioksidiksi ja 10 minuutin jälkeen takaisin ilmakehäksi. 10 minuutin ilmahuuhtelun jälkeen tämä sykli toistettiin, että mahdolliset painonmuutokset saataisiin toistettavasti havaittua.

8.4. NMR

Kompleksointireaktioita varten syntetisoitujen ligandien rakenteet varmennettiin mittaamalla niistä ^1H -spektrit Bruker Avance III HD 300 MHz NMR-spektrometrillä käyttäen liuottimena joko deuteroitua vettä (D_2O) tai dimetyylisulfoksidia (DMSO).

8.5. 3D-tulostus

3D-tulostus suoritettiin Sharebot Snowwhite -lasersintrauslaitteella käyttäen täyteaineena polypropyleeniä (AdSint PP Flex). Tulostusmateriaali valmistettiin punnitsemalla noin 5 grammaan syntetisoitua näytejauhetta ja lisäämällä täyteainetta, kunnes seoksen kokonaismassa oli 110 g (eli näytteen osuus n. 4,5 m-%). Tämän jälkeen jauheseos sekoitettiin huolellisesti, siivilöitiin hienoksi ja syötettiin tulostimen säiliöön. Tulostettavat kappaleet mallinnettiin FreeCAD-ohjelmalla, jolla luotu malli muunnettiin 3D-tulostimen lukemaan .gcode-formaattiin Slic3r-ohjelmistoa käyttäen. Tulostettujen kappaleiden laatu varmistettiin mikroskopoimalla ennen niillä tehtäviä adsorptiomittauksia.

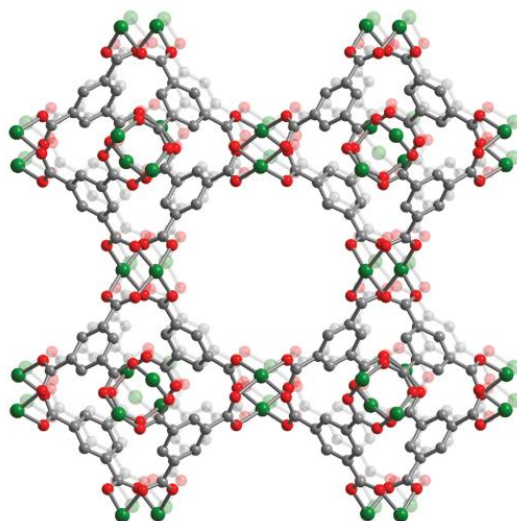
8.6. Reagenssit

Tutkimuksissa käytetyt kaupalliset reagenssit on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1: Käytetyt reagenssit

Nimi (pitoisuus)	Kemiallinen kaava	Valmistaja	Puhtaus (%)
Kuparinitraatti trihydraatti	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\geq 99,5$
1,3,5-bentseeni-trikarboksyylihappo	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-1,3,5-(COOH)}_3$	Aldrich	95
Kuparikarbonaatti	CuCO_3	J.T.Baker	95
Fluoripiihappo (33,5–35 %)	H_2SiF_6	Sigma-Aldrich	-
4,4'-bipyridyyli	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	Aldrich	98
1,4-diatsabisyklo[2.2.2]-oktaani	$\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_3$	Sigma-Aldrich	≥ 99
Propeenihappo	CH_2CHCOOH	Fluka	≥ 99
4-pyridiinikarbonitrili	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$	Aldrich	98
Hydratsiini monohydraatti (64–65 %)	$\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98
1,3,5-tris(bromometyyli)-bentseeni	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{Br})_3$	Aldrich	97
Etyleeniglykoli	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich	≥ 99
Ammoniumheksafluorofosfaatti	NH_4PF_6	Fluka	≥ 98
Natriumkarbonaatti	Na_2CO_3	Riedel-de Haën	99,8
4-aminobentsoehappo	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	Merck	98,5–101,5
Kupariperklooraatti heksahydraatti	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	GFS	98
Kupariasetaatti monohydraatti	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka	99
Nikkelikloridi heksahydraatti	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	98
Nikkelibromidi heksahydraatti	$\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	≥ 98
Nikkelinitraatti heksahydraatti	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99
Sinkkinitraatti heksahydraatti	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99
Sinkkiperklooraatti heksahydraatti	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	GFS	98
Sinkkitrifluorometaanisulfonaatti	$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	Alfa Aesar	98
Koboltinitraatti heksahydraatti	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VWR	96

9. HKUST-1



Kuva 22: HKUST-1:n kidepakkautuminen. Atomien värit: Cu, vihreä; C, harmaa; O, punainen. Vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.⁶

HKUST-1, eli $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC = 1,3,5-bentseenitrikarboksylaatti) (**1**) (Kuva 22), valmistettiin kirjallisuudesta löytyvää ohjetta¹¹² mukailten, yhdistämällä kuparinitraatin vesiliuos ja 1,3,5-bentseenitrikarboksylihapon etanoliliuos. Optimaalisten synteesiolosuhteiden löytämiseksi synteiesierästä riippuen seosta kuumennettiin autoklaaviin suljettuna lämpökaapissa 120—155 °C:ssa 20—72 h ajan, jonka jälkeen autoklaavi jäähdytettiin hitaasti huoneenlämpöön. Synteiesieräkohtaiset kuumennusajat ja lämpötilat on esitetty taulukossa 2.

Erät 1, 2, 3, 5 ja 6 valmistettiin liuottamalla 0,88 g (4,7 mmol) kuparinitraatti trihydraattia 15 ml:aan ionivaihdettua vettä ja 0,42 g (2,0 mmol) 1,3,5-bentseenitrikarboksylihappoa 12 ml:aan etanolia. Liuokset yhdistettiin ja seosta sekoitettiin magneettisekoittajalla 30 minuuttia, jonka jälkeen se jaettiin tasan kolmeen 15 ml autoklaaviin. Autoklaavit suljettiin tiiviisti ja siirrettiin lämpökaappiin 1–3 vuorokaudeksi erästä riippuen. Erä 4 valmistettiin puolitetuilla reagenssi- ja liuotinmäärillä ja erät 7 ja 8 kaksinkertaisilla määrillä. Erissä 7 ja 8 myös sekoitusaika kaksinkertaistettiin yhteen tuntiin.

Taulukko 2: HKUST-1:n lämmitysohjelmat ja saannot.

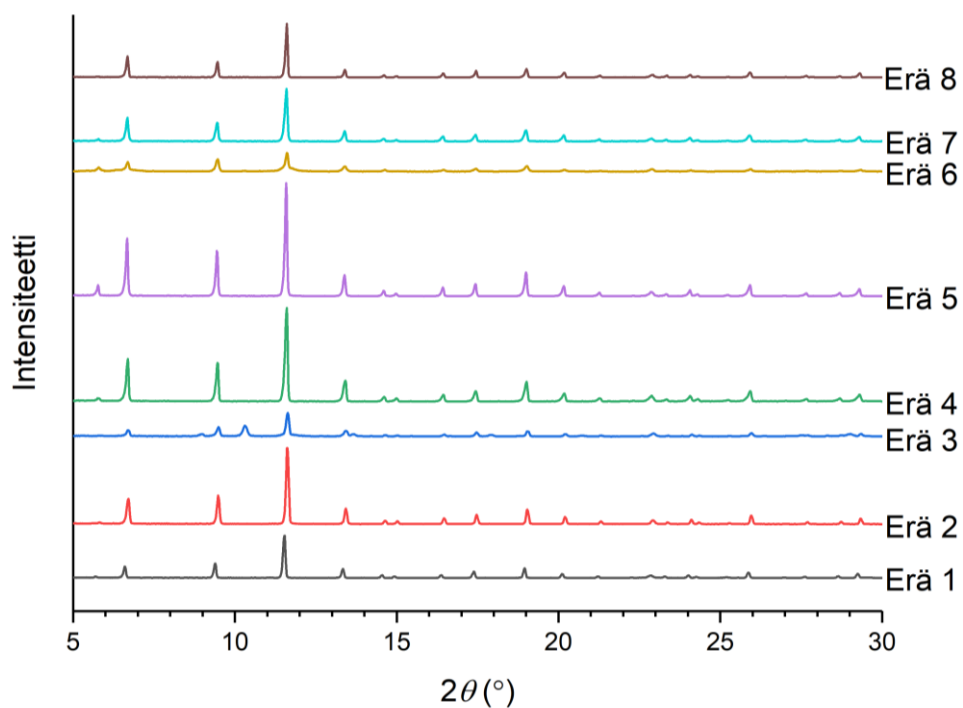
Erä	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Saanto (g)	Muuta
1	120	20	-	Saantoa ei kirjattu
2	120	72	0,690	
3	155	24	0,500	
4	120	46	0,362	½-määrät, kaksivaiheinen jäähdytys
5	120	65	0,683	
6	120	48	0,603	
7	120	45	1,535	2 x määrät
8	120	21	1,635	2 x määrät

Saantoprosentteja ei ole esitetty, koska MOF:in huokosiin jääneestä liuottimesta johtuen lasketut saannot olivat usein yli 100 %.

Lämmityksen päätteeksi autoklaavien annettiin jäätyä sammutetussa lämpökaapissa huoneenlämpöön, poikkeuksena erä 4, jonka jäähdytys porrastettiin laskemalla lämpö jäähdytyksen aluksi 60 °C:een 2,5 tunniksi ennen lämpökaapin virran katkaisua ja huoneenlämpöön jäädyttämistä. Jäähdytyksen jälkeen autoklaavien pohjalle ja reunoille kiteytynyt sinivihreä jauhemainen tuote raaputettiin spaattelilla irti ja pestiin huolellisesti vesi–etanoliseoksella (1:1) suodatinpaperille (Whatman 42). Ensimmäisen erän sakka imusuodatettiin suodatinpaperille büchner-suppiloa käyttäen ja siirrettiin eksikaattoriin kuivumaan, myöhemmät erät suodatettiin lasisinttereille näytehävikin ja työvaiheiden vähentämiseksi.

9.1.1. HKUST-1-nappien 3D-tulostus

Mitattujen jauhediffraktiokuvioiden tarkastelu osoitti kaikkien paitsi kolmannen erän olevan rakennekemiallisesti samanlaisia (yhtenevät PXRD-kuviot). Kolmannen erän diffraktiokuviossa havaittiin ylimääräinen piikki 2θ -kulmalla $10,3^\circ$ (Kuva 23) ja tämän seurauksena kolmannen erän tuotetta ei käytetty jatkotutkimuksissa. Tasalaatuisiksi todetuista HKUST-1-eristä 1, 2 ja 4–8 valmistettiin lasersintrauksella kuusi pientä tulostenappia hiilidioksidiadsorptiomittauksia varten ja kolme suurempaa nappia jauhediffraktiomittauksia varten (Kuva 24).

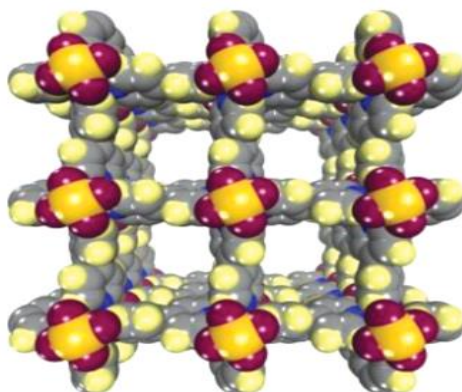


Kuva 23: HKUST-1-erien PXRD-diffraktiokuviot. Diffraktiokuviot on esitetty skaalattuina, joten niiden intensiteetit eivät ole verrattavissa toisiinsa.



Kuva 24: HKUST-1-jauheesta ja polypropyleenista valmistetut 3D-tulosteet jauheröntgendiffraktiomittauksia ja CO₂-adsorptiokokeita varten.

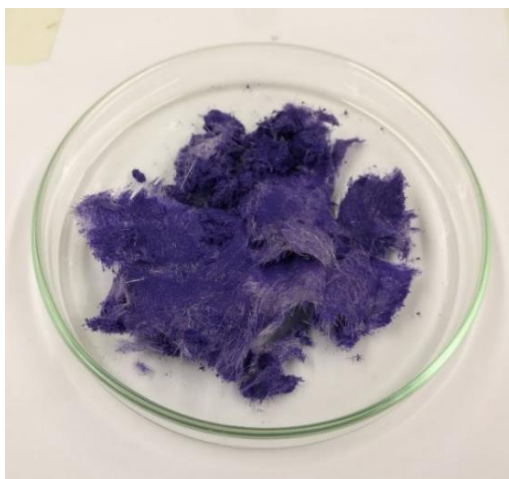
10. SIFSIX-1-Cu



Kuva 25: SIFSIX-1-Cu:n kiderakenne.⁸⁹

SIFSIX-1-Cu, eli $\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridyyli})_2(\text{SiF}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (Kuva 25) MOF-rakennetta valmistettiin kahdella eri synteeseireitillä. Ensimmäinen erä valmistettiin kupariheksafluorosilikaatin (CuSiF_6) ja 4,4'-bipyridyylin vesiliuoksista ja myöhemmät erät Noron *et al.* käyttämää valmistustapaa¹¹³ mukailien CuSiF_6 :n vesiliuoksesta ja 4,4'-bipyridyylin etyleeniglykoliliuoksesta.

Ensimmäinen erä yhdistettä **2** valmistettiin liuottamalla 1 g (3,2 mmol) CuSiF_6 :a 100 ml:aan vettä ja 4 g (25,6 mmol) 4,4'-bipyridyyliä 200 ml:aan vettä. Molemmat liuokset kuumennettiin lähes kiehuviksi, minkä jälkeen ne yhdistettiin ja seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Dekanterilasın pohjalle muodostui violetti sakka ja pinnalle vaalea kuitumainen verkko, joka analyysien myötä osoittautui uudelleenkiteytyneeksi 4,4'-bipyridyyliksi. Tuote siirrettiin dietyylieetteriin 4,4'-bipyridyyli liuottamiseksi ja imusuodatettiin, jonka jälkeen lasisinterille jäänyt **2** kuivattiin eksikaattorissa (Kuva 26). Ensimmäisen erän saannoksi saatiin 2,1 g (83 %). Aubert *et al.* olivat aikaisemmin raportoineet SIFSIX-1-Cu-rakenteen¹¹⁴, jonka kanaviin oli sitoutunut 4,4'-bipyridyyliä. Tästä tunnetusta rakenteesta simuloitu PXRD-kuvio ja näytteestä mitattu kuvio todettiin yhteneviksi, mistä pääteltiin tuotteen kanaviin jääneen 4,4'-bipyridyyliä. Bipyridyyli pyrittiin korvaamaan vedellä punnitsemalla tuotteesta 1 g näyte, joka liuotettiin veteen ja jota kuumennettiin tunnin ajan lämpölevyllä. Suodatuksen ja kuumalla vedellä pesun jälkeen näyte kuivattiin eksikaattorissa. Tuotteen saannoksi saatiin 0,53 g.



Kuva 26: Ensimmäisen SIFSIX-1-Cu-erän tuote, jossa näkyy runsaasti uudelleen kiteytyneitä 4,4'-bipyridyylä valkeina säikeinä.

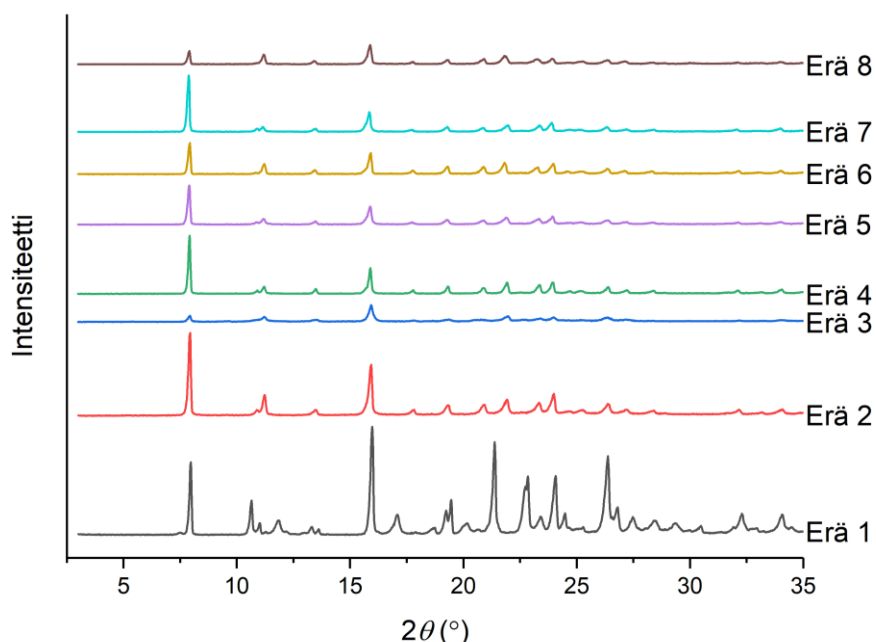
Toista synteesierää varten osa reaktioliuottimesta (vesi) korvattiin etyleeniglykolilla. 0,23 g (0,7 mmol) CuSiF_6 :a liuotettiin n. 20 ml:aan vettä ja 0,35 g (2,2 mmol) 4,4'-bipyridyylä liuotettiin 40 ml:aan etyleeniglykolia. Molempia liuoksia kuumennettiin lämpölevyllä, jonka jälkeen ne yhdistettiin. Reaktiossa muodostui välittömästi tumma violetti sakka, joka imusuodatettiin lasisintterille, pestiin metanolilla ja siirrettiin eksikaattoriin kuivumaan. PXRD-mittaukset osoittivat tuotteen olevan yhdistettä **2**. Saannoksi toisella menetelmällä saatiin 99 % merkittävästi vähemmällä synteesivaiheilla kuin ensimmäisellä menetelmällä. Tämän vuoksi myöhemmät erät tehtiin viimeksi käytetyllä ohjeella, mutta kasvatetuilla reagenssimäärillä. Reagenssien ainemäärien suoraviivainen kaksinkertaistaminen ei alentanut synteesin saantoa, vaan pikemminkin paransi sitä. Tämä johtui mahdollisesti tuotteen suodatusvaiheen suhteessa pienemmästä hävikistä. Myöhempien synteesierien saannot olivat 87–120 %. Yli sadan prosentin saannot selittyivät MOF:in kanaviin jääneistä liuotinmolekyyleistä, joiden määrä vaihteli valmistuserittäin.

10.1.1. $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Yhdisteen **2** synteesissä käytettyä kupariheksafluorosilikaattia ei ollut kaupallisesti saatavilla, joten se valmistettiin itse kuparikarbonaatista (CuCO_3) ja fluoripiihaposta (H_2SiF_6). Muovidekantteriin punnittiin 2 g (16,2 mmol) kuparikarbonaattia ja lisättiin 5 ml vettä. Dekantteriin lisättiin pisaroittain 33 % fluoripiihappoa samalla sekoittaen, kunnes liuos muuttui tumman ruskeasta turkoosin siniseksi ja hiilidioksidin vapautuminen lakkasi (happoa kului n. 5 ml). Liuos kaadettiin muovisille petrimaljoille

haihtumaan. Kuivumisen aikana näytteiden pintakerros rikottiin spaattelilla säännöllisesti rakenteen sisäpuolelle jääneen nestemäisen veden haihtumisen helpottamiseksi. Neljän päivän kuivauksen jälkeen turkoosit kiteet siirrettiin maljoilta lasipurkkiin, jossa ne uudelleenliuotettiin pieneen määrään vettä, reaktiossa epäpuhtautena muodostuvan piidioksidin (SiO_2) erottamiseksi. Liuos suodatettiin pasteur-pipetissä pumpulin läpi uusille maljoille kuivumaan. Muutaman päivän kuivauksen aikana muodostuneet kiteet siirrettiin lasipurkkiin ja kuivattiin eksikaattorissa. Lopuksi tuote jauhettiin huumareessa ja siitä mitattiin PXRD-kuvio laadun varmistamiseksi.

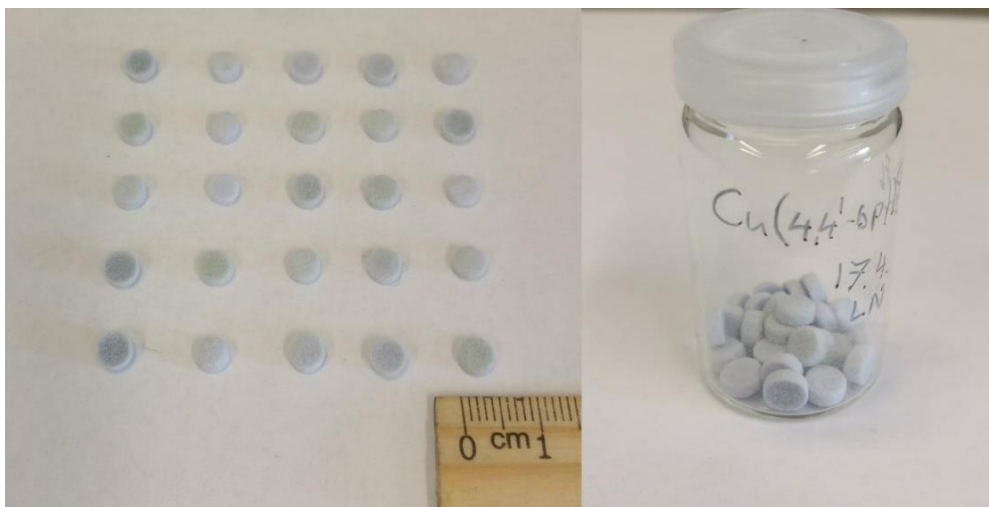
Myöhemmät erät kupariheksafluorosilikaattia valmistettiin muutoin samalla tavalla kuin ensimmäinen, mutta punnitsemalla 3 g (24,3 mmol) kuparikarbonaattia ja lisäämällä 7 ml vettä. Myös fluoripiihapon kulutus kasvoi ollen n. 15 ml. Näin kuparikarbonaattia konsentroimalla pyrittiin kasvattamaan saantoa. Toisen erän valmistukseen kului noin kaksi viikkoa ja sen saannoksi saatiin 92 %. Ennen kolmannen erän valmistusta käytössä olleen vetokaapin ilmanvaihtoa tehostettiin, mikä nopeutti veden haihtumista maljalta ja kolmas erä valmistui viidessä päivässä (saannolla 96 %).



Kuva 27: SIFSIX-1-Cu-erien PXRD-kuviot. Diffraktiokuviot on esitetty skaalattuina, joten niiden intensiteetit eivät ole verrattavissa toisiinsa.

10.1.1. SIFSIX-1-Cu-nappien 3D-tulostus

Ensimmäisen SIFSIX-1-Cu-erän PXRD-diffraktiokuvio poikkesi selvästi myöhemmistä eristä, johtuen kanavissa olevasta 4,4'-bipyridyylistä (Kuva 27). Myös kolmannen erän diffraktiokuvio erosi osittain muista eristä, joten näitä kahta ei käytetty 3D tulostuksessa. Erät 2 ja 4–8 yhdistettiin ja niistä valmistettiin lasersintrauksella termoanalyysiä varten useita pieniä 3D-tulostenappeja (Kuva 28). SIFSIX-1-Cu:sta ei tulostettu PXRD-näytenappia.



Kuva 28: SIFSIX-1-Cu-jauheesta ja polypropyleenistä CO₂-adsorptiomittauksia varten valmistetut 3D-tulosteet

11. Kompleksointisarjojen ligandit

Kompleksointisarjoja varten valmistettiin kirjallisuudesta^{115,116} löytyviä ohjeita mukailleen neljää eri ligandia:

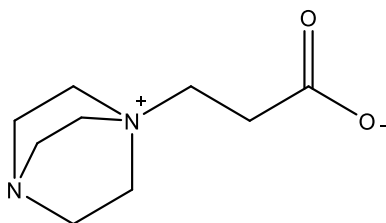
- 3-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktan-1-ium-1-yyli)propionaatti (**L1**)
- 3,3'-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani-1,4-di-ium-1,4-diiyli)dipropionaatti (**L2**)
- 3,5-di(pyridin-4-yyli)-4*H*-1,2,4-triatsoli-4-amiini (**L3**)
- 1,1',1''-(bentseeni-1,3,5-triyyli-tris(metyleenii))tris(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktan-1-ium tribromidi (**L4**)

Lisäksi ligandisarjaan sisällytettiin viidenneksi kaupallinen yhdiste:

- 4,4'-(perfluoropropani-2,2-diiyli)dibentsoehappo (**L5**)

Ligandien liukoisuuksia eri liuottimiin tutkittiin myöhemmin tehtäviä kompleksointisarjoja varten (ks. taulukot 3 ja 4).

11.1. Ligandi **L1**

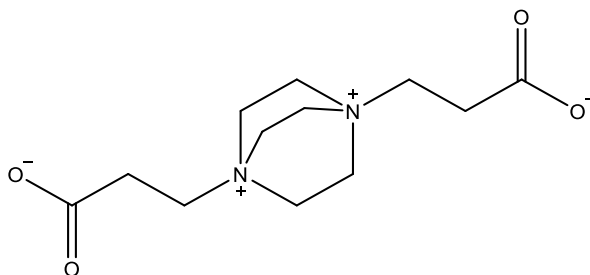


Kuva 29: **L1**:n rakenne

3-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktan-1-ium-1-yyli)propionaatti (**L1**) (Kuva 29) valmistettiin liuottamalla 100 ml dekantterilasissa 2,8 g (25 mmol) 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaania 40 ml:aan dimetyyliformamidia (DMF) ja pipetoimalla liuokseen 3,44 ml (50 mmol) propeenihappoa. Liuosta sekoitettiin 15 minuuttia, jonka jälkeen sen annettiin seistä huoneenlämmössä yön yli. Dekantterilasın pohjalle ja reunoille kiteytyi yön aikana valkoinen tuote, joka suodatettiin lasisintterille ja pestiin dietyylieetterillä. Suodos otettiin talteen ja jätettiin seisomaan vetokaappiin. Muutamana päivän jälkeen suodokseen oli muodostunut uusi valkoinen saostuma tuotetta, joka myös pestiin dietyylieetterillä lasisintterille ja imusuodatettiin. Neljän valmistuserän eräkohtaisiksi

kokonaissaannoiksi saatiin 2,83–3,46 g (61–75 %). $^1\text{H-NMR}$ -spektrit **L1**:n ensimmäisestä ja toisesta saostuksesta (Liite 3 ja Liite 4) osoittivat tuotteiden olevan samaa yhdistettä. Tämän osoittivat myös tuotteiden yhtenevät PXRD-diffraktiokuviot (Liite 1).

11.2. Ligandi **L2**



Kuva 30: **L2**:n rakenne.

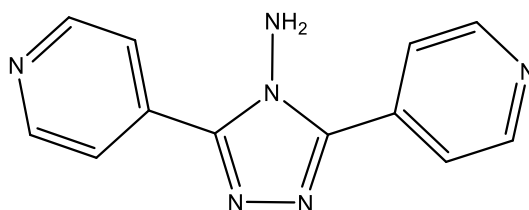
Ensimmäinen erä 3,3'-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani-1,4-diium-1,4-diyyli)-dipropionaattia (**L2**) (Kuva 30) valmistettiin liuottamalla 4,5 g (40 mmol) 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaania 100 ml:aan vettä ja lisäämällä liuokseen 10,95 ml (160 mmol) propeenihappoa. Kahdeksan päivän jälkeen vesi oli haihtunut jättäen jäljelle samean valkean saoksen. Saostunut tuote pestiin kahdesti asetonitrilillä ja kahdesti etyyliasetaatilla dekanttoimalla pesuliuos pois pesujen välissä. Saos lusikoitiin lasisinterille ja imusuodatettiin. Dekanterilasi ja lasisinteri pestiin vielä runsaalla etyyliasetaatilla, minkä jälkeen pastamainen saos lusikoitiin lasisinteriltä 150 ml dekanterilasiin. Dekanteriin lisättiin n. 40 ml metanolia ja saman verran dietyylieetteriä, jolloin saos alkoi heti kiteytyä. Dekanteri suojattiin parafilmillä ja siirrettiin jääkaappiin. Yön aikana muodostuneet kiteet suodatettiin seuraavana päivänä lasisinterille ja pestiin eetterillä, 2-propanolilla ja jälleen eetterillä. Kuivatun näytteen puhtaus todettiin $^1\text{H-NMR}$:llä (Liite 5). Saannoksi näin saatiin 5,20 g (51 %).

Ligandin valmistamiseksi kokeiltiin myös vaihtoehtoista valmistusreittiä synteessin nopeuttamiseksi: 2,0 g (17,9 mmol) 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaania liuotettiin 15 ml:aan kloroformia ja liuos siirrettiin 250 ml pyörökolviin. Kolviin pipetoitiin 35 ml (510 mmol) propeenihappoa ja kolviin liitettiin pystyjäähdytin estämään kloroformin haihtuminen. Liuosta sekoitettiin vuorokauden ajan pitäen pystyjäähdyttimessä pientä vesikiertoa. Seuraavana päivänä liuos jätettiin avoimessa kolvissa haihtumaan

viikonlopun yli vetokaapin perälle. Liuos siirrettiin kolvista 400 ml dekantterilasiin, johon lisättiin 200 ml asetonia. Muodostui valkea sakka, joka imusuodatettiin lasisintterille. Hidasta suodatusta pyrittiin nopeuttamaan dekanttoimalla mahdollisimman paljon liuosta sakan päältä. Lopulta sintterille jäi niin vähän (ja niin epäpuhdasta) tuotetta, että menetelmän todettiin olevan käyttökelvoton.

Seuraavat kaksi erää **L2**:a valmistettiin ensimmäisen erän tapaan, mutta käyttämällä 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaanin liuottamiseen vähemmän vettä (toisessa erässä 70 ml ja kolmannessa 50 ml). Veden vähentäminen paransi saantoja –toisen erän saanto oli 7,25 g ja kolmannen erän 9,53 g– mutta ¹H-NMR osoitti tuotteisiin jääneen pesussa käytettyä 2-propanolia (1,22 ppm, d; Liite 6). Erät yhdistettiin ja tuotteita kuivattiin yön yli vakuuminjassa, jolloin epäpuhtauksista päästiin eroon (Liite 7). Kuivattujen, puhtaiden erien yhteissaanto oli 12,46 g (61%).

11.3. Ligandi **L3**



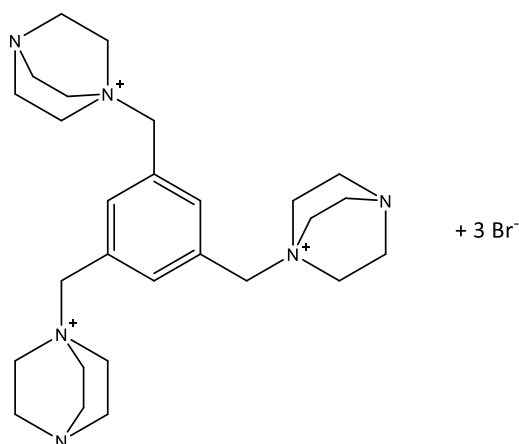
Kuva 31: **L3**:n rakenne.

3,5-di(pyridin-4-yyli)-4*H*-1,2,4-triatsoli-4-amiini (**L3**) (Kuva 31) valmistettiin liuottamalla 2,6 g (25 mmol) 4-pyridiinikarbonitriliä n. 20 ml:aan kuumaa vettä ja lisäämällä liuokseen 3,7 ml 65 % hydratsiinimonohydraattia sekä 1,23 ml etanolia. Seos kaadettiin kahteen 20 ml autoklaaviin, jotka siirrettiin tiiviisti suljettuina 120 °C lämpökaappiin kahden vuorokauden ajaksi. Autoklaavien jäähdytys suoritettiin porrastetusti laskemalla 43 tunnin lämmityksen jälkeen lämpötila 60 °C:een 2,5 tunnin ajaksi, jonka jälkeen lämpökaappi sammutettiin ja näytteiden annettiin jäähtyä noin kaksi tuntia. Autoklaaveihin havaittiin kiteytyneen oranssinruskeita kiteitä, jotka pestiin etanolilla ja imusuodatettiin lasisintterille (kuva 32). Tuotteen puhdistamiseksi kiteet pestiin vielä noin 50 ml:lla kuumaa etanolia. Puhtaus todennettiin ¹H-NMR-mittauksella (Liite 8). Kahden valmistetun erän saannoiksi saatiin 0,93 g (31 %) ja 0,87 g (29 %).



Kuva 32: Imusuodatettu ja kuivattu ligandi **L3**.

11.4. Ligandi **L4**



Kuva 33: Ligandin **L4** tribromidisuolan rakenne.

Myös 1,1',1''-(bentseeni-1,3,5-triyyli-tris(metyleenii))tris(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktan-1-ium tribromidin (**L4**) (Kuva 33) valmistamiseksi käytettiin kahta hieman toisistaan eroavaa menetelmää. Ensimmäinen erä ligandia **L4** valmistettiin liuottamalla 3,6 g (32 mmol) 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaania 250 ml:n kolvissa 70 ml:aan asetonitriliä. Kolviin liitettiin tiputussuppilo, johon laskettiin 1,43 g (4,0 mmol) 1,3,5-tris(bromometyyli)bentseeniä liuotettuna 30 ml:aan asetonitriliä. 1,3,5-tris(bromometyyli)bentseeniliuosta laskettiin pisaroittain 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaaniliuokseen samalla sekoittaen, jolloin alkoi välittömästi

muodostua valkea saostuma. Sekoittamista jatkettiin 24 tuntia, jonka jälkeen sakka kaadettiin 500 ml:n dekantterilasiin. Kolvi pestiin samaan dekantterilasiin 200 ml:lla dietyylieetteriä ja liuosta sekoitettiin puoli tuntia. Sekoituksen jälkeen valkoinen saostuma suodatettiin lasisintterille ja siirrettiin lasiseen tuotepurkkiin. Näytettä kuivattiin yön yli vakuuminjassa. Saannoksi saatiin 2,87 g (103,5 %), mutta mitattu PXRD-kuvio osoitti, ettei näyte ollut kovin kiteinen (Liite 2) ja $^1\text{H-NMR}$ -spektristä havaittiin tuotteen sisältävän vielä hieman epäpuhtauksia (2,15 ppm, s; 2,93 ppm, s; Liite 9). Tämän vuoksi tuotetta sekoitettiin dietyylieetterissä tunnin ajan, jonka jälkeen se imusuodatettiin lasisintterille ja pestiin dietyylieetterillä. Puhtaan tuotteen saannoksi saatiin 2,75 g (99 %).

Toinen erä valmistettiin liuottamalla 4,71 g (42 mmol) 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaania 40 ml:aan asetoniiriä 250 ml kolvissa ja lisäämällä sekoittaen liuokseen tiputussuppilaa käyttäen 1,51 g (4,2 mmol) 1,3,5-tris(bromometyyli)bentseeniä liuotettuna 80 ml:aan asetoniiriä. Liuosta sekoitettiin 48 tuntia, joka jälkeen se siirrettiin 500 ml dekantterilasiin ja pestiin 350 ml:lla dietyylieetteriä. Sekoitettiin vielä tunnin ajan ja imusuodatettiin sakka lasisintterille. Valkoinen tuote pestiin kolmesti 50 ml:lla dietyylieetteriä ja kolmesti 15 ml:lla asetoniiriä, jonka jälkeen se kuivattiin eksikaattorissa. Saannoksi näin saatiin 3,26 g (111 %).

Kolmas erä valmistettiin kuten toinen erä, mutta lyhentämällä 48 tunnin sekoitusaika 21 tuntiin ja pienentämällä pesuun käytetty 350 ml dietyylieetteriä 250 ml:aan. Kolmannen erän saannoksi saatiin 3,03 g (103 %).

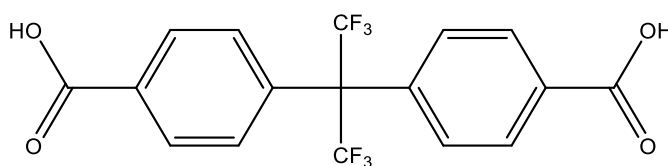
Neljäs ja viides erä valmistettiin kuten kolmas, mutta suodatuksen jälkeen neljännen erän tuote vielä liuotettiin metanoliin ja haihdutettiin kuiviin. Kuivuneeseen tuotteeseen lisättiin 40 ml dietyylieetteriä ja se suodatettiin uudelleen ja pestiin dietyylieetterillä ja asetoniiriillä kuten aikaisemmat erät. Näin saatu tuote oli $^1\text{H-NMR}$ -mittausten perusteella erittäin puhdas (Liite 10) ja sen saannoksi saatiin 2,53 g (87 %). Viidennen erän tuotetta kuivattiin yön yli vakuuminjassa ja sen saannoksi saatiin 3,02 g (104 %).

L4:lle kokeiltiin anioninvaihtoa ammoniumheksafluorofosfaatin (NH_4PF_6) kanssa: 0,50 g (0,73 mmol) syntetisoitua tuotetta liuotettiin 5 ml:aan ionivaihdettua vettä ja 1,66 g (10,2 mmol) NH_4PF_6 :a liuotettiin n. 14 ml:aan vettä. NH_4PF_6 -liuosta pipetoitiin pisaroittain **L4**-liuokseen, jolloin välittömästi saostui valkoinen sakka. Tämän jälkeen liuosta sekoitettiin 15 minuuttia ja se imusuodatettiin lasisintterille. Sakka pestiin ensin

vedellä ja lopuksi dietyylieetterillä. Tuotteen puhtaus todettiin $^1\text{H-NMR}$ -spektristä (Liite 11). Tehtyjen kolmen eri anioninvaihdon saannoiksi saatiin 0,27–0,32 g (42–50 %).

Anioninvaihto tehtiin myös litiumheksafluorosilikaatin (Li_2SiF_6) kanssa: 0,5 g (0,73 mmol) **L4**:ää liuotettiin 10 ml:aan vettä 100 ml dekantterilasissa ja 0,17 g (1,1 mmol) Li_2SiF_6 :a liuotettiin n. 10 ml:aan vettä. Li_2SiF_6 -liuos pipetoitiin **L4**-liuokseen, mutta tällä kertaa tuotetta ei saostunut. Liuosta sekoitettiin 15 minuuttia ja jätettiin se haihtumaan vetokaappiin. Seuraavana päivänä haihdutusta jatkettiin lämmittämällä ja hiljalleen vaaleaa saostumaa alkoi kertyä. Kahden päivän kuluttua haihdutuksen aloittamisesta vesi oli kokonaan haihtunut ja dekantterin pohjalle oli jäänyt kova kerrostuma. Lisättiin dekantteriin 30 ml metanolia ja annettiin seistä kaksi tuntia, jonka jälkeen liuosta sekoitettiin 80 minuuttia. Sakka imusuodatettiin ja pestiin metanolilla lasisinterille. Lopuksi sintteri siirrettiin eksikaattoriin kuivumaan. **L4-SiF₆**:n saannoksi saatiin 0,32 g (65 %).

11.5. Ligandi **L5**



Kuva 34: **L5**:n rakenne.

Viidentenä ligandina käytettiin kaupallista 4,4'-(perfluoropropani-2,2-diyyli)dibentsoehappo (**L5**) (Kuva 34).

11.6. Ligandien liukoisuustestit

MOF:ien valmistusta varten syntetisoitujen ligandien **L1–L5** liukoisuuksia tutkittiin 14 eri liuottimeen mittaamalla koeputkeen spaattelin kärjellinen (n. 5 mg) jauhemaista ligandia ja lisäämällä koeputkeen 2 ml liuotinta. Jos näyte ei liennut heti, sitä sekoitettiin ja tarvittaessa kuumennettiin. Taulukossa 3 on lueteltu liukoisuustesteissä käytetyt liuottimet liuosten poolisuuksia kuvaavien dielektrisyysvakioiden mukaan kasvavassa järjestyksessä.

Taulukko 3: Ligandien liukoisuustesteissä käytetyt liuottimet. Data kerätty lähteestä¹¹⁷

Nro.	Liuotin	Dielektrisyysvakio ϵ
1	Tolueeni	2,38
2	Tetrahydrofuraani (THF)	2,88
3	Dietyylieetteri	4,27
4	Etyyliasettaatti	6,08
5	Dikloorimetaani	8,93
6	2-propanoli	20,18
7	Asetoni	21,01
8	Etanoli	25,3
9	Metanoli	33,0
10	Asetonitrili	36,64
11	Dimetyyliformamidi (DMF)	38,25
12	Etyleeniglykoli	41,4
13	Dimetyylisulfoksidi (DMSO)	47,24
14	Vesi	80,1

Liutuskoesarjat on esitetty taulukossa 4. Havaintojen perusteella enemmistö ligandeista liukeni poolisiin liuottimiin. Vesiliukoisia yhdisteitä olivat **L1**, **L2** sekä **L4**. Etyleeniglykoliin liukenivat (ainakin osittain) kaikki ligandit, paitsi **L3**. Ligandi **L5** osoittautui tutkimuksessa erittäin hydrofobiseksi ja liukeni kaikkiin muihin liuottimiin paitsi veteen. Ligandi **L3** ei liennut mihinkään käytetyistä liuottimista edes kuumennettaessa. Tämän vuoksi myöhempiä kompleksointisynteesejä tehtäessä ligandi **L3** tuotiin reaktioihin punnittuna jauheena muiden yhdisteiden ollessa liuosmuodossa.

Taulukko 4: Ligandien liuotussarjat. Käytetyt ligandit on esitetty tekstissä ja liuottimet on lueteltu taulukossa 3.

Symbolien selitykset: - = ei liukene; X = niukkaliukoinen; XX = liukenee kokonaan

		Liuotin													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ligandi	L1	-	-	-	-	-	X	-	XX	XX	-	-	X	-	XX
	L2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	XX	-	XX
	L3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	L4	-	-	-	-	-	-	-	X	X	-	X	X	X	XX
	L5	X	XX	XX	XX	X	XX	XX	XX	XX	X	XX	XX	XX	-

12. Kompleksointisarjat

Kompleksointinäytteitä varten yhdestätoista metallisuolasta valmistettiin varastoliuokset pitoisuuksilla 0,1 mol/l ja 0,02 mol/l. Metallisuolat esiintyvät lähtöaineissa hydraatteina (ks. Taulukko 1) ja kideveden määrä kussakin metallisuolassa huomioitiin liuoksia valmistettaessa. Sinkkitrifluorometaanisulfonaatista valmistettiin liuokset asetonitriliin (acn) ja metanoliin (MeOH), muista suoloista veteen (H₂O) ja metanoliin. Valmistetut varastoliuokset on lueteltu taulukossa 5.

Taulukko 5: Metallisuolojen varastoliuokset. Liuosnumeroiden värit kuvaavat liuosten värejä (pl. värittömät Zn-liuokset). MeOH = metanoli ja acn = asetonitrili

Nro.	Metallisuola	Kaava	Pitoisuus (mol/l)	Liutotin
1	Kupariheksafluorosilikaatti	CuSiF ₆	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH
2	Kuparinitraatti	Cu(NO ₃) ₂	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH
3	Kupariperklooraatti	Cu(ClO ₄) ₂	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH
4	Kupariasetaatti	Cu(CH ₃ COO) ₂	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH
5	Nikkelinitraatti	Ni(NO ₃) ₂	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH
6	Nikkelibromidi	NiBr ₂	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH
7	Nikkelikloridi	NiCl ₂	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH
8	Sinkkitrifluorometaanisulfonaatti	Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0,1 ; 0,02	acn, MeOH
9	Sinkkinitraatti	Zn(NO ₃) ₂	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH
10	Sinkkiperklooraatti	Zn(ClO ₄) ₂	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH
11	Kobolttinitraatti	Co(NO ₃) ₂	0,1 ; 0,02	H ₂ O, MeOH

Liukset valmistettiin punnitsemalla tarvittava määrä metallisuolaa dekantterilasiin ja liuottamalla se pieneen määrään liuotinta. Tämän jälkeen liukset siirrettiin suppiloa käyttäen 100 ml mittapulloihin, jotka täytettiin kyseisellä liuottimella merkkiin. Pitkäaikaisesta varastoinnista johtuvan kontaminaation (lasiastioista liukenevat ionit) välttämiseksi liukset varastoitettiin muovipulloissa.

Metallisuoloista sekä ligandeista **L1–L5** valmistettiin useita kompleksointisarjoja eri tekniikoilla. Osassa kompleksointireaktioista käytettiin useampaa kuin yhtä ligandia, mutta kaikissa reaktioissa käytettiin vain yhtä metallisuolaa. Taulukossa 6 on esitelty valmistettujen 392:n kompleksointinäytteiden jakautuminen eri metallisuolojen ja kompleksointimenetelmien kesken.

Taulukko 6: Näytteiden lukumäärät eri metallisuoloilla ja kompleksointimenetelmillä

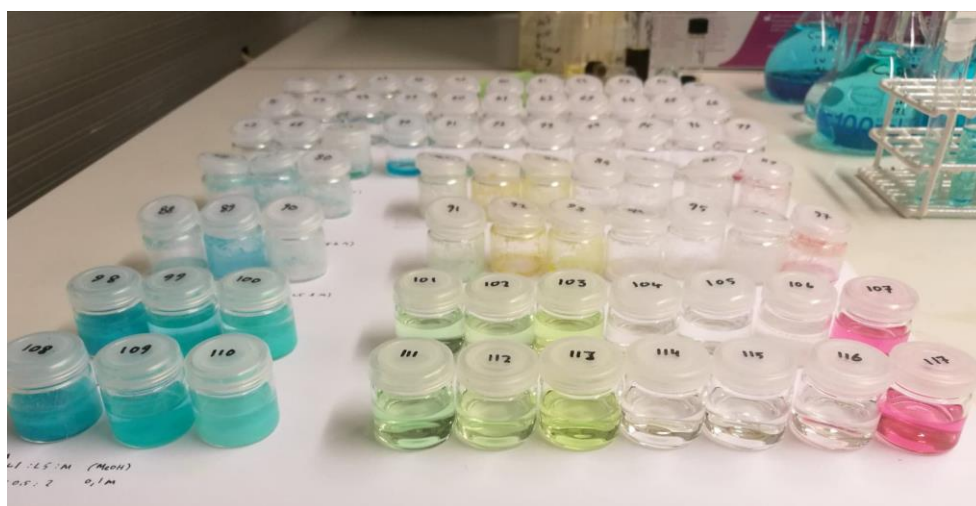
Metallisuola	Haihdutus- kiteytykset	Höyrydiffuusio- kiteytykset	Solvotermiset kompleksoinnit	Yhteensä
CuSiF_6	44	6	20	70
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	19	1	23	43
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	20	1	22	43
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	14	1	19	34
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	13	1	8	22
NiBr_2	13	1	3	17
NiCl_2	14	1	13	28
$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	16	1	0	17
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	16	0	14	30
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	17	0	10	27
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	37	5	19	61
Yhteensä	223	18	151	392

Haihdutuskiteytyksiä (223 kpl.) tehtiin kaikilla metallisuola-ligandikombinaatioilla vaihdellen liuosten pitoisuuksia, tilavuussuhteita ja liuottimia. Lisäksi osaa haihdutuskiteytyksinäytteistä kuumennettiin ja osaan lisättiin antiliuotinta kiteytymisen aktivoimiseksi. *Höyrydiffuusio kiteytyksiä* (18 kpl.) tehtiin metalleilla (pois lukien sinkkinitraatti ja –perkloraatti) ja ligandeilla **L1**, **L2** ja **L5** eri liuottimia ja antiliuottimia käyttäen. *Solvotermisiä kompleksointeja* (151 kpl.) tehtiin kaikista ligandeista ja muista

metallisuoloista, paitsi sinkkitrifluorometaanisulfonaatista. Liuosten pitoisuuksien, metallin ja ligandi(e)n tilavuussuhteiden ja liuottimien lisäksi muuttuvina parametreinä solvotermisissä kompleksoinneissa olivat kuumennuslämpötila ja –aika, liuosten jäähdytysnopeus sekä (valikoiduille näytteille) käytetty antiliuotin.

12.1. Haihdutuskiteytykset

Kompleksointiliuosten haihdutuskiteytyksiä tehtiin käyttäen metallisuolojen ja ligandien vesi-, metanoli- tai asetonitrililiuoksia vaihtelevilla tilavuussuhteilla ja konsentraatioilla. Osaan kompleksointikiteytyksiä käytettiin myös useampaa ligandia, mutta kuten edellä mainittiin, kaikissa reaktioissa käytettiin vain yhdenlaista metallisuolaa. Näytteet valmistettiin pipetoimalla 5–15 ml lasipurkkeihin ensin ligandiliuos/-liuokset ja sitten metalliliuos. Osaan näytteistä lisättiin antiliuottimeksi 1,4-dioksaania tai tetrahydrofuraania kiteytymisen helpottamiseksi. Purkit suojattiin muovikorkeilla, joihin pistettiin neulalla reikiä haihtumisen edistämiseksi. Poikkeuksen tähän muodostivat helposti haihtuvia liuottimia (metanoli ja asetonitrili) sisältäneet näytteet, joiden purkkien korkkeja ei lävistetty. Kaikki tehdyt haihdutuskiteytykset on taulukoitu liitteessä 15. Kuvassa 35 on esitetty joitakin haihdutuskiteytysnäytteitä.



Kuva 35: Haihdutuskiteytysnäytteitä.

12.2. Hörydiffuusiokiteytykset

Hörydiffuusiokiteytyksnäytteet valmistettiin siten, että 5 ml lasipurkkeihin pipetoitiin ensin ligandiliuos/-liuokset ja sitten metalliliuos. Purkit suljettiin rei'itetyillä muovikorkeilla ja siirrettiin suurempaan lasiastiaan. Astiaan lisättiin 10 ml antiliuotinta, jonka jälkeen astian kansi suljettiin tiiviisti. Valmistetut hörydiffuusionäytteet on listattu taulukossa liitteessä 16.

12.3. Solvotermiset reaktiot



Kuva 36: Solvotermisten reaktioiden näytteitä pienoisautoklaaveissa.

Solvotermiset reaktiot tehtiin teräsvaippaan suljetuissa teflonisissa 20 ml pienoisautoklaaveissa (Kuva 36), muovikorkillisissa 10 ml Kimax-lasiputkissa, sekä 10 ml suorakaulaisissa lasiputkissa. Kuten haihdutus- ja hörydiffuusionäytteitä, myös solvotermisiä reaktioita valmistettaessa ligandiliuokset (sekä lisäksi mahdolliset natriumhydroksidi-, etanoli-, tai 1,4-dioksaanilisäykset) pipetoitiin reaktioastiaan ennen metalliliuoksia. Natriumhydroksidia lisättiin osaan **L5**-ligandia sisältävistä näytteistä tarkoituksena deprotonoida ligandimolekyylien karboksyylihapporyhmät reaktiivisempaan muotoon. Etanolia ja 1,4-dioksaania lisättiin osaan **L1** ja **L2** ligandeja sisältävistä näytteistä laskemaan ligandien liukoisuutta ja siten lisäämään niiden reaktiivisuutta. Kaikkien 15 näyte-erän lämmitys/jäähdytysohjelma on esitetty taulukossa 7 ja kaikki solvotermisten reaktioiden näytteet on taulukoitu liitteeseen 17.

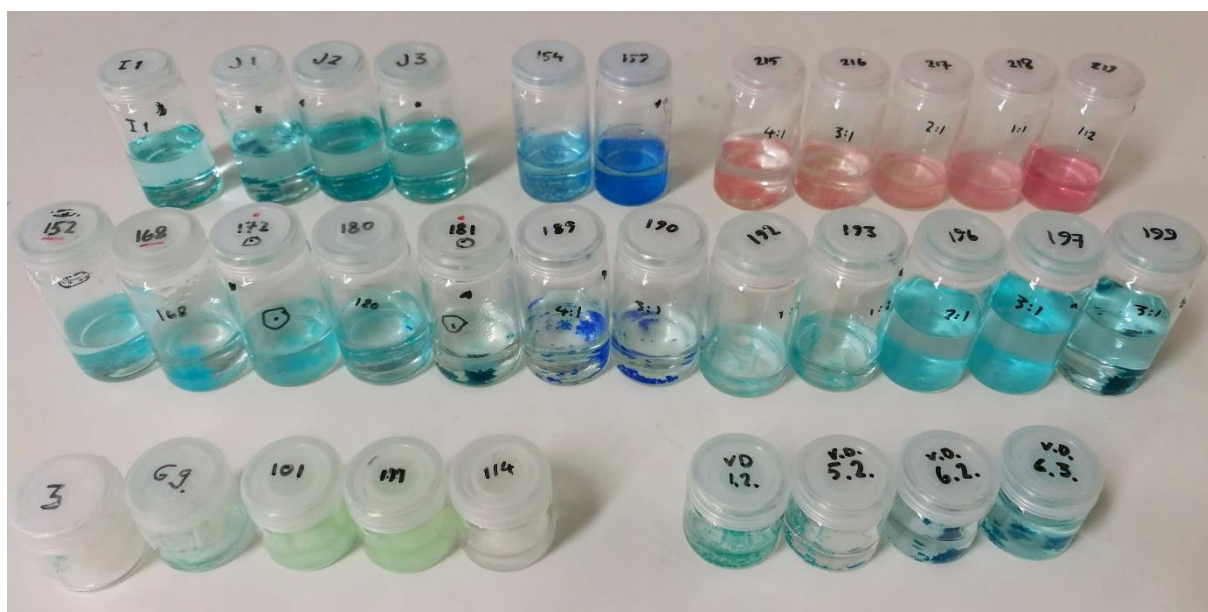
Taulukko 7: Solvotermisten kompleksointireaktioerien lämmitysohjelmat

Lämmityserä	Lämpötila (°C)	Lämmitysaika (h)	Jäähdytys
A	120	65	10 °C/h
B	120	45	10 °C/h
C	120	44,5	10 °C/h
D	120	91	10 °C/h
E	120	60,5	10 °C/h
F	120	45	10 °C/h
G	120	68	20 °C/h
H	120	67	20 °C/h
I	80	64,5	15 °C/h
J	80	66	20 °C/h
K	120	64,5	20 °C/h
L	120	65	20 °C/h
M	120	64,5	20 °C/h
N	120	68	20 °C/h
O	120	66	10 °C/h

13. Tulokset

13.1. Kiteytykset

Vajaasta 400:sta kompleksointinäytteestä yli sadassa havaittiin kideäisiä lopputuotteita. Näistä enemmistön osalta tarkastelu rajoittui mikroskopointiin, sillä rajallinen laiteaika röntgendifraktometrillä mahdollisti vain valikoitujen lopputuotteiden röntgenkristallografisen karakterisoinnin. Lisäksi monet synteesi- ja kiteytystuotteista olivat kidekooltaan hienojakoisia jauheita ja muutamissa tapauksissa täysin amorfisia. Nämä syyt osaltaan estivät niiden analysoinnin yksikidedifraktiolla. Kuvassa 37 on nähtävissä joitakin kompleksointireaktioiden kiteisiä tuotteita ja taulukossa 8 kiteytyneiden näytteiden määrät eriteltynä metalleittain ja ligandeittain.



Kuva 37: Eri kompleksointimenetelmillä tuotettuja kiteitä lasipurkeissa.

Taulukko 8: Kiteitä tuottaneiden näytteiden määrät metalleittain ja ligandeittain.

Metallisuola	L1	L2	L3	L4	L5	Kiteytyneitä näytteitä yhteensä
CuSiF_6	8 ⁽¹⁸⁾	14 ⁽²²⁾	0 ⁽⁰⁾	1 ⁽¹⁾	2 ⁽⁴⁾	35
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	2 ⁽⁵⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	1 ⁽¹⁾	1 ⁽⁴⁾	7
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	5 ⁽¹²⁾	3 ⁽⁸⁾	0 ⁽⁰⁾	1 ⁽²⁾	0 ⁽⁵⁾	18
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	0
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1 ⁽³⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽²⁾	3
NiBr_2	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	1 ⁽¹⁾	1
NiCl_2	0 ⁽²⁾	0 ⁽³⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	1 ⁽⁶⁾	6
$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	1 ⁽⁴⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	1 ⁽²⁾	1 ⁽³⁾	6
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0 ⁽²⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	1 ⁽¹⁾	1 ⁽³⁾	4
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	0 ⁽²⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	1 ⁽¹⁾	1 ⁽³⁾	4
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0 ⁽²⁾	0 ⁽⁴⁾	0 ⁽⁰⁾	0 ⁽⁰⁾	11 ⁽¹⁷⁾	17

Luku ilmaisee niiden kiteytyneiden näytteiden määrää, joissa oli *ainoastaan* kyseistä metallisuolaa ja ligandia. Pienellä sulkeisiin merkitty luku ilmaisee *kaikkien* kyseisen rivin metallisuolaa ja sarakkeen ligandia sisältäneiden kiteytyneiden näytteiden määrää, eli tämä luku pitää sisällään myös näytteet, joissa oli lisäksi jotain toista ligandia. Esimerkiksi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ja L1 tuottivat kiteitä viidessä näytteessä, joista kolmessa oli mukana toista ligandia, siksi merkintä 2 ⁽⁵⁾.

Runsaimmin kiteitä tuottivat lasipurkeissa tehdyt haihdutuskiteytykset, joissa näytemäärätkin olivat muita tekniikoita suuremmat. Kaiken kaikkiaan 73 haihdutuskiteytystä tuotti erilaatuisia kiteitä. Metallisuolojen osalta haihdutuskiteytysmenetelmällä kiteisiä synteesisuhteita muodostui eniten käyttäen CuSiF_6 - (26 kiteytyneitä näytettä), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ - (13), sekä $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -liuoksia (11).

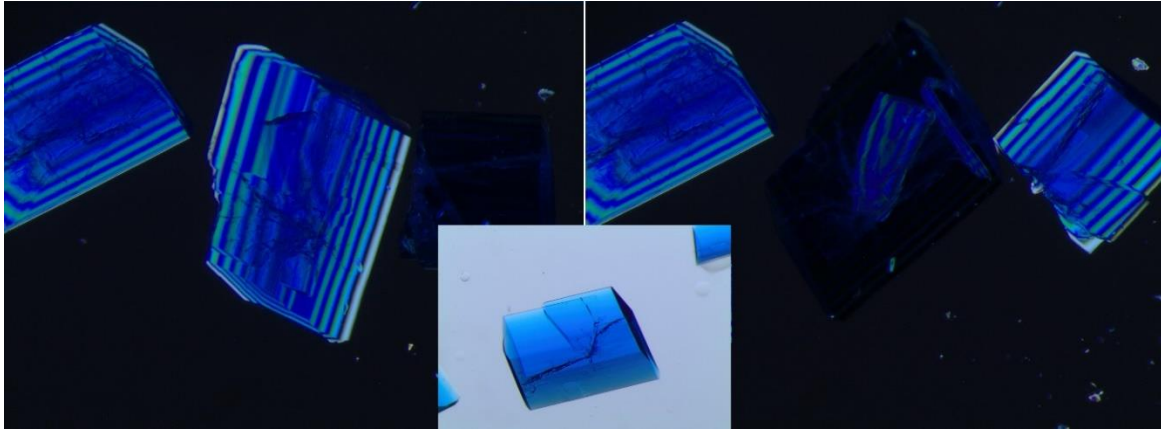
Solvotermisillä reaktioilla kidemäisiä tuotteita muodostui 24 erilaisessa reaktiossa. Solvotermisten synteisien haasteeksi osoittautuivat ensimmäisissä synteiesierissä käytettyjen lasiputkien vuotavat korkit. Erityyppisiä reaktioastioita vertailemalla päädyttiin lasiputket korvaamaan teräsvaippaisilla teflonisilla pienenisautoklaaveilla. Nämä autoklaavit pitivät liuokset sisällään, mutta niiden rajallisen määrän (8 kpl.) vuoksi osa myöhemmistä eristä (F ja H) tehtiin edelleen lasiputkiin niiden mahdollinen vuotoriski huomioiden. Lukuisista solvotermisistä synteiesikokeista huolimatta

kidemäisiä tuotteita muodostui vain noin puolessa metallisuolavaihtoehtoista. Toisin sanoen kiteytyviä ei saatu muodostumaan minkään ligandin ja metallisuolojen $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, NiBr_2 tai $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ kombinaatioilla. Huomioitavaa on myös, että $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ muodosti kiteitä vain yhdessä solvotermisistä reaktioista.

Höyrydiffuusiolla saatiin kompleksoitua kidemäisiä lopputuotteita neljässä tapauksessa, minkä voidaan katsoa olevan varsin runsaasti, huomioiden höyrydiffuusionäytteiden vähäinen kokonaismäärä (18 näytettä). Näissä kaikissa kokeissa metallisuolana oli CuSiF_6 ja ligandina joko **L1** tai **L2**. Höyrydiffuusiolla tuotettujen kiteiden rakenteita ei valitettavasti ehdittyä määrittää kristallografisesti.

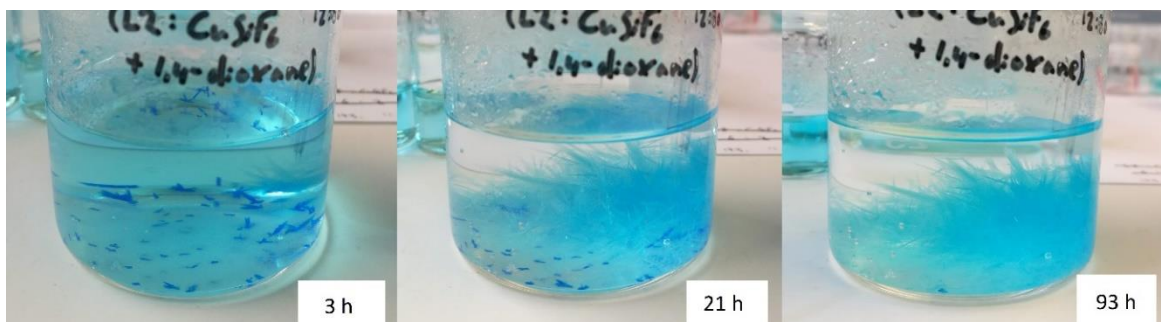
13.1.1. CuSiF_6

Kuten edellä mainittiin, MOF-reaktioihin käytetyistä erilaisista metallisuolavaihtoehtoista eniten kiteisiä lopputuotteita muodostivat kupariheksafluorosilikaattia sisältäneet reaktiot. Kenties mielenkiintoisimmat kiteet muodostuivat näytteistä, jotka sisälsivät **L2**:ta ja kupariheksafluorosilikaattia. Näytteet 172, 180, 181, 189—191, 197 ja 222 tuottivat mikroskoopilla tarkastellen samanlaisia kulmikkaita kiteitä, jotka myös käyttäytyivät polaroidussa valossa samalla tavoin: valo taittui kiteistä saaden ne näyttämään raidallisilta, mutta kun kiteitä kierrettiin valoon nähden, niiden heijastavuus väheni merkittävästi (Kuva 38). Analysoidut kiteet kiteytyivät $\text{CuSiF}_6 \cdot n$ ja **L2**:n vesiliuoksista (molempien pitoisuus 0,1 M) tilavuussuhteilla 1:1,3—1:4 (CuSiF_6 :**L2**). Näytteet 180 ja 181 sisälsivät lisäksi ligandia **L1**, mutta näytteestä 181 mitattu XRD osoitti, ettei **L1** ollut osallisena ainakaan tässä verkkorakenteessa (ks. kappale 13.2.4). Orientaatiiriippuvaisen heijastavuuden lisäksi kiteiden fysikaalisena ominaisuutena havaittiin niiden rapautuminen, jos ne poistettiin vesiliuoksesta; kun kiteitä siirrettiin mikroskoopin näytelasilla öljypisaran ulkopuolelle, kiteet alkoivat rapautua ja halkeilla jo muutamien sekuntien aikana liuottimen (veden) poistuessa osittain MOF-rakenteen kanavistosta.



Kuva 38: Kiteytysnäyte 173. Keskellä kiteitä polaroimattomassa valossa, vasemmalla ja oikealla kolme kidettä polaroidussa valossa. Kiteiden heijastavuus riippui niiden orientaatiosta.

Kiteytyksissä havaittiin $L2:n$ ja $CuSiF_6:n$ muodostavan kaiken kaikkiaan *kolmea* ulkomuodoltaan erilaista kidettä. Edellä kuvattujen tumman sinisten “palikkakiteiden” lisäksi joihinkin liuoksiin muodostui vaalean sinisiä kuitumaisia kiteitä. Näiden lisäksi kahteen näytteeseen kiteytyi tumman sinivihreä lehtimäisten kiteiden rypäs. Tumman sinisten kiteiden pääteltiin olevan kineettinen (metastabiili) rakennemuoto, sillä osassa näyteliuoksista (180, 197, 222) tumman sinisten kiteiden muodostus alkoi ensin, mutta ajan myötä ne liukenivat ja korvautuivat vaalean sinisillä kidesäikeillä (Kuva 39). Osassa näytteistä (192, 193, 196, 198, 200) vaalean sinisten säikeiden muodostus alkoi suoraan, eikä tumman sinisiä kiteitä esiintynyt lainkaan. Tämä viittasi siihen, että vaalean siniset säikeet ovat reaktiossa termodynaamisesti pysyvin rakennemuoto. Tumman sinivihreitä kiteitä ilmeni ainoastaan näytteissä 181 ja 199 (kiderakenne esitelty kappaleessa 13.2.3). Lopullista selitystä sille, missä olosuhteissa kutakin kiderakennetta muodostui, ei saatu varmuudella selvitettyä. Valmistetuista 70:stä $CuSiF_6$ -näytteestä kaikkiaan 35:een muodostui jonkinlaisia kiteitymiä.



Kuva 39: Haihdutuskiteytysnäyte 222 kolmen tunnin, 21 tunnin ja 93 tunnin jälkeen. Ajan kuluessa tumman siniset kiteet korvautuivat vaalean sinisillä kidesäikeillä.

13.1.2. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

L2 muodosti kiteytyviä komplekseja myös kupariperklooraatin kanssa. Toistettavinta kompleksinmuodostus oli metallin ja **L2**:n tilavuussuhteen ollessa 1:2 ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$:**L2**). Tällä suhteella muodostui samanlaisia tumman sinisiä kiteitä neljässä eri näytteessä (159, 170, 174 ja 223) riippumatta näytteiden liuostilavuuksista. Suurinta reaktiutilavuutta 50 ml käytettiin näytteessä 223, jossa havaittiin ensimmäisten sinertävien kiteiden muodostuminen jo 30 minuutin kuluttua reaktiokomponenttien yhdistämisestä. (Kuva 40). Kupariperklooraattia sisältäneistä 43:sta kompleksointinäytteestä erilaisia kiteitä tuotti yhteensä 18 näytettä.

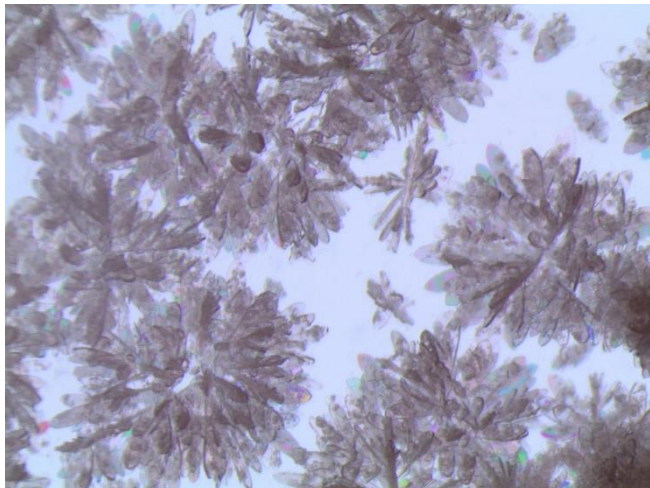


Kuva 40: Haihdutuskiteytysnäyte 223 puolen tunnin, kahden tunnin ja 20 tunnin jälkeen.

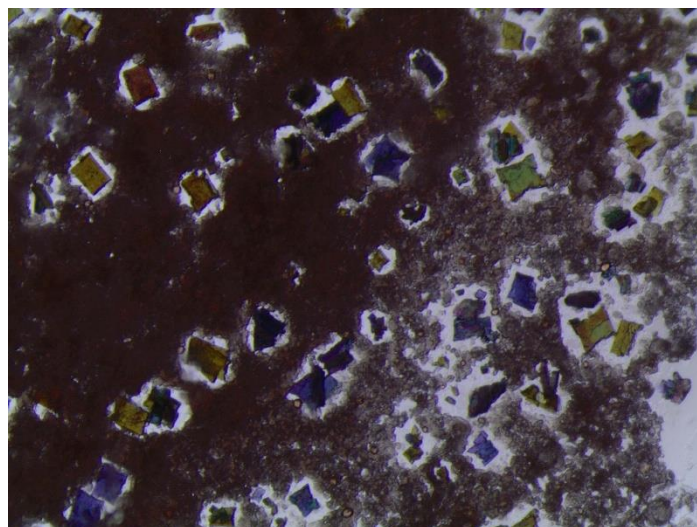
13.1.3. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Kobolttinitraatti oli kupariheksafluorosilikaatin jälkeen eniten kompleksointireaktioissa käytetty metallisuola, se esiintyi 61 kompleksointinäytteessä. Yhteistä kidemäisiä tuotteita muodostaneille kobolttinitraattinäytteille (17 kpl.) oli, että niistä kaikissa esiintyi ligandi **L5**. Kuudessa solvotermisessä reaktiossa oli tosin läsnä myös joko **L1** tai **L2**, eikä näiden kiteiden rakennetta määritetty, joten täydellä varmuudella ei voitu todeta, että kuparinitraatti olisi muodostanut komplekseja ainoastaan **L5**:n kanssa. Ligandit **L3** ja **L4** sen sijaan eivät reagoineet kobolttinitraatin kanssa yhdessäkään kokeessa. Kuvassa 41 nähdään esimerkki haihdutuskiteytysnäytteisiin 215–218 muodostuneista koboltin punaiseksi värjäämistä kideruusukkeista ja kuvassa 42 solvotermiseen reaktioon C1.7 muodostuneista kiteistä, jotka ilmenivät tasopolaroidussa valossa eri värisinä riippuen orientaatiosta valonlähteeseen nähden.

Näitä kiteitä ei valitettavasti ehditty tutkimaan tarkemmin tehdyn tutkimuksen puitteissa.



Kuva 41: Mikroskooppikuva punaisista ruusukkeista haihdutus kiteytysnäytteessä 216, joka sisälsi kobolttinitraattia sekä ligandeja **L1** ja **L5**.



Kuva 42: Värikkäitä kiteitä solvotermisessä kompleksointinäytteessä C1.7, joka sisälsi kobolttinitraatin lisäksi ligandeja **L1** ja **L5**

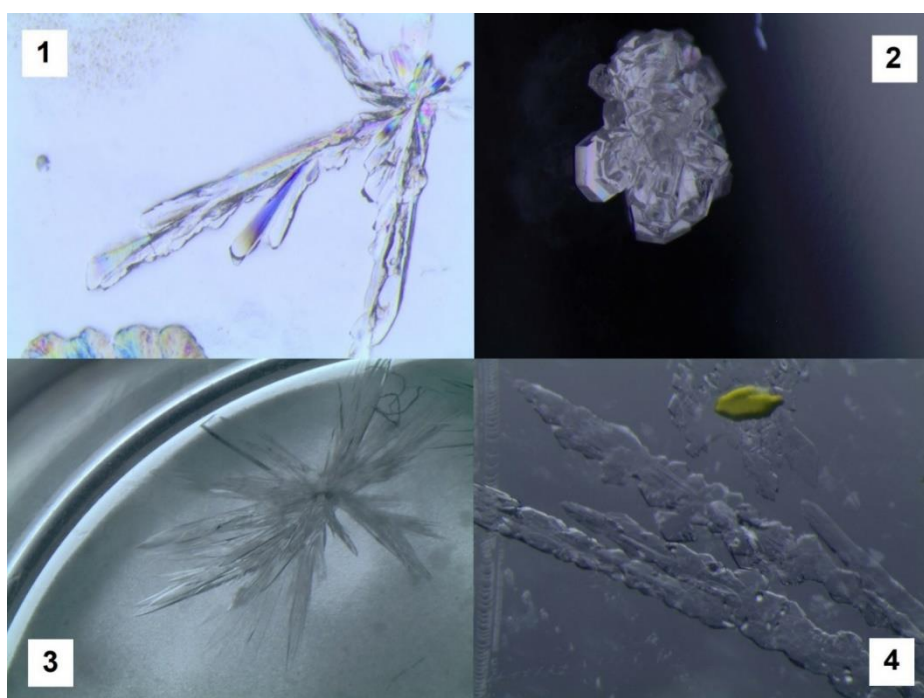
13.1.4. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ja $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Edellä esitellyt kupariheksafluorosilikaatin, kupariperklooraatin ja kobolttinitraatin kompleksointinäytteet tuottivat yhteensä 70 % kaikista kiteytyneistä tuotteista. Kuparinitraattia sisältäneistä 43 näytteestä kiteitä muodostui seitsemään ja näistä

kuusi sisälsi metallisuolan lisäksi ligandia **L1** ja/tai **L5**. Kupariasetaatti sen sijaan ei muodostanut kidemäisiä tuotteita missään tehdyistä 34 näytteestä. Solvotermisissä reaktioissa kupariasetaattinäytteissä havaittiin usein tumma ”hiiltynyt” saostuma, joka viittasi siihen, että yhdiste ei kestänyt käytettyjä reaktio-olosuhteita.

13.1.5. $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Kaikista sinkkisuoloista valmistetuista 74:stä kompleksointinäytteistä yhteensä 14 kiteytyi; $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -näytteistä kiteytyi kuusi ja sekä $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ - että $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -näytteistä neljä. Kaikki sinkkisuolojen kiteytyneet näytteet sisälsivät joko ligandia **L1**, **L4** tai **L5**, eli ligandit **L2** ja **L3** eivät reagoineet sinkin kanssa kiteytyviä tuotteita muodostaen. Moni kiteytynyt sinkkinäyte sisälsi metallisuolan lisäksi sekä ligandia **L1** että **L5** ja kaikki sinkkisuolat tuottivat kiteitä **L4**:n kanssa, mutta vain $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ muodosti kiteisen tuotteen liuoksesta, jossa ainoana ligandina oli **L1**. Yhtä poikkeusta (solvotermisen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -reaktio B1.5) lukuun ottamatta kaikki sinkkinäytteiden kiteymät muodostuivat haihdutuskiteytysnäytteisiin. Kuvassa 43 on esitetty $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -näytteessä ja $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ -näytteessä havaittuja kiteitä. Molemmissa näytteissä sinkkisuolan ligandina käytettiin ligandia **L4**.



Kuva 43: Kiteitä sinkki- ja nikkelinäytteissä.

1 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -näyte 137, 2 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ -näyte 139, 3 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -näyte 101 ja 4 NiCl_2 -näyte B2.4.

13.1.6. NiBr₂, Ni(NO₃)₂ ja NiCl₂

Kolmesta nikkeli-suolasta valmistettiin ligandien kanssa 67 eri kompleksointinäytettä ja näistä kaikkiaan 10 muodosti eri laatuja kiteytyviä. Nikkelibromidinäytteistä kiteytyi yksi liuos, johon arveltiin vain reaktion lähtökomponenttien kiteytyneen. Myöskään nikkelinitraattinäytteet eivät muodostaneet kiteitä erityisen hanaasti, sillä Ni(NO₃)₂-näytteistä vain kolme kiteytyi. Näistä kahdessa näytteessä (haihdutuskiteytysnäytteet 101 (kuva 43) ja 111) ligandeina olivat **L1** ja **L5** ja kolmannessa (haihdutuskiteytysnäyte 60) pelkkä **L1**. Nikkelikloridinäytteistä kuuteen kiteytyi tuotteita ja näistä näytteistä kaikki sisälsivät ligandia **L5**. Kahdessa NiCl₂-näytteessä (solvotermiset reaktiot A1.4 sekä B2.4 (kuva 43)) oli **L5**:n lisäksi **L1** ja kolmessa näytteessä (solvotermiset reaktiot C1.5, C2.5 ja C3.5) **L2**. yksikään ligandeja **L3** ja **L4** sisältänyt nikkeli-suolojen kompleksointinäyte ei kiteutynyt.

13.2. Rakenneanalyysit

Kompleksointireaktioiden tuotteista valittiin yhdeksän kideä, joiden kiderakenteet määritettiin yksikidediffraktion avulla. Kiteet edustivat seitsemää eri näytettä (näytteistä 152 ja 181 mitattiin kahdenlaisia kiteitä), joista neljä oli haihdutuskiteytysten ja kolme solvotermisten reaktioiden tuotteita. Rakennemääritykseen valikoituneiden näytteiden tiedot on koottu taulukkoon 9. Ratkaistujen kiderakenteiden kideparametrit löytyvät taulukoituna liitteistä 12—15.

Taulukko 9: Kiderakennemäärittelykseen valikoituneet näytteet.

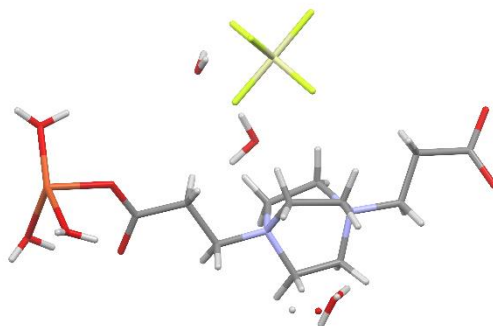
Näyte	Näyteliuoksen sisältö (liuotin sulussa)
Haihdutuskiteytys 152*	2,0 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1,0 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M CuSiF₆ (H ₂ O)
Haihdutuskiteytys 181*	1,0 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,0 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M CuSiF₆ (H ₂ O) + 1,0 ml 1,4-dioksaania
Haihdutuskiteytys 200 (kuivattu)	6,0 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2,0 ml 0,1 M CuSiF₆ (H ₂ O) + 1,0 ml 1,4-dioksaania
Haihdutuskiteytys 217	2,0 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1,0 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1,0 ml 0,1 M Co(NO₃)₂ (MeOH)
Solvotermien reaktio A1.4	1,0 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1,0 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4,0 ml 0,1 M NiCl₂ (H ₂ O)
Solvotermien reaktio A3.6	1,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4,0 ml 0,1 M Co(NO₃)₂ (H ₂ O)
Solvotermien reaktio C2.3	1,0 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1,0 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4,0 ml 0,02 M Cu(ClO₄)₂ (H ₂ O) + 1,0 ml NaOH

Metallisuolojen värit kuvaavat liuosten värejä. * Näytteen kiteet edustavat kahta erilaista kiderakennemuotoa.

Kiteistä määritettiin kahdeksan uutta MOF-rakennetta. Viiden näytteen osalta (152, 181, 200) kiteet muodostuivat CuSiF₆:n ja ligandin **L2** kompleksointireaktioista. Näistä viidestä rakenteesta kolme rakentuu samansuuntaisesti toistensa lomassa kulkevista 1D-polymeeriketjuista, yksi rakenne tikapuumaisista molekyylijuosteista, joissa noodimetalleihin on koordinoitunut kolme ligandia, ja yksi rakenne päällekkäin kerrostuneista 2D-molekyyliverkkoista, joissa ligandit yhdistävät neljään suuntaan haarautuvia kuparin siipiras-SBU:ita. Kiderakenteista kolmessa ligandina on **L5** ja metallikeskuksena koboltti (kahdessa rakenteessa) tai nikkeli. Kobolttisuolaa sisältäneiden näytteiden (217, A3.6) kiderakenteet ovat keskenään samankaltaisia muodostuen 1D-polymeerisistä ketjuista, joissa solmukohdan metalli ja ligandi vuorottelevat. Toisaalta yksittäisten ketjujen keskinäinen järjestyminen kidehilassa on määrittelyissä rakenteissa toisistaan poikkeava. Nikkelisuolaa sisältäneen solvotermisen kompleksoinnin (A1.4) tuloksena kiteytyi edellä esitettyjen kaltainen rakenne, joka rakentuu samansuuntaisista polymeeriketjuista (metalli ja ligandi vuorottelevat), mutta ketjujen keskinäinen pakkautuminen kidehilassa on edellisiä

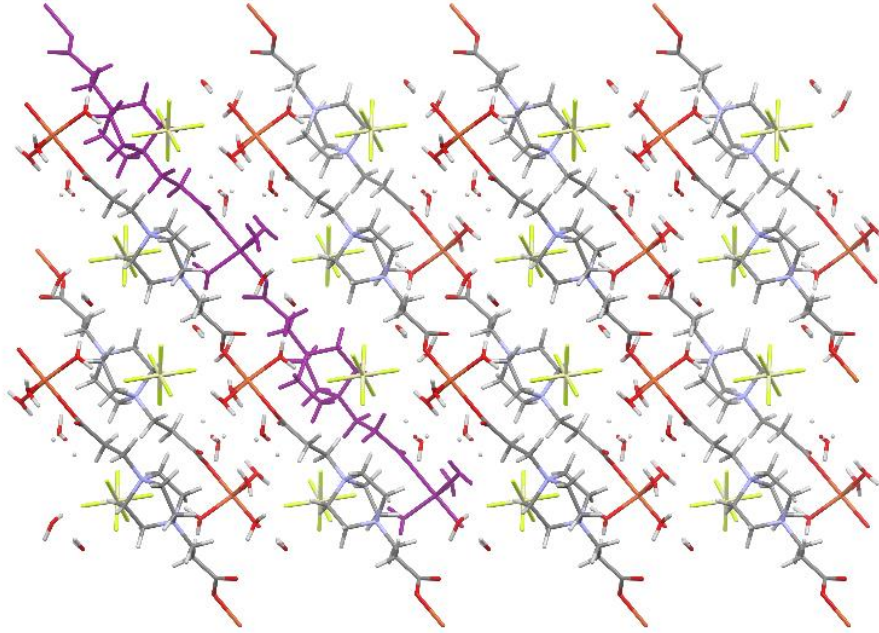
rakennemuotoja monimutkaisempi. Näiden kahdeksan MOF:in lisäksi ratkaistiin rakenne näytteeseen C2.3 kiteytyneelle natriumin ja perklooraatin muodostamalle epäorgaaniselle verkkorakenteelle, jonka sisällä esiintyy solvotermisessä reaktiossa hajonneen ligandin **L1** kationeja.

13.2.1. Näyte 152a (CuSiF₆+**L2**)

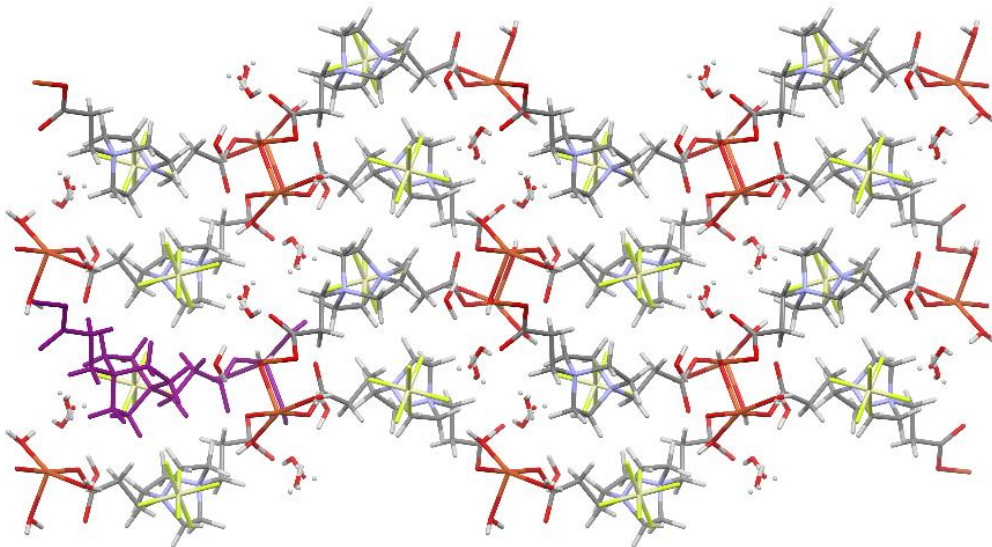


Kuva 44: Kiteen 152a asymmetrinen yksikkö. Atomien värit: C, harmaa; Cu, oranssi; F, neonvihreä; H, valkoinen; N, sininen; O, punainen; Si, tummankeltainen.

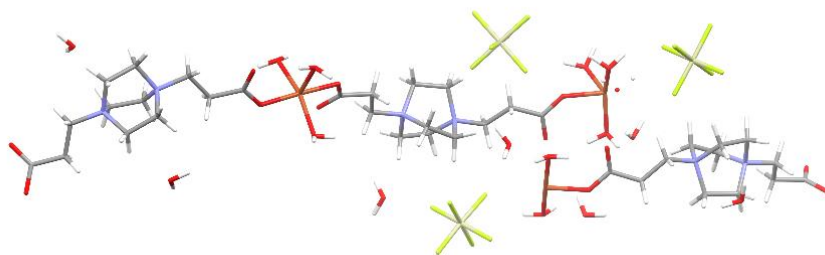
Haihdutuskiteytysnäytteeseen 152 muodostunut kiteymä koostui useista morfologialtaan ja värisävyiltään erilaisista kiteistä, joista yksikideröntgendiffraktiolla määritettiin kaksi eri rakennetta, 152a ja 152b. Vaaleansinisten neulasmaisten 152a-kiteiden kidejärjestelmä on monokliininen ja avaruusryhmä $P2_1/c$ (asymmetrinen yksikkö esitetty kuvassa 44). Nämä kiteet koostuvat polymeerisistä ketjuista, joissa kupari ja ligandi **L2** vuorottelevat. Samansuuntaisesti ja toisiinsa nähden samavaiheisesti pakkautuvat juosteet sitoutuvat vetysidoksilla toisiinsa muodostaen näin kolmiulotteisen supramolekyylisen 3D-MOF rakenteen. Kationisen verkkorakenteen vastaioneina ovat SiF₆²⁻ -anionit, jotka sijaitsevat vesimolekyylien ohella polymeeristen ketjujen väliin jäävissä kanavistoissa. Kuparin koordinaatiopiirissä esiintyy kahden eri ligandin karboksylaatin (1-hampainen) lisäksi kolme koordinaatiojatkumon terminoivaa vesimolekyyliä (Kuvat 45 ja 46).



Kuva 45: Kiteen 152a pakkautuminen. Yksittäinen 1D-polymeerinen jakso korostettuna violetilla. Atomien värit kuten kuvassa 44.

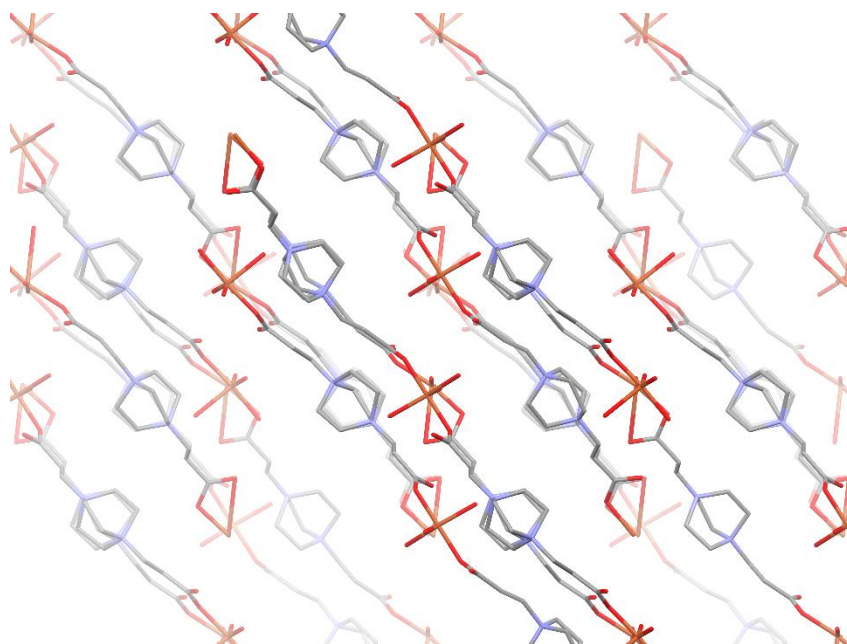


Kuva 46: Kiteen 152a pakkautuminen eri kulmasta katsoen. Yksittäinen 1D-polymeerinen jakso korostettuna violetilla. Atomien värit kuten kuvassa 44.

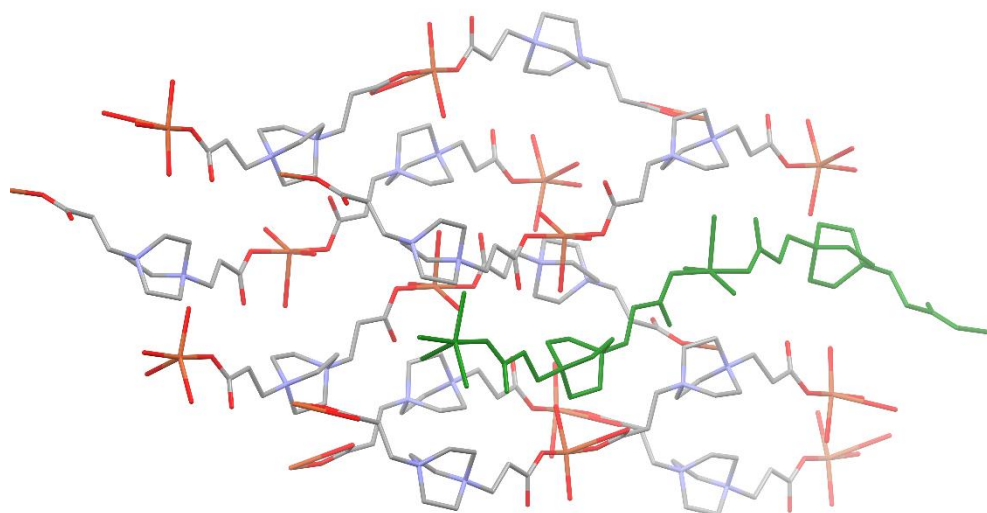
13.2.2. Näyte 152b ($\text{CuSiF}_6 + \text{L2}$)

Kuva 47: Kiteen 152b asymmetrinen yksikkö. Atomien värit kuten kuvassa 44.

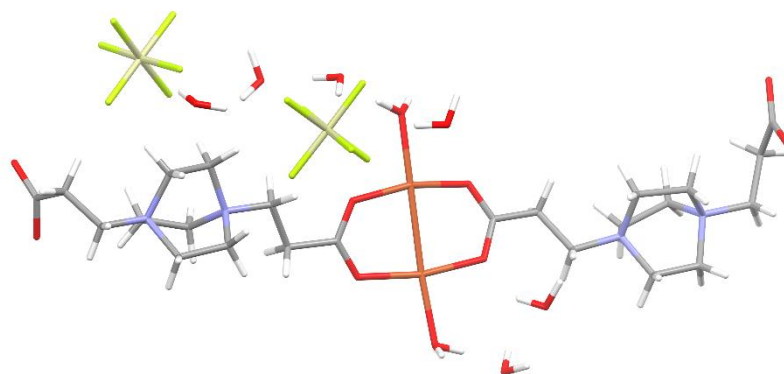
Näytteeseen 152 muodostuneet, tummemman siniset kiteet olivat myös 1D-polymeerisistä jaksoista rakentuneita 1D-MOF:eja, mutta kattavan vetysidosverkoston myötä muodostuu 152a rakenteen kaltaisesti supramolekulaarinen 3D-MOF-rakenne. Tässäkin rakenteessa vuorottelevat kupari ja ligandi **L2** ja se kiteytyi monokliinisessä kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/c$. 152b-kiteen rakenteessa sidoskulmat ja polymeeriketjujen keskinäinen järjestäytyminen kuitenkin eroavat edellä kuvatusta 152a-kiteestä; 152b-kiteessä rinnakkaiset polymeerit kiemurtelevat aaltomaisesti toisiinsa nähdessä erivaiheisesti. Kuvassa 47 on esitetty 152b-kiteen asymmetrinen yksikkö ja kuvissa 48 ja 49 polymeeriketjujen pakkautuminen. Tässäkin rakenteessa SiF_6^{2-} -anionit ja vesimolekyylit täyttävät ketjujen välisen tilan.



Kuva 48: Kiteen 152b pakautuminen polymeeriketjuihin nähden ylhäältä katsoen. Atomien värit kuten kuvassa 44. Vedyt ja liuotinmolekyylit on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.

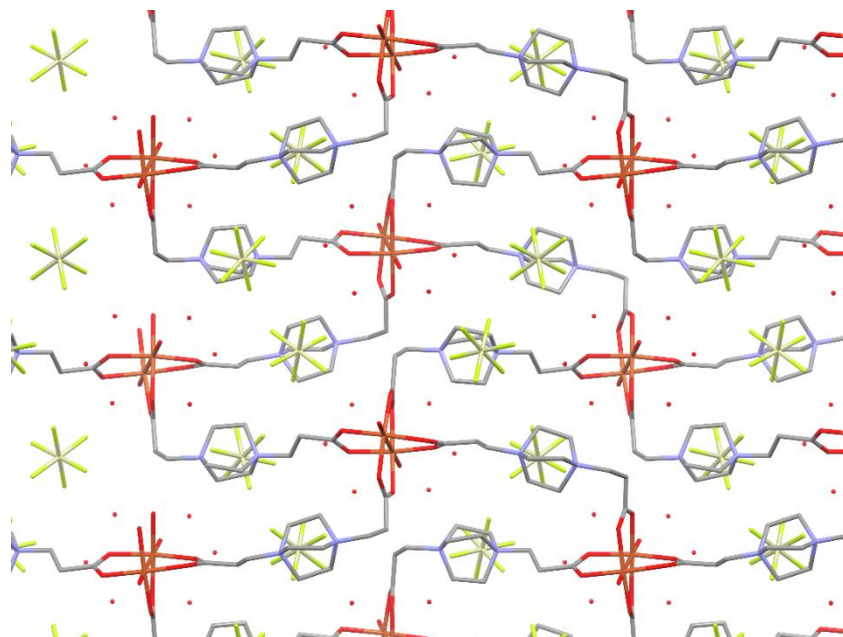


Kuva 49: Kiteen 152b pakkautuminen polymeeriketjuihin nähden viistosti edestäpäin katsoen. Yksittäinen 1D-polymeeriketju vihreällä korostettuna. Atomien värit kuten kuvassa 44. Vedyt ja liuotinmolekyylit on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.

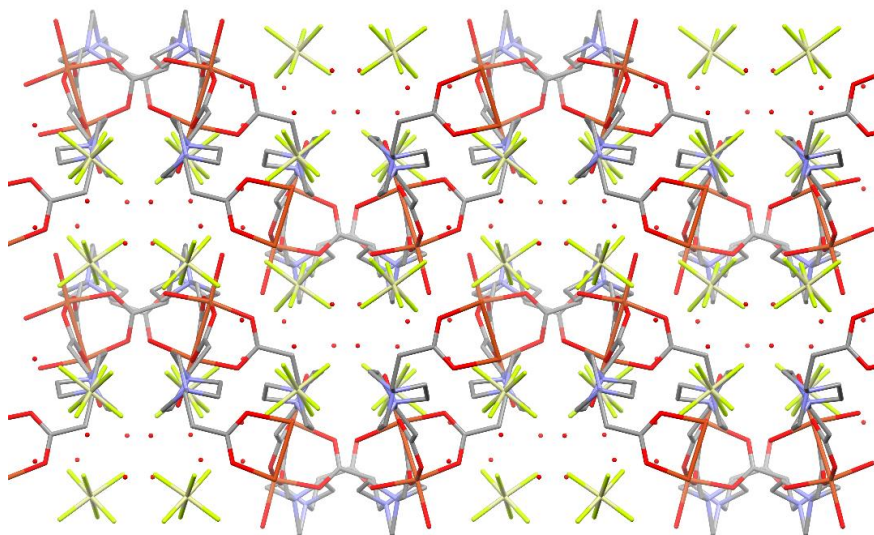
13.2.3. Näyte 181a ($\text{CuSiF}_6 + \text{L2}$)

Kuva 50: Kiteen 181a asymmetrinen yksikkö. Atomien värit kuten kuvassa 44.

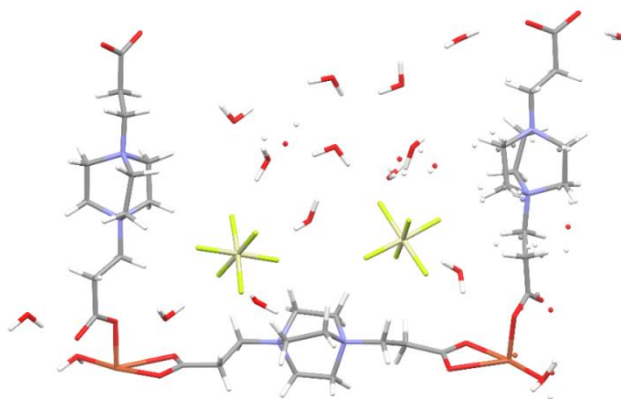
Näytteeseen 181 muodostui morfologialtaan kahdenlaisia kiteitä. Vihreät 181a-kiteet rakentuvat kuparin siipiras-SBU:iden ja **L2**-ligandien muodostamista päällekkäisistä 2D-verkoista, joissa nämä rakenneosaset vuorottelevat (Kuvat 50—52). Kuparikeskuksiin on koordinoitunut neljä ligandia ja siipirasrakenteen päihin on kiinnittynyt vesimolekyylit. Tämän MOF:in kidejärjestelmä on ortorombinen ja sen avaruusryhmä on $Pca2_1$. Kiderakenteen sisään jääneitä kanavia täyttävät SiF_6^{2-} -anionit sekä vesimolekyylit.



Kuva 51: Kiteen 181a pakkautuminen. Atomien värit kuten kuvassa 44. Vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.

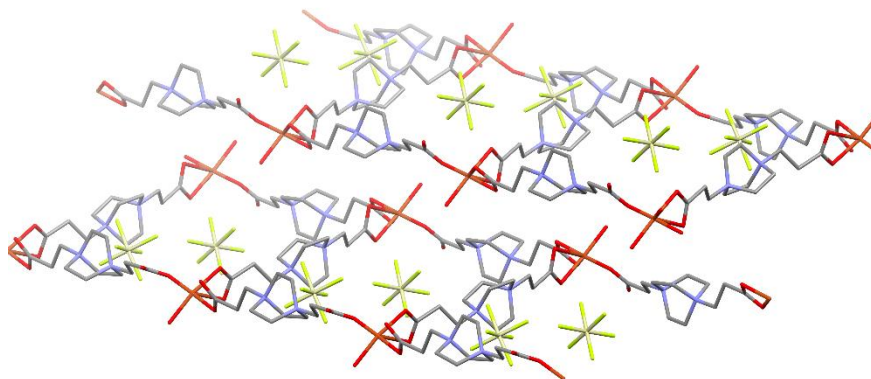


Kuva 52: Kiteen 181a pakkautuminen toisesta kulmasta nähden. Atomien värit kuten kuvassa 44. Vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.

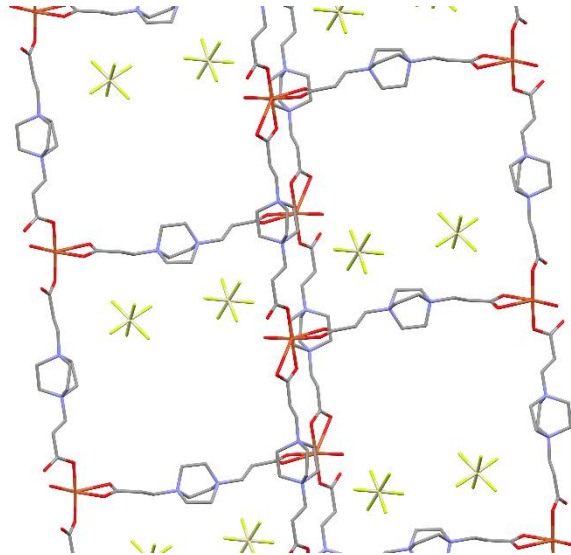
13.2.4. Näyte 181b ($\text{CuSiF}_6 + \text{L2}$)

Kuva 53: Kiteen 181b asymmetrinen yksikkö. Atomien värit kuten kuvassa 44.

Näytteen 181 kompleksointireaktio tuotti edellä tarkasteltujen vihreiden kiteiden lisäksi sinisiä blokkikiteitä, joiden optisia ominaisuuksia käsiteltiin aikaisemmassa kappaleessa 13.1.1. Näiden kiteiden kidejärjestelmä on trikliininen, avaruusryhmä $P\bar{1}$, ja ne rakentuvat tikapuumaisista kaksijuosteisista polymeereistä. Polymeereihin vetysitoutuneet vesimolekyylit yhdistävät samansuuntaisesti toistensa lomassa kulkevat polymeeriketjut yhtenäiseksi 3D-rakenteeksi. ”Tikapuujuosteiden” solmukohtissa ovat kupari-ionit ja solmukohtia yhdistävät **L2**-ligandit. Kerrostuneiden tikapuurakenteiden väleihin on jäänyt heksafluorosilikaatti-ioneita ja vesimolekyylejä (Kuvat 53—55).

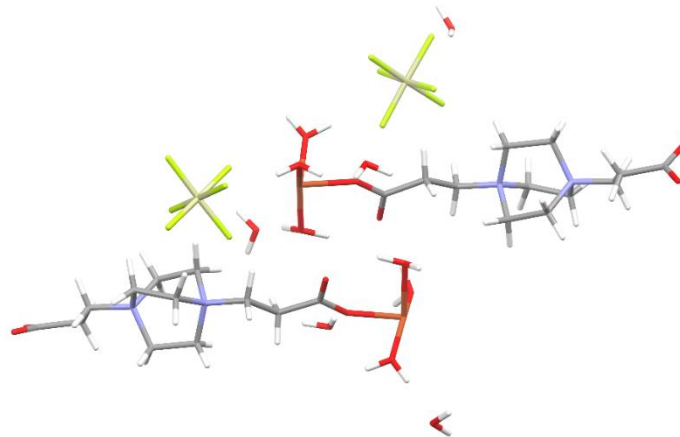


Kuva 54: Kiteen 181b pakkautuminen nähtynä viistosti ”tikapuu-tason” yläpuolelta. Atomien värit kuten kuvassa 44. Vedyt ja vesimolekyylit on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.



Kuva 55: Kiteen 181 pakkautuminen "tikapuutasoon" nähden kohtisuoraan yläpuolelta katsoen. Atomien värit kuten kuvassa 44. Vedyt ja vesimolekyylit on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.

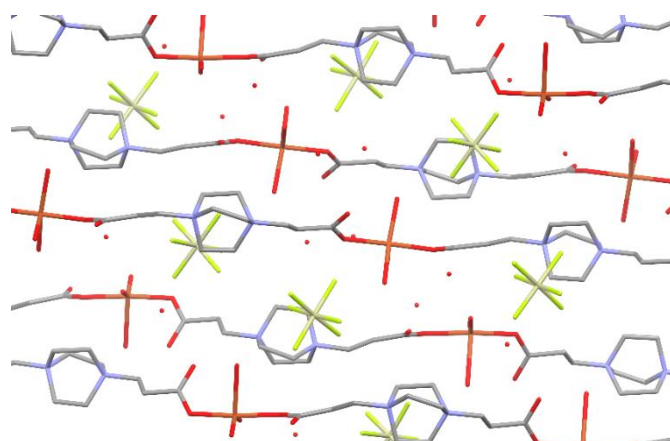
13.2.5. Kuivattu näyte 200 ($\text{CuSiF}_6 + \text{L2}$)



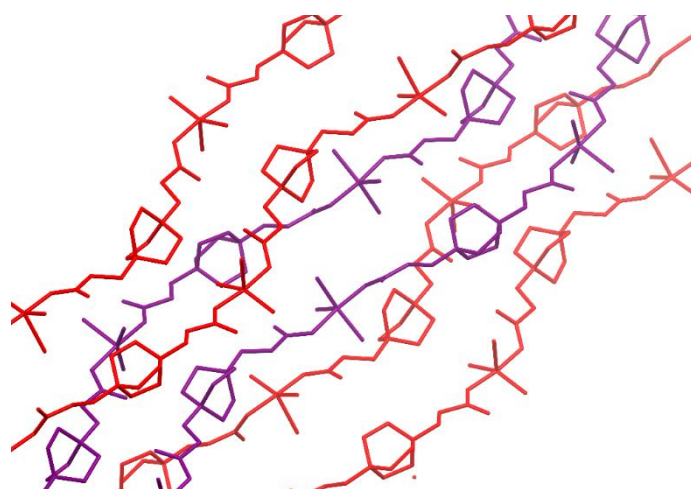
Kuva 56: Kuivan näytteen 200 kiteen asymmetrinen yksikkö. Atomien värit kuten kuvassa 44.

Haihdukiteytysnäytteeseen 200 kiteytyi runsaasti pitkiä vaalean sinisiä neulasia, jotka suodatettiin ja kuivattiin eksikaattorissa ennen rakenneanalyysiä. Kuivattujen kiteiden kidejärjestelmä on monokliininen ja ne kuuluvat avaruusryhmään $P2_1/n$. Kiteytysreaktiotuotteiden 152a ja 152b tapaan myös reaktiossa 200 muodostuneet kiteet rakentuvat yksittäisistä aaltomaisesti kiemurtelevista polymeereistä, joissa kuparinoodi ja ligandi (**L2**) vuorottelevat. Yksittäisessä polymeerisessä jaksossa

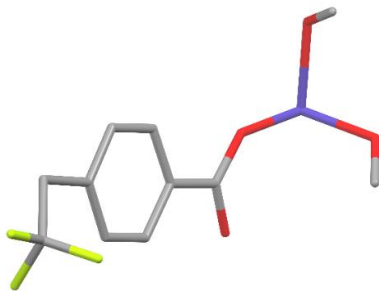
kuparin koordinaatiopiirissä on kahden ligandin karboksylaattit vastakkaisilla puolilla ja koordinaatiopiirin täyttää kolme vesimolekyyllillä (Kuva 56). Näytteen 200 kiteissä 1D-polymeerit kerrostuvat siten, että polymeeriketjujen ”aallon” vaihe toistuu joka toisessa kerroksessa ja näiden samavaiheisten kerrosten välissä on vastakkaisvaiheisesti aaltoileva polymeeriketju (jonka vaihe puolestaan toistuu vastaavasti joka toisessa kerroksessa) (Kuvat 57 ja 58).



Kuva 57: Kuivan näytteen 200 kiteen pakkautuminen. Atomien värit kuten kuvassa 44. Vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.

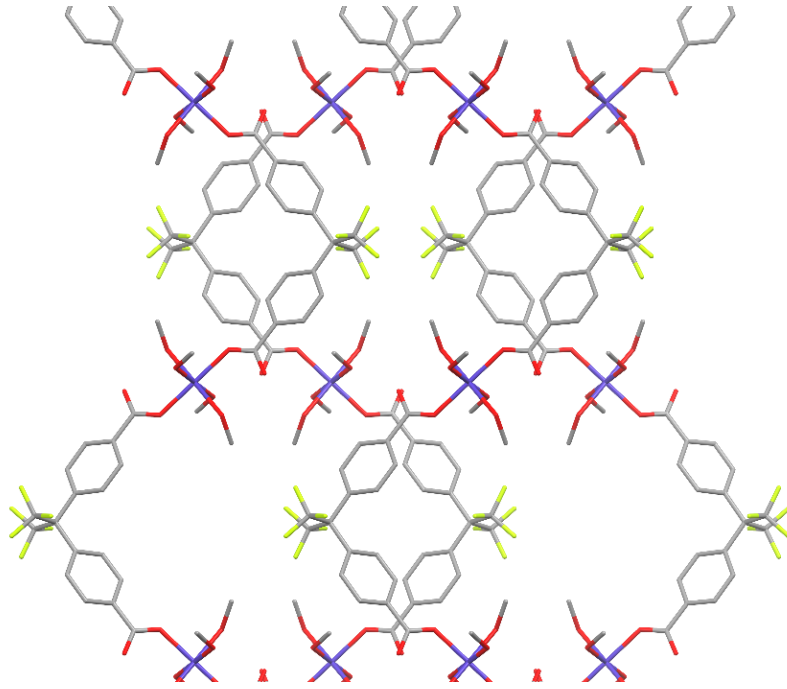


Kuva 58: Kuivan näytteen 200 kidepakkautuminen polymeeriketjuihin nähden yläviistosta katsottuna. Punaisiksi värjätty ketjut ovat samanvaiheisia ja violetit vastakkaisvaiheisia.

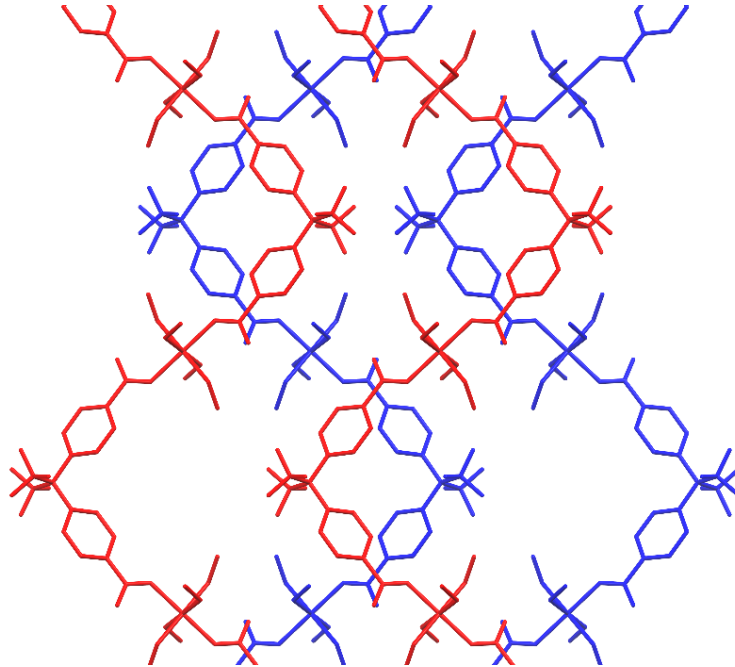
13.2.6. Näyte 217 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{L5}$)

Kuva 59: Kiteen 217 asymmetrinen yksikkö. Atomien värit: C, harmaa; Co, violetti; F, neonvihreä; H, valkoinen; O, punainen.

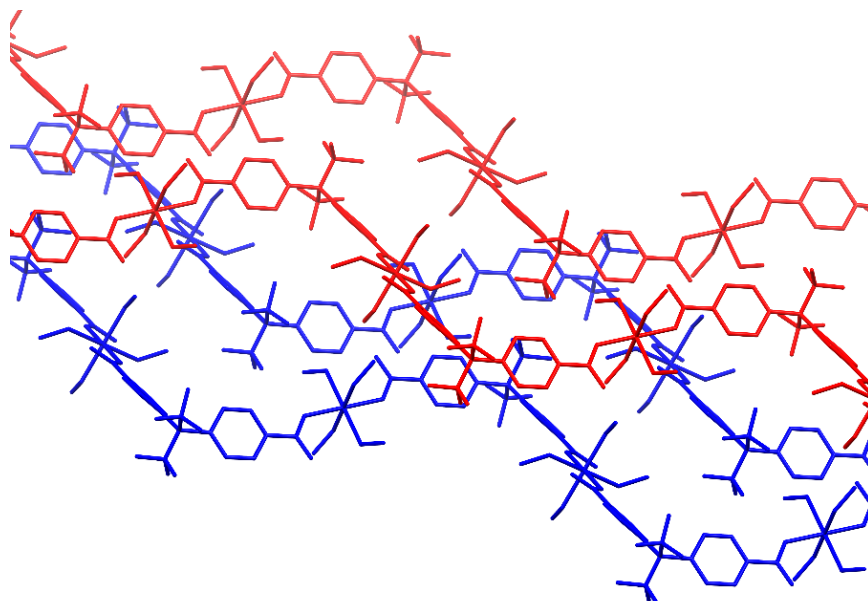
Kobolttinitraatti reagoi **L5**:n kanssa muodostaen haihdutuskiteytysnäytteeseen 217 vaaleanpunaisia ruusukemaisia kideryppäitä, jotka ovat kiteytyneet monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *I2/a* (asymmetrinen yksikkö esitetty kuvassa 59). Kiderakenteessa koboltti ja ligandi muodostavat vuorottelevista osasista koostuvia, kuvitteellisessa tasossa mutkittelevia polymeeriketjuja. Näissä ketjuissa kobolttikationien koordinaatiopiiri on tetragonaalinen bipyramidi, jonka apekseiin ligandit ovat kiinnittyneet. Loput neljä sitoutumispaikkaa täyttää reaktioluottimena toimiva metanoli. Polymeeriketjut asettuvat tasoihin päällekkäin siten, että kunkin tason polymeerit ovat samavaiheisia ja seuraavan tason polymeerien kanssa vastakkaisvaiheisia (Kuvat 60—62). Rakenteen sisälle jääneet liuotinmolekyylit ovat täysin epäjärjestyneitä.



Kuva 60: Kiteen 217 neljä polymeeriketjua kuvattuna ylhäältäpäin tasoon nähden. Polymeerit kulkevat kahdessa tasossa Atomien värit kuin kuvassa 59. Vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.

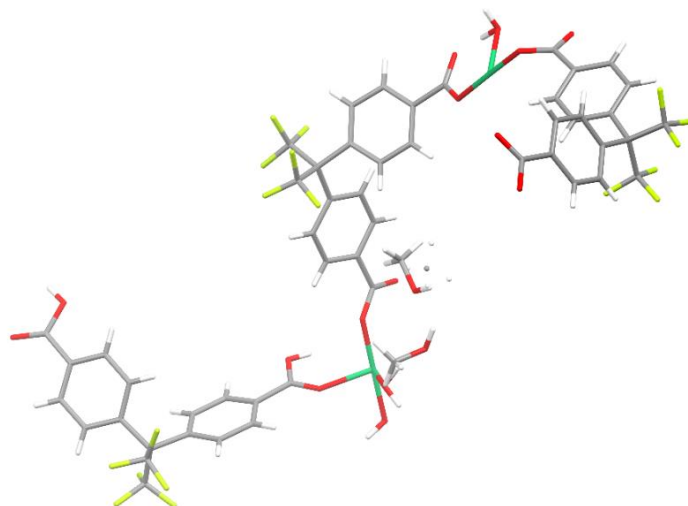


Kuva 61: Kiteen 217 neljä polymeeriketjua kuvattuna ylhäältäpäin tasoon nähden. Punaiseksi värjätyt säikeet ovat ylemmässä tasossa ja siniset alemmassa.



Kuva 62: Kiteen 217 polymeeriketjujen muodostamien tasojen kuvaus viistosti ylhäältä katsoen.

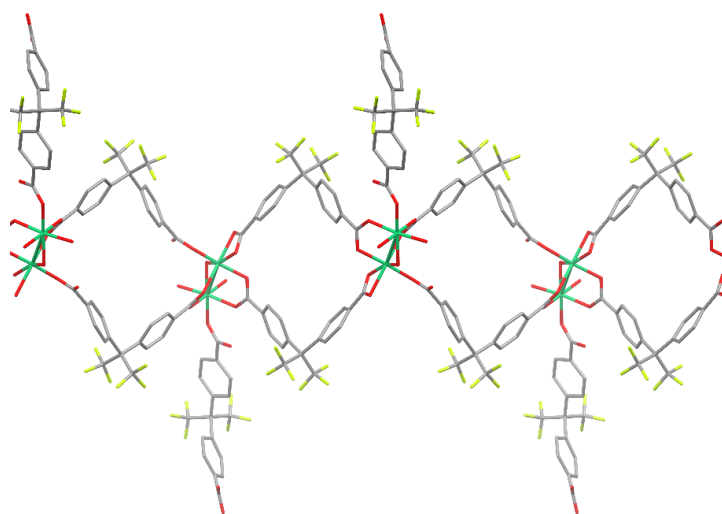
13.2.7. Solvoterminen reaktio A1.4 ($\text{NiCl}_2 + \text{L5}$)



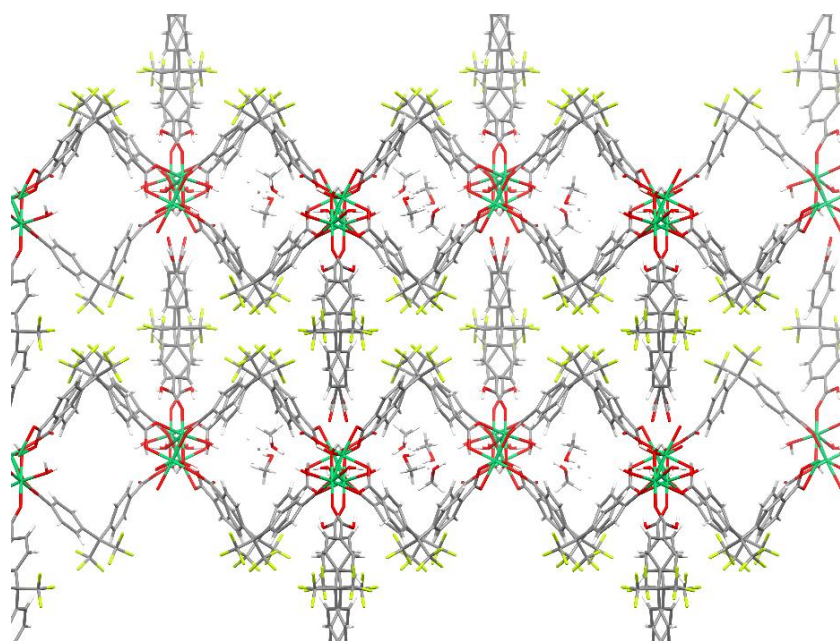
Kuva 63: Kiteen A1.4 asymmetrinen yksikkö. Atomien värit: C, harmaa; F, neonvihreä; H, valkoinen; Ni, vihreä; O, punainen.

Ligandi **L5** reagoi myös nikkelikloridin kanssa muodostaen vaalean vihreitä pitkulaisia kiteitä. Solvotermisestä reaktiosta A1.4 muodostuneet kiteet kiteytyvät monokliinisessä kidejärjestelmässä ja avaruusryhmässä $P2_1/c$ (asymmetrinen yksikkö esitettyinä kuvassa 63). Kiderakenne koostuu molekyyliketjuista, joissa kaksi taipunutta

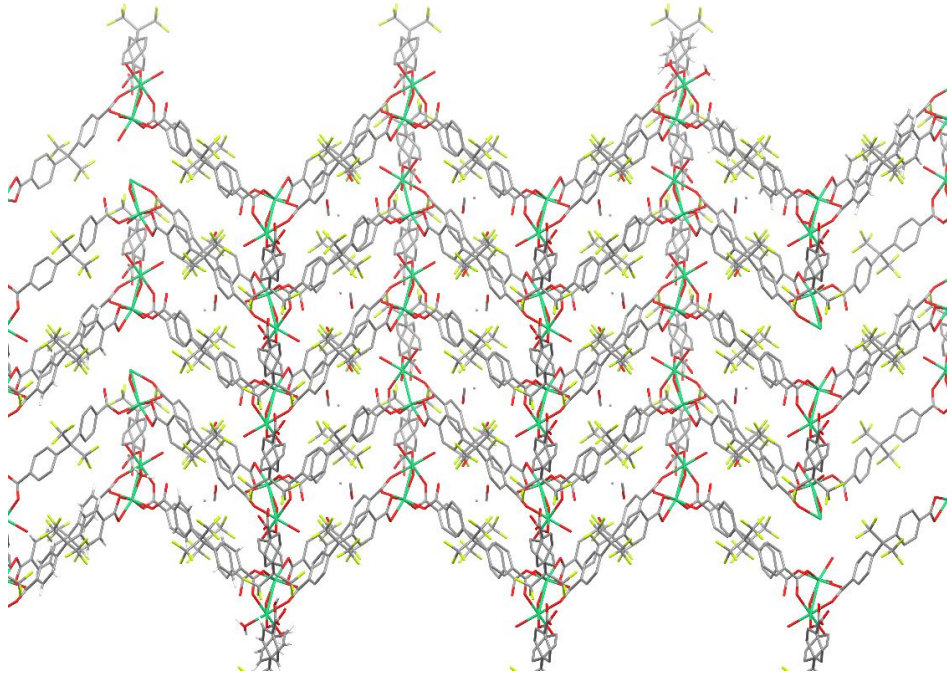
ligandimolekyylillä yhdistää noodikohtina toimivia kahden nikkelikationin muodostamia keskuksia. Lisäksi molempiin solmukohdan nikkelikationeista on kiinnittynyt yksi polymeerisestä pääsäikeestä ulospäin suuntautunut **L5**-ligandi, sekä kolme vesimolekyylä (Kuva 64). Nämä ketjut asettuvat toistensa lomaan siten, että rakenteeseen jää kanavia, joita reaktioluottimena toimivat metanolimolekyylit täyttävät (Kuvat 65—67).



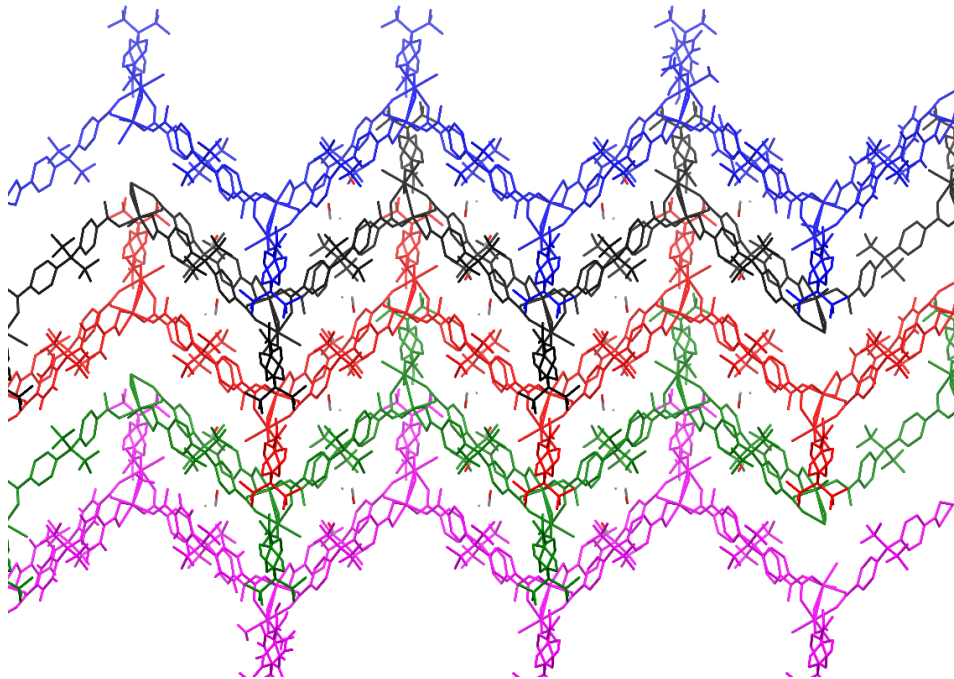
Kuva 64: Kiteen A1.4 yksittäisen molekyyliketjun rakenne. Atomien värit kuten kuvassa 63. Liuotinmolekyylit ja vedyt jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.



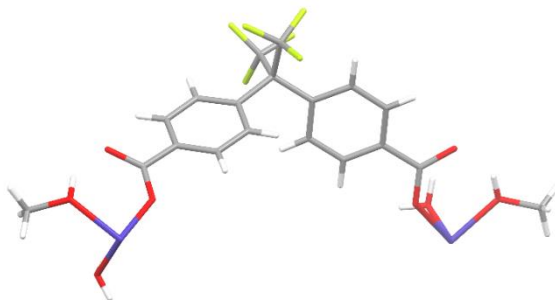
Kuva 65: Kiteen A1.4 rinnakkaisten 1D-polymeerisäikeiden asettuminen limittäin. Kanavia täyttävät metanolimolekyylit. Atomien värit kuten kuvassa 63.



Kuva 66: Kiteen A1.4 polymeeriketjujen pakkautuminen toisesta suunnasta nähtynä. Atomien värit kuten kuvassa 63. Vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.

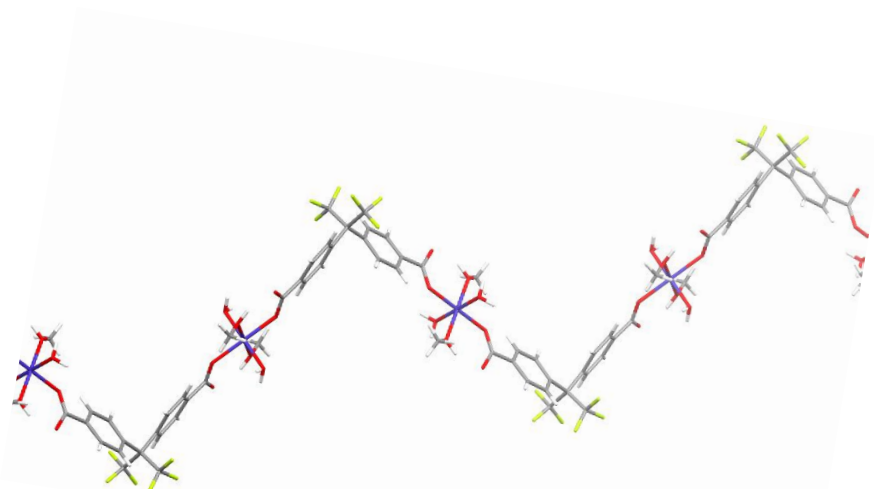


Kuva 67: Kiteen A1.4 pakkautumisessa erilliset ketjut esitettynä eri väreillä. Vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi.

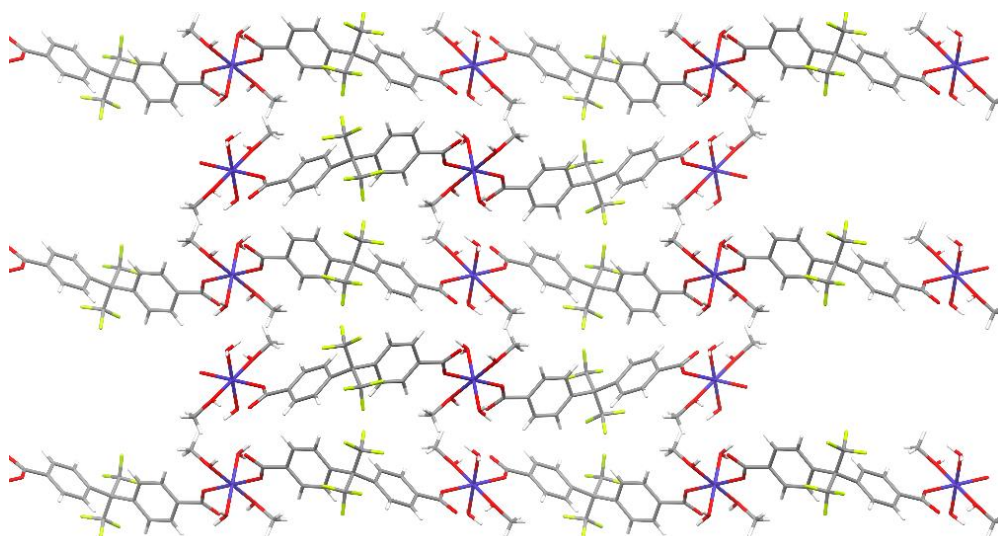
13.2.8. Solvotermäinen reaktio A3.6 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{L5}$)

Kuva 68: Kiteen A3.6. asymmetrinen yksikkö. Atomien värit kuten kuvassa 59.

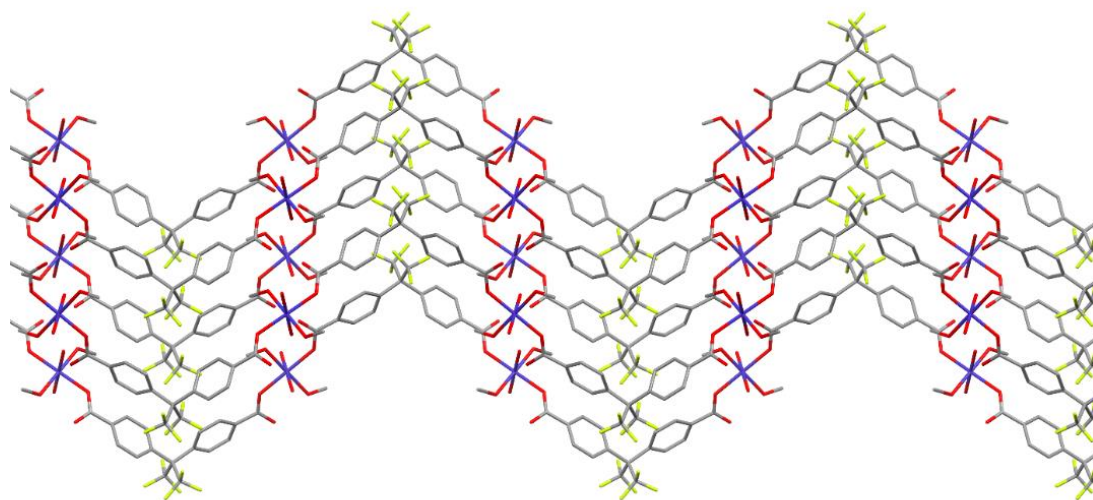
Solvotermisen kiteytysnäytteen A3.6 tuotteen kiderakenne muistuttaa näytteen 217 kiteiden kiderakennetta, sillä molemmissa on kyseessä kobolttinitraatin ja ligandin **L5** muodostama monokliininen kidejärjestelmä, jossa kobolttikationin koordinaatiopiirinä on tetragonaalinen bipyramidi. Lisäksi molemmissa rakenteissa ligandimolekyylit ovat sitoutuneet pyramidien kärkiin ja liuotinmolekyylit muihin sitoutumispaikkoihin. A3.6-kiteiden avaruusryhmä on kuitenkin $P2_1/n$ (217-kiteillä $I2/a$) ja kobolttiin sitoutuneina liuottimina on metanolin lisäksi vettä; kaksi metanolia vastakkaisilla puolilla ja kaksi vesimolekyyliä vastakkaisilla puolilla bipyramidia. A3.6:n tapauksessa kidehilassa kobolttikationit ja ligandit muodostavat samankaltaisia siksak-säikeitä kuin kiderakenteessa 217, mutta nämä säikeet ovat kaikki samansuuntaisia ja -vaiheisia (Kuvat 68—71).



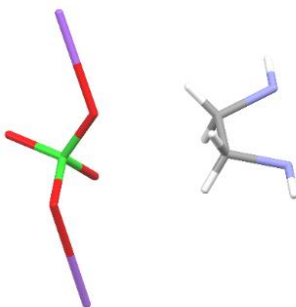
Kuva 69: Kiteen A3.6 yksittäinen polymeerinen jakso. Atomien värit kuten kuvassa 59.



Kuva 70: Kiteen A3.6 polymeerien pakkautuminen eri kerroksiin. Atomien värit kuten kuvassa 59.

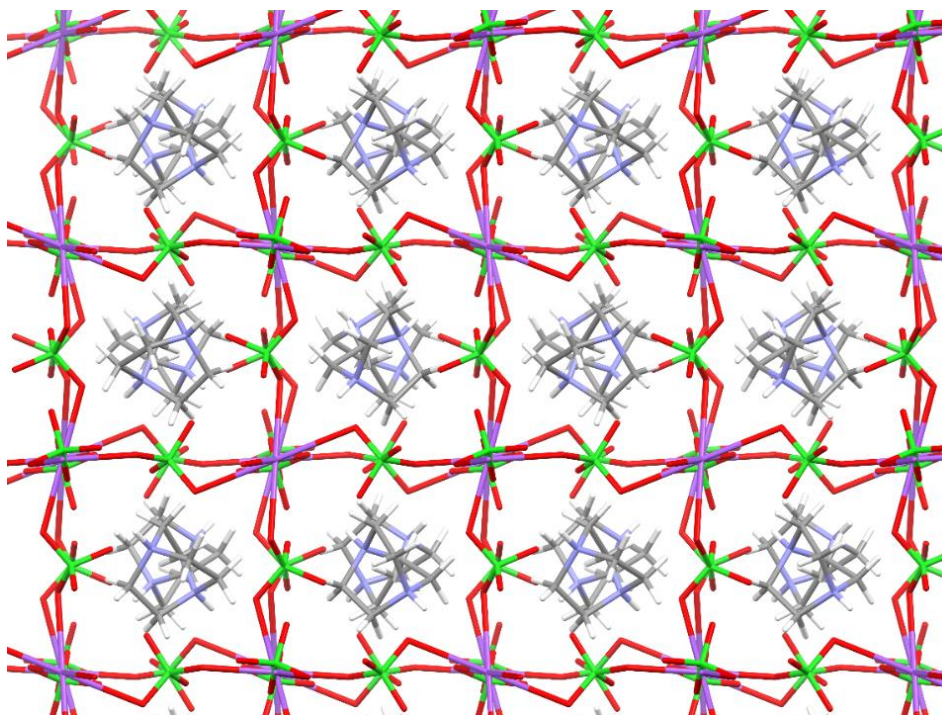


Kuva 71: Kiteen A3.6 polymeerien samansuuntainen ja -vaiheinen siksakpakkautuminen. Vedyt jätetty esittämättä selkeyden vuoksi. Atomien värit kuten kuvassa 59.

13.2.9. Solvotermäinen reaktio C2.3 ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{L2} + \text{NaOH}$)

Kuva 72: Kiteen C2.3 asymmetrinen yksikkö. Atomien värit: C, harmaa; Cl, vihreä; H, valkoinen; N, sininen; Na, liila; O, punainen.

Solvotermisellä reaktiolla C2.3 tuotettujen kiteiden kiderakenne poikkeaa muista määritetyistä rakenteista siten, että verkkorakenne muodostuu liuottimen Na-kationeista ja metallisuolaliuoksen perklooraatti-ioneista, eikä reaktioliuoksessa oleva ligandi ole koordinoitunut keskusmetalliin lainkaan. Kiderakenne on kuutiolisessa kidejärjestelmässä ja avaruusryhmässä $Pa\bar{3}$. Rakenteessa vuorottelevat natrium ja kloori, joita yhdistävät happiatomit (Kuvat 72 ja 73), joten kyseessä ei ole metalliorganinen verkkorakenne, vaan epäorgaaninen suola, jolla on polymeerinen verkottunut rakenne. Varaukseltaan anionista verkko-osaa tasapainottaa kanavistoon sijoittunut diprotonoitunut 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani, jonka pääteltiin muodostuneen reaktioliuokseen ligandin **L2** hajotessa solvotermisissä reaktioolosuhteissa.

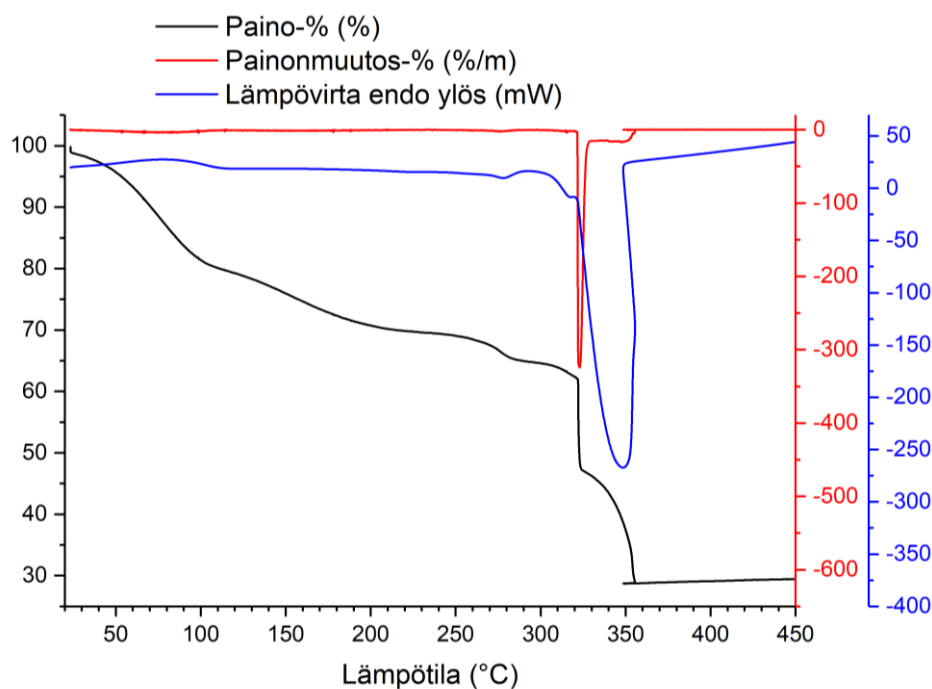


Kuva 73: Kiteen C2.3 pakkautuminen. Kanavia täyttivät diprotonoituneet 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani-molekyylit. Atomien värit kuten kuvassa 72.

13.3. Termogravimetrinen analyysi

Kompleksointireaktiossa käytettyjen ligandien **L1-L5**, sekä HKUST-1- ja SIFSIX-MOF-rakenteiden synteesituotteet analysoitiin termogravimetrialla niiden termoanalyttisten ominaisuuksien kartoittamiseksi. Ligandin **L4** osalta analysoitiin sen PF₆-suolana.

13.3.1. HKUST-1



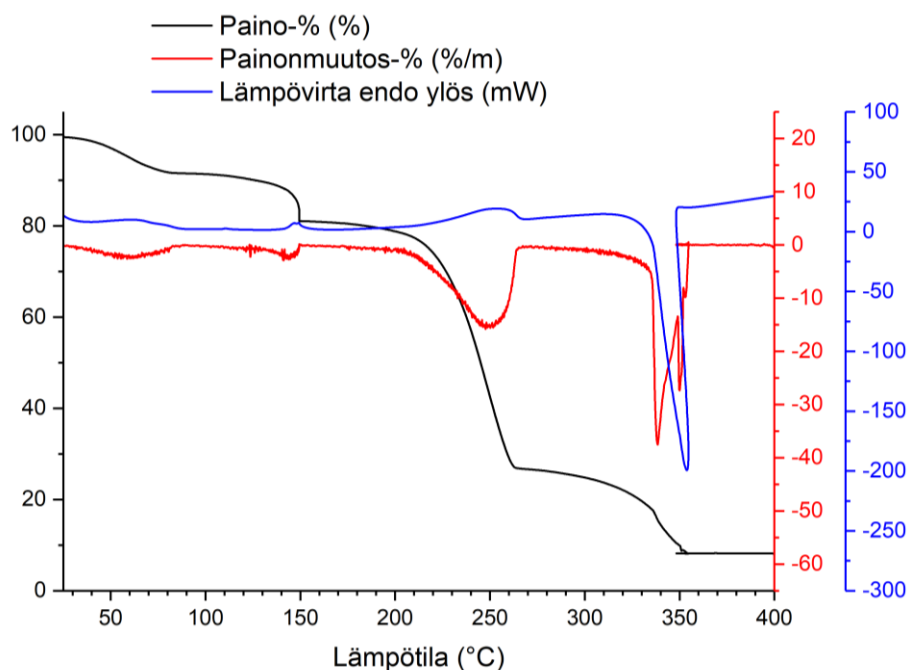
Kuva 74: HKUST-1-näytteen TG-, DTG- ja DSC-käyrät mitattuna tasaisella lämmitysnopeudella 10 °C/min.

Taulukko 10: HKUST-1-näytteen TGA-tulokset

Lämpötila-alue (°C)	Painonmuutos (%)	Jäännös (%)	Onset-lämpötila (°C)
24–113	22,0	28,0	313
113–251	10,5		
251–294	4,2		
294–322	3,2		
322–363	32,1		

HKUST-1-näytteellä (6,71 mg) havaittiin 22 % painonmuutos lämpötila-alueella 24–113 °C (Kuva 74 ja Taulukko 10). Tämän pääteltiin johtuvan näytteeseen jääneen liuottimen (vesi) haihtumisesta. Liuottimen poistuminen verkkorakenteen kanavista jatkui maltillisena lämmityksen jatkuessa, kunnes 313 °C lämpötilan jälkeen DTG-käyrällä havaittiin hajoamista indikoiva voimakas piikki ja TG-käyrällä jyrkkä näytteen painon lasku (DSC-käyrällä havaitaan voimakas eksotermistä reaktiota indikoiva piikki). Hajoamisen yhteydessä näyte menetti 32,1 % painostaan. 360 °C:n jälkeen näytteen painossa ei havaittu enää muutosta ja jäännökseksi jäi 1,88 mg, eli 28 % alkuperäisen näytteen painosta.

13.3.2. SIFSIX-1-Cu



Kuva 75: SIFSIX-1-Cu-näytteen TG-, DTG- ja DSC-käyrät. Lämmitysnopeus oli 10 °C/min ja ajoon sisältyi 30 minuutin pito 150 °C lämpötilassa.

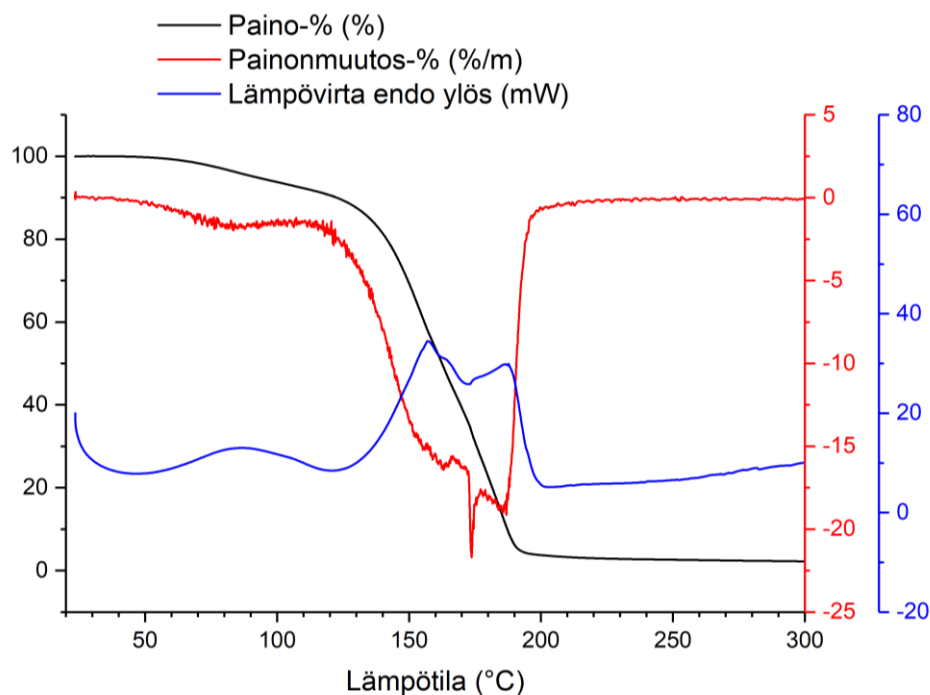
Taulukko 11: SIFSIX-1-Cu-näytteen TGA-tulokset

Lämpötila-alue (°C)	Painonmuutos (%)	Jäännös (%)	Onset-lämpötila (°C)
24–85	8,4	8,3	211
85–130	1,9		
130–203	11,2		
203–267	51,7		
267–358	18,5		

SIFSIX-1-Cu-näyte lämmitettiin ensin tasaisella nopeudella 10 °C/min huoneenlämmöstä loppulämpötilaan 600 °C, mutta koska mitatun TG-käyrän loivuus aiheutti haasteita painonmuutosajankohtien määrittämiseksi, toistettiin mittaus lisäten lämmitysohjelmaan 30 minuutin isoterminen pito 150 °C lämpötilassa (Kuva 75). Tämä mahdollisesti luotettavamman ja tarkemman onset-lämpötilan määrittämisen. Toisessa mittauksessa 6,99 mg SIFSIX-1-Cu-näytteen paino oli laskenut liuottimen (vesi) haihtumisen seurauksena noin 10 % lämpötilan saavutettua 130 °C ja isoterminen pidon myötä paino putosi vielä 11,2 % (Taulukko 11). Näytteen hajoamisen todettiin alkavan 211 °C lämpötilassa ja tapahtuvan kaksivaiheisesti; hiljalleen kiihtyvä hajoamisvaihe lämpötilavälillä 203–267 °C, jota seurasi lopullinen rakenteen

hajoaminen n. 340 °C:n lämpötilassa. 360 °C:n jälkeen näytteen painossa ei enää tapahtunut muutosta ja näytteen jäännöspainoksi jäi 0,58 mg (8,3 %).

13.3.3. Ligandi L1



Kuva 76: L1-näytteen TG-, DTG- ja DSC-käyrät mitattuna tasaisella lämmitysnopeudella 10 °C/min.

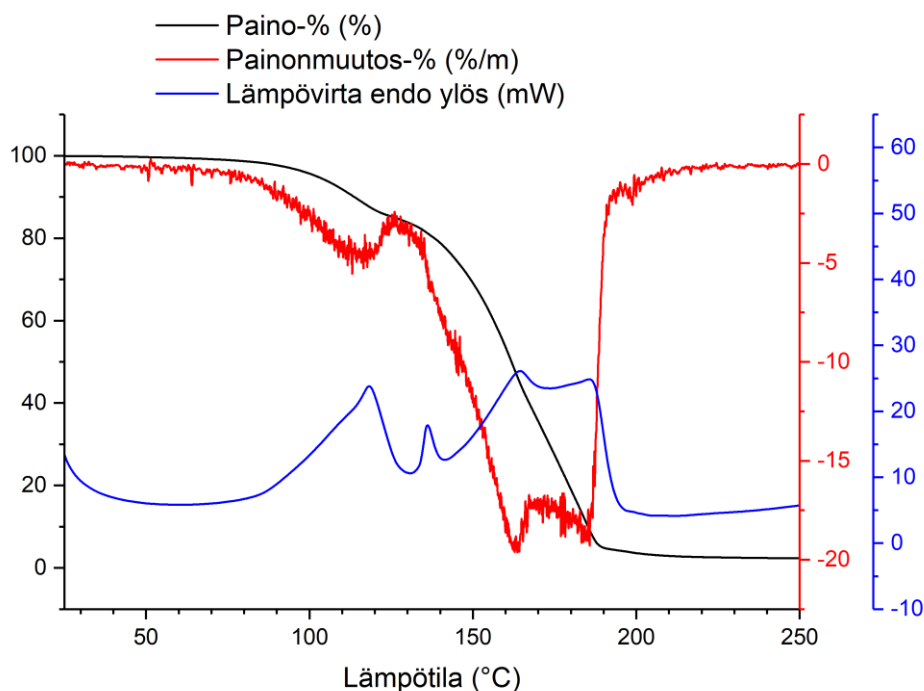
Taulukko 12: L1-näytteen TGA-tulokset

Lämpötila-alue (°C)	Painonmuutos (%)	Jäännös (%)	Onset-lämpötila (°C)
24–46	0,1	0	117
46–103	6,6		
103–205	89,9		
205–600	3,4		

Ligandista L1 punnittiin 10,28 mg näyte, jonka havaittu painohäviö oli 6,7 % sen saavuttaessa 103 °C lämpötilan (Kuva 76 ja Taulukko 12). 117 °C lämpötilassa alkanutta näytteen hajoamista edeltänyt painon lasku oli mahdollisesti peräisin ligandiin sitoutuneesta kidevedestä, joka kuumennuksessa poistui näytteestä. Monohydraatin kuivumisesta seuraava laskennallinen painonmuutos oli 8,9 %, mutta koska näytteen hajoaminen alkoi ennen kuivumisen päättymistä, ei tarkkaa kuivumisesta seuraavaa painonmuutosta pystytty määrittämään. 205 °C lämpötilassa näytteestä oli jäljellä enää jäännös, jonka paino oli 3,4 % alkuperäisen näytteen

painosta. Tämäkin jäännös paloi pois lämpötilan noustessa. **L1**:llä oli mitatuista ligandeista matalin hajoamislämpötila.

13.3.4. Ligandi **L2**



Kuva 77: **L2**-näytteen TG-, DTG- ja DSC-käyrät mitattuna tasaisella lämmitysnopeudella 10 °C/min.

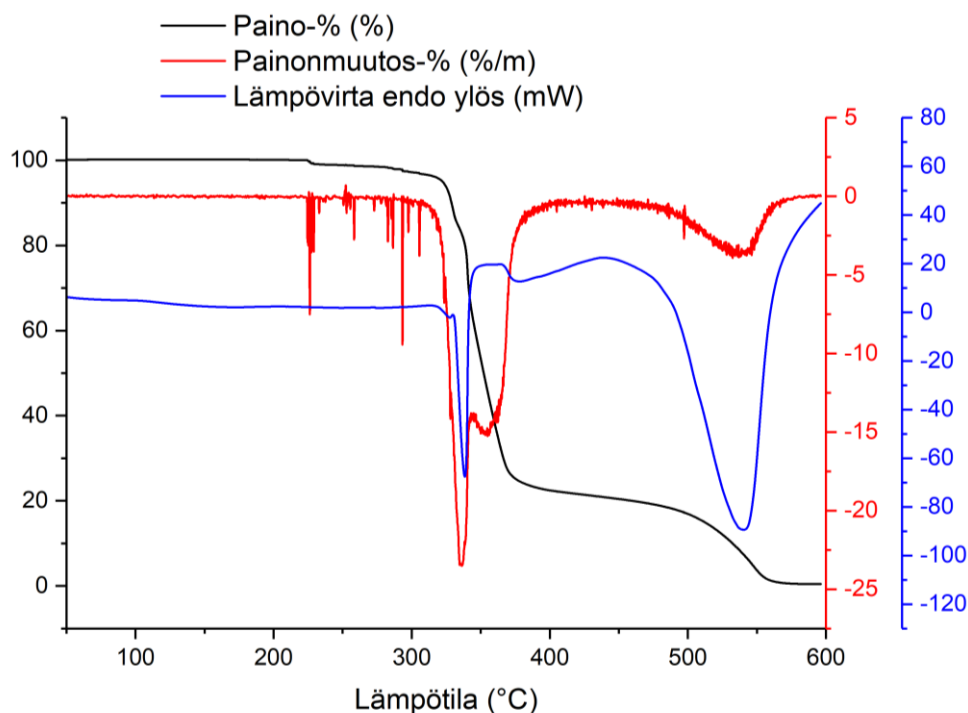
Taulukko 13: **L2**-näytteen TGA-tulokset

Lämpötila-alue (°C)	Painonmuutos (%)	Jäännös (%)	Onset-lämpötila (°C)
24–66	0,6	0	133
66–120	12,6		
120–205	83,6		
205–600	3,2		

Ligandi **L2** oli rakenteeltaan hyvin samankaltainen kuin **L1**, joten odotettavissa oli, että ligandien termiset käyttäytymiset myös muistuttaisivat toisiaan. **L2**-näytteen (8,75 mg) TG-käyrältä havaittiin noin 13 % painon lasku lämpötilan noustessa huoneenlämmöstä 120 °C:een, mikä vastaa dihydraatin kideveden poistumista (Kuva 77 ja Taulukko 13). Pian 120 °C:n jälkeen näyte alkoi hajoamaan nopeasti ja lämpötilan saavutettua 200 °C ei näytteen painosta ollut enää jäljellä kuin joitakin prosentteja. Orgaanisena yhdisteenä myös **L2**:n jäännökset paloivat totaalaisesti lämmitysohjelman edetessä.

Ligandin **L1** tapaan myös **L2**:lla oli varsin matala onsets- ΔT verrattuna muihin mitattuihin ligandeihin.

13.3.5. Ligandi **L3**

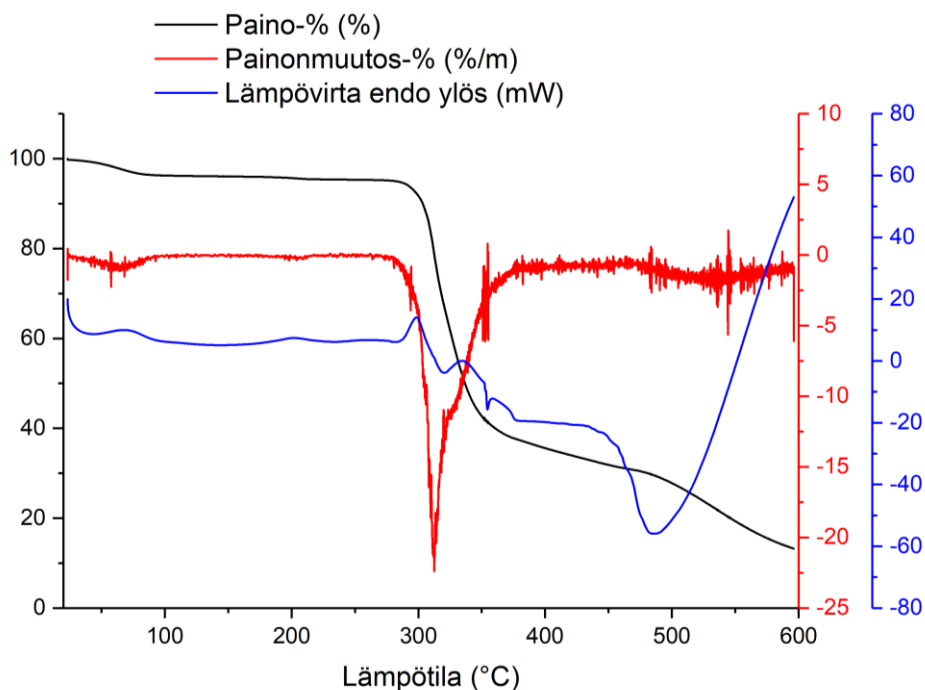


Kuva 78: **L3**-näytteen TG-, DTG- ja DSC-käyrät mitattuna tasaisella lämmitysnopeudella 10 °C/min.

Taulukko 14: **L3**-näytteen TGA-tulokset

Lämpötila-alue (°C)	Painonmuutos (%)	Jäännös (%)	Onset-lämpötila (°C)
24–225	0,1	0,6	321
225–311	3,3		
311–393	73,7		
393–600	22,3		

L3-näytteen (12,06 mg) havaittiin kestävän hyvin kuumennusta. TGA-mittauksissa ilmeni myös, että näytteeseen ei ollut jäänyt juuri lainkaan liuottimia, sillä ensimmäinen merkittävä painonmuutos havaittiin vasta 320 °C jälkeen, kun näyte alkoi hajota (Kuva 78 ja Taulukko 14). Hajoaminen tapahtui kaksivaiheisesti, ensimmäisen vaiheen aikana (lämpötilavälillä 311–393 °C) näytteen painosta poistui 73,7 % ja toisen, hitaamman vaiheen aikana (393–600 °C) 22,3 %. Lämmitysohjelman päätyttyä jäljelle jäi vähäinen 0,07 mg (0,6 %) jäännös.

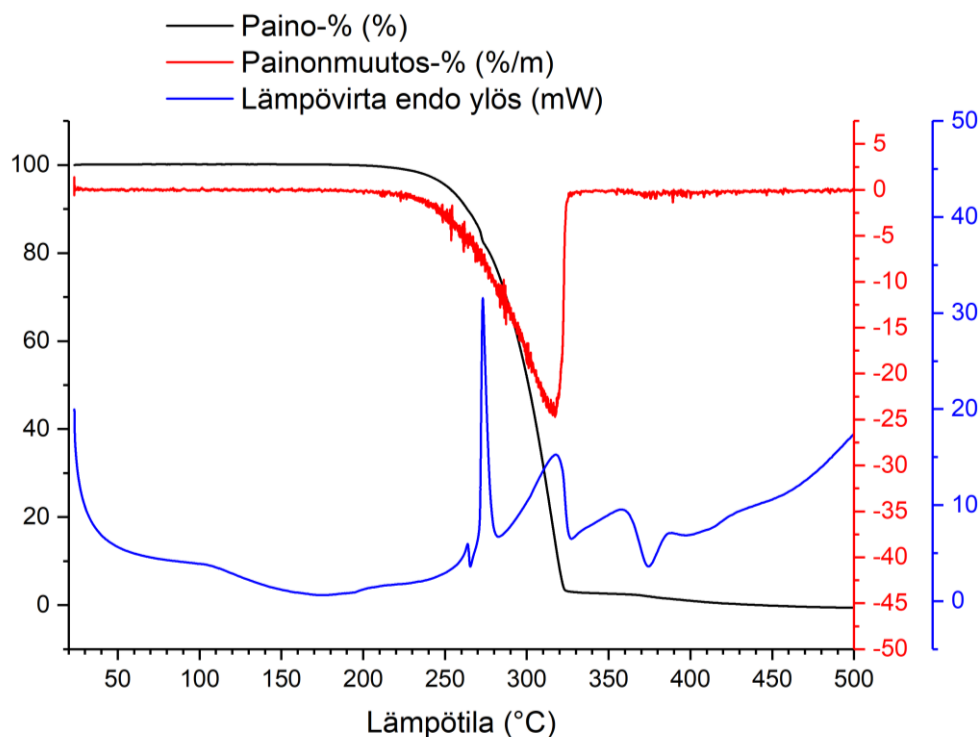
13.3.6. Ligandi **L4**

Kuva 79: **L4**-näytteen TG-, DTG- ja DSC-käyrät mitattuna tasaisella lämmitysnopeudella 10 °C/min.

Taulukko 15: **L4**-näytteen TGA-tulokset

Lämpötila-alue (°C)	Painonmuutos (%)	Jäännös (%)	Onset-lämpötila (°C)
24–92	3,6	13,4	292
92–279	1,2		
279–381	57,8		
381–600	24,0		

Ligandin **L4** PF₆-suolalle mitatusta TG-käyrästä ilmenivät yhdisteeseen jääneet jäämät liuottimena käytetyistä asetonitrilistä ja dietyylieetteristä, jotka poistuivat näytteestä kuumennuksen alkuvaiheessa laskien näytteen painoa (13,44 mg) 3,6 % (Kuva 79 ja Taulukko 15). Ligandin **L3** tapaan myös **L4**:n havaittiin sietävän hyvin kuumennusta, lämpötila-alueessa 100—250 °C näytteen painossa ei havaittu merkittävää muutosta. **L4**:n hajoamisen havaittiin alkavan vasta lähes 300 °C lämpötilassa ja jatkuvan vielä yli 600 °C:ssa. Kuten TG-kuvaajasta nähdään, oli näytteen hajoaminen vielä käynnissä ajon päättyessä, minkä vuoksi näytteen jäännöspainoksi jäi 1,8 mg (13,4 %).

13.3.7. Ligandi **L5**

Kuva 80: **L5**-näytteen TG-, DTG- ja DSC-käyrät mitattuna tasaisella lämmitysnopeudella 10 °C/min.

Taulukko 16: **L5**-näytteen TGA-tulokset

Lämpötila-alue (°C)	Painonmuutos (%)	Jäännös (%)	Onset-lämpötila (°C)
24–218	0,1	0	241
218–327	96,3		
327–600	3,6		

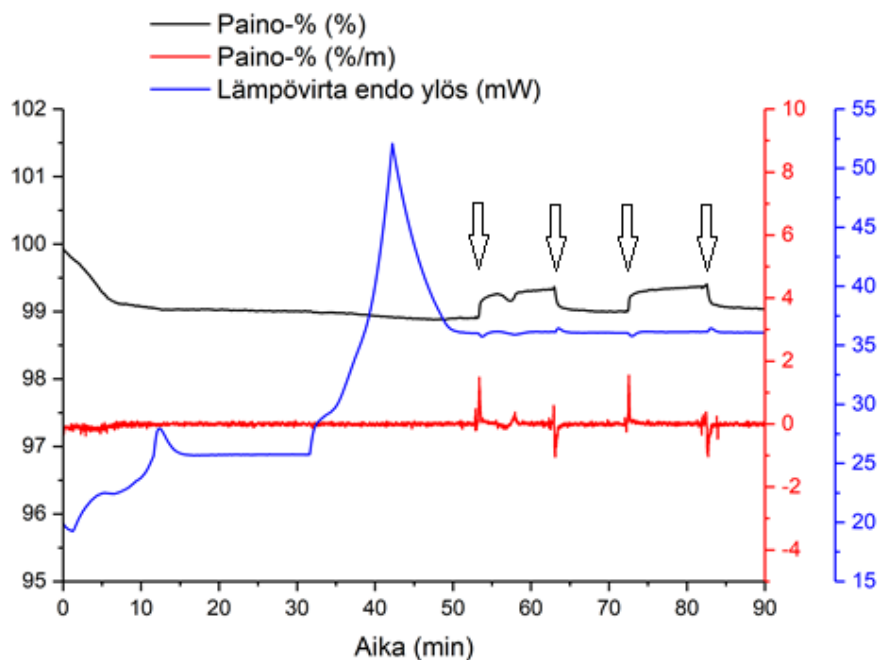
Tehdyissä liukoisuustesteissä erittäin hydrofobiseksi osoittautunut kaupallinen ligandi **L5** tuotti TGA-mittauksissa hajoamiskäyrän, josta ilmeni, että yhdiste oli puhdas ja hyvin kuiva: punnitulle 7,85 mg näytteelle lämpötila-alueella 24—218 °C mitattu painonmuutos oli vain 0,1 % (Kuva 80 ja Taulukko 16). Yhdisteen hajoamisen todettiin tapahtuvan yksivaiheisesti alkaen lämpötilassa 241 °C ja päättyen noin lämpötilaan 330 °C. Muiden orgaanisten yhdisteiden tapaan **L5** paloi ilmassa, eikä jättänyt upokkaaseen hehkutusjäännöstä.

13.4. CO₂-adsorptiomittaukset

Hiilidioksidin adsorboitumisominaisuuksia tutkittiin HKUST-1-jauheella, HKUST-1-tulostenapilla, SIFSIX-Cu-jauheella, SIFSIX-1-Cu-tulostenapilla, sekä kompleksointinäytteiden 191, 198, 222 ja 223 kiteisille synteesisuotteille. Näytteet 191, 198 ja 222 sisälsivät metallisuolaa CuSiF₆ ja ligandia **L2**. Näyte 223 sisälsi metallisuolaa Cu(ClO₄)₂ ja ligandia **L2**. Metallin ja ligandin tilavuussuhde kaikissa neljässä näytteessä oli 1:2 (M:L).

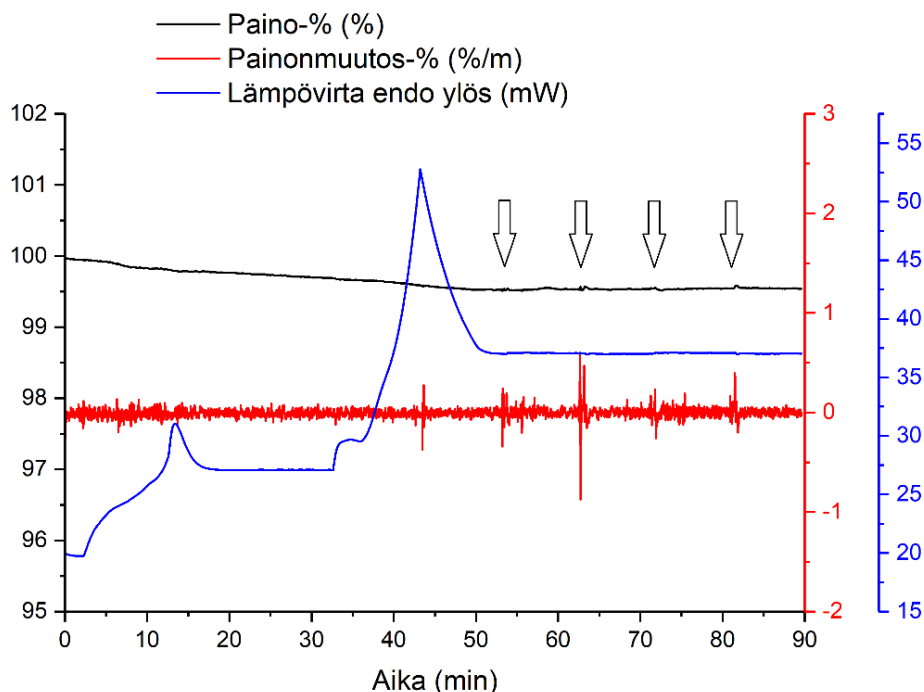
HKUST-1-näyte (10,17 mg) menetti puolen tunnin kuivausvaiheen aikana (130 °C lämpötilassa) 21 % painostaan rakenteen sisään jääneen liuottimen poistuessa kanavista. Ajokaasun vaihtuessa huoneenlämmössä ilmasta hiilidioksidiksi, havaittiin näytteessä 8,3 % painon nousu, jonka tulkittiin olevan seurausta MOF:in kanavissa olevan ilman korvautumisesta raskaammalla hiilidioksidikaasulla. Kun 10 minuutin jälkeen ajokaasu vaihdettiin takaisin ilmaksi, havaittiin näytteen painon putoavan takaisin samalle tasolle, jolla se oli ollut ennen hiilidioksidin syöttöä. Näin ollen kanavistoon sitoutunut CO₂ korvautui ilmaseoksella kaasuvirtauksen vaihdon seurauksena. Ajokaasunvaihtosykli toistettiin ja sama ilmiö havaittiin uudelleen.

SIFSIX-1-Cu-näytettä punnittiin 8,07 mg ja sen paino laski kuivausvaiheessa 8 %. Mittausjakson pitovaiheessa ajokaasun vaihto hiilidioksidiin ei kuitenkaan saanut näytteen painoa nousemaan, kuten odotettiin, vaan päin vastoin *laskemaan* noin 0,5 %. Kun ajokaasu 10 minuutin jälkeen palautettiin ilmaksi, palasi näytteen paino samoihin lukemiin kuin ennen hiilidioksidin syöttöä. Tämäkin ilmiö havaittiin toistuvasti. Havainto oli yllättävä, sillä kyseisen MOF:in oli kirjallisuudessa raportoitu adsorboineen huoneenlämmössä ja 1 atm paineessa yli 20 m-% hiilidioksidia.⁸⁹



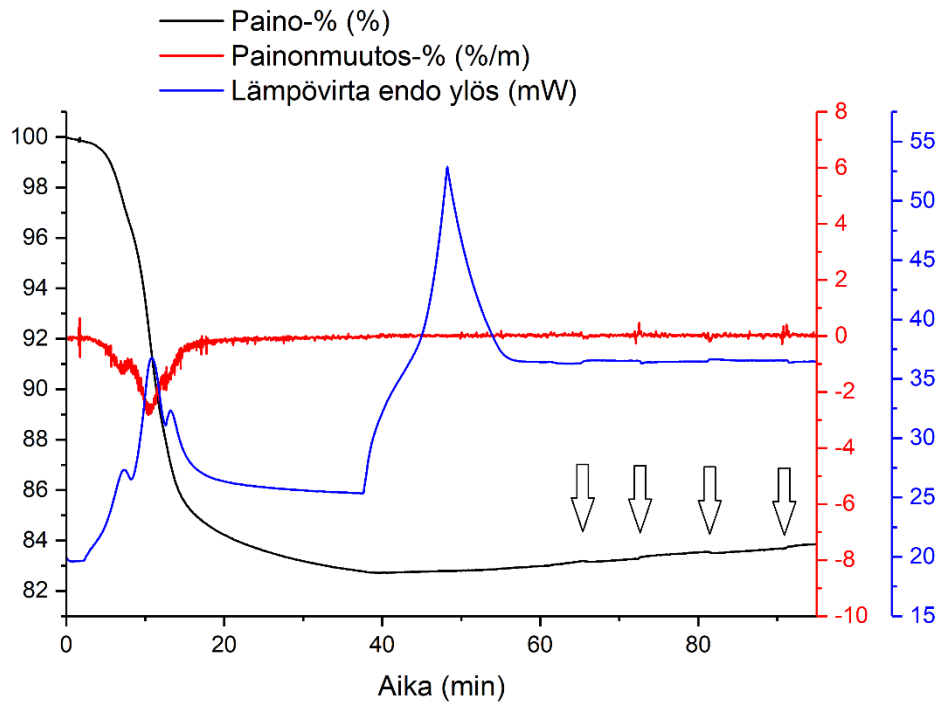
Kuva 81: HKUST-1-tulostenapin CO₂-ajon kuvaaja. Näytteen kuivauksen jälkeinen pito huoneenlämmössä alkoi noin 52 minuuttia ajon käynnistämisestä. Ajokaasun vaihtohetket on merkitty kuvaan nuolilla.

Molempien MOF:ien tulostenappien ajoissa havaittiin kuivausvaiheen aikana vain vähäinen painon aleneminen (HKUST-1-näyttenapille 0,9 % ja SIFSIX-1-Cu-napille 0,5 %) sen merkiksi, että lasersintrauksen aikana lähes kaikki liuotin/kosteus oli jo poistunut näytteistä. HKUST-1-napin paino nousi noin 0,3 % ajokaasun vaihtuessa ilmasta hiilidioksidiksi, mutta puhtaan MOF-jauheen tapaan paino laski takaisin aiempaan arvoonsa, kun kaasu vaihdettiin uudelleen ilmaksi (Kuva 81). SIFSIX-1-Cu-napille ajokaasun vaihdoista ei seurannut havaittavaa muutosta (Kuva 82). Matalat adsorptiot tulostetuilla näytenepeilla ovat selitettävissä tulosteiden MOF-pitoisuuksilla. Koska tulosteissa MOF:eja oli n. 4,5 m-%, oli odotettavissa, etteivät tulostenappien adsorptiot olisi enempää kuin 0,045-kertaiset puhtaiden MOF:ien adsorptioihin nähden. HKUST-1:n kohdalla 3D-tulostuksen ei havaittu laskevan MOF:in aktiivisuutta merkittävästi. SIFSIX-1-Cu:n kohdalla tulostuksen vaikutusta verkkorakenteen aktiivisuuteen ei voitu arvioida luotettavasti puhtaan MOF:in käyrällä havaitun vähäisen painonmuutoksen vuoksi.



Kuva 82: SIFSIX-1-Cu-tulostenapin CO₂-ajon kuvaaja. Näytteen kuivauksen jälkeinen pito huoneenlämmössä alkoi noin 52 minuuttia ajon käynnistämisestä. Ajokaasun vaihtohetket on merkitty kuvaan nuolilla.

Haihdutuskiteytysnäytteiden 191, 198, 222 ja 223 tuotteet käyttäytyivät kaikki hyvin samankaltaisesti CO₂-ajojen aikana. Näytteissä ainut merkittävä painonmuutos tapahtui kuivauksen aikana kosteuden ja liuotinjäämien poistuessa näytteistä. Näytteen 191 paino (9,47 mg) laski 7,8 %, näytteen 198 paino (15,34 mg) 17,2 % (Kuva 83), näytteen 222 paino (16,03 mg) 16,8 % ja näytteen 223 paino (12,19 mg) 9,9 %. Kuivausvaiheen jälkeen pitovaiheessa ajokaasun vaihdolla ei ollut käytännössä vaikutusta näytteiden painoon.



Kuva 83: Haihdutuskiteytysnäytteen 198 CO₂-ajon kuvaaja. Näytteen kuivauksen jälkeinen pito huoneenlämmössä alkoi noin 60 minuuttia ajon käynnistämisestä. Ajokaasun vaihdot on merkitty kuvaan nuolilla.

14. Yhteenveto

Tutkimuksen tavoitteena oli valmistaa eri kompleksointi- ja kiteytysmenetelmiä käyttäen uusia metalliorganisia verkkorakenteita. Tämä toteutettiin valmistamalla ml-skaalassa yhdestätoista metallisuolasta ja viidestä orgaanisesta ligandista kompleksointinäytteitä erilaisilla metalli-ligandi-kombinaatioilla. Tutkimusjakson aikana valmistetuista 392 näytteestä kaikkiaan 101 muodosti kiteisiä lopputuotteita. Metallisuoloista runsaimmin kiteitä näytemääräänsä nähden tuotti kupariheksafluorosilikaatti, jonka 70 kompleksointinäytteestä 35 kiteytyi. Lähes kaikki kiteytyneet CuSiF_6 -näytteet sisälsivät joko toista tai molempia ligandeista **L1** ja **L2**. Runsailla saannoilla kiteitä tuottivat myös kupariperklooraatti- ja kobolttinitraattinäytteet; 43:sta $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -näytteestä 18 kiteytyi, 61:stä $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -näytteestä kiteytyi 17. Näiden kolmen metallisuolan kiteytyneet kompleksointinäytteet edustivat 70 % kaikista kiteytyneistä näytteistä. Metallisuoloista kupariasetaatti oli ainut, jonka näytteistä yksikään ei muodostanut kiteitä. Kompleksoinneissa käytetyistä ligandeista kiteytyneissä näytteissä olivat useimmin läsnä edellä mainitut **L1** ja **L2**, sekä **L5**. Ligandia **L4** sisältäneistä 40 näytteestä kahdeksan muodosti kiteitä, mutta **L3** ei muodostanut kiteisiä synteetitötteitä yhdessäkään 21 reaktiosta, jossa se oli osallisena.

Vaikka kiteytyneitä reaktiotuotteita muodostui tutkimuksessa runsaasti, sallivat käytettävissä olleet rajalliset resurssit vain valikoitujen kiteiden tarkemman tarkastelun. Kiinnostaviksi todettiin esimerkiksi kompleksointireaktiot, joissa CuSiF_6 ja **L2** muodostivat toistettavasti sinisiä, optisilta ominaisuuksiltaan kiehtovia blokkikiteitä. Näitä kiteitä tuottaneissa näyteliuoksissa metallisuolan ja ligandin tilavuussuhteet olivat väliltä 1,5:1—1:4 (CuSiF_6 :**L2**). XRD-rakennemittauksissa yhden tällaisen kiteen rakenne paljastui ennalta tuntemattomaksi verkkorakenteeksi, mutta johtuen kiteiden nopeasta dehydratoitumisesta seuraavasta rakenteen hajoamisesta, yhdisteen CO_2 -adsorptiota ei ollut mahdollista tutkia. Eräs $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -näyte puolestaan tuotti tasopolaroidussa valossa monenkirjavina loistavia kiteitä. Tämä näyte sisälsi kobolttisuolan lisäksi ligandeja **L1** ja **L5** tilavuussuhteilla 4:1:1 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:**L1**:**L5**). Tehtyä tutkimusta mahdollisesti seuraavissa jatkotutkimuksissa huomiota voisi suunnata näiden kiteiden ominaisuuksien tarkempaan määrittämiseen ja niiden synteetien optimointiin.

Yksikidediffraktiomittauksissa ratkaistiin kahdeksan uutta MOF-rakennetta, joista viisi rakentui kuparinoodeista ja **L2**-ligandeista, kaksi kobolttinoodeista ja **L5**-ligandeista ja yksi nikkeli-noodeista ja **L5**-ligandeista. MOF:eista viisi koostui heikkojen vuorovaikutusten yhteen liittämistä 1D-polymeerisäikeistä, kahden MOF:in rakenne sisälsi keskenään limittyneitä suurempia molekyyliketjuja ja yksi MOF rakentui päällekkäin kerrostuneista 2D-polymeereistä, joita sitoivat yhteen ympäröivät liuotinmolekyylit. Näiden kahdeksan MOF:in lisäksi ratkaistiin yksi epäorgaaninen verkkorakenne, jossa happisiltojen yhdistämät natrium- ja klooriatomit muodostivat kuutiollisen 3D-verkon. Koska kaikkien rakenneratkaistujen kiteiden saannot olivat hyvin matalia, eivät ne soveltuneet termoanalyttisiin jatkotutkimuksiin.

Termoanalyseissä tutkittiin kahden tunnetun MOF:in ja neljän haihdutus kiteytyksellä muodostuneen synteesituotteen hajoamiskäyttäytymistä ja hiilidioksidin adsorbointikykyä. Hiilidioksidiadsorptiomittauksia varten tutkituista MOF:eista valmistettiin myös 3D-tulosteet lasersintrausta käyttäen. Sekä jauhemaisten MOF-tuotteiden, että MOF:eista tulostettujen kappaleiden adsorptiokyvyt olivat odotettua alhaisemmat, eikä mikään tutkituista näytteistä kyennyt säilyttämään kanavissaan olevaa hiilidioksidia, kun mittausatmosfääri vaihdettiin hiilidioksidista ilmaksi. Tutkimuksessa ei selvitetty näytteiden CO₂-selektiivisyyksiä, jotka tarjoaisivat arvokasta lisätietoa arvioitaessa yhdisteiden soveltumisesta hyödynnettäväksi hiilidioksidin talteenotto kohteissa. Saadut tulokset kuitenkin osoittavat, että adsorptiokapasiteetin kasvattaminen olisi yksi tärkeä parannus, joka vaadittaisiin ennen kuin tutkittuja MOF:eja voitaisiin alkaa taloudellisesti kannattavasti hyödyntää hiilidioksidin talteenotossa.

15. Kirjallisuusluettelo

1. Ilmastonmuutos | Yle Uutiset | yle.fi, <https://yle.fi/uutiset/18-217087> (10.6.2019).
2. Climate change - BBC News, <https://www.bbc.com/news/topics/cmj34zmwm1zt/climate-change> (10.6.2019).
3. IPCC, Climate Change 2014: Synthesis Report, 2014.
4. Solomon, S.; Plattner, G.-K.; Knutti, R. ja Friedlingstein, P., Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2009**, *106*, 1704–1709.
5. Quadrelli, R. ja Peterson, S., The energy–climate challenge: Recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion, *Energy Policy*, **2007**, *35*, 5938–5952.
6. Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; Mcdonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H. ja Long, J. R., Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 724–781.
7. Li, J.-R.; Ma, Y.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J.; Jeong, H.-K.; Balbuena, P. B. ja Zhou, H.-C., Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 1791–1823.
8. Ciferno, J. ja Fout, T. E., Capturing Carbon from Existing Coal-Fired Power Plants, *Chem. Eng. Prog.*, 2009, 33–41.
9. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M. ja Yaghi, O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks., *Science*, **2013**, *341*, 1230444.
10. Yaghi, O. M. ja Li, H., Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10401–10402.
11. Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C. ja Fairen-Jimenez, D., Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, 2618–2625.
12. Rowsell, J. L. C. ja Yaghi, O. M., Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *73*, 3–14.

13. Virtanen, S., Uutuuslaite tiivistää vettä aavikkoilmasta – avainasemassa ihmemateriaali, jonka kaltaiset auttavat nappaamaan myös hiilidioksidia ja metaania, *Tekniikka&Talous*, 2018.
14. Keskitalo, E., *Savukaasujen hiilidioksidin talteenotto-prosessin vaikutukset olemassa olevaan monipolttoaine-CHP-voimalaitokseen*, Oulun Yliopisto, Oulu, 2013.
15. Kukkonen, E., *Orgaaniset ja metallo-orgaaniset epälineaariset optiset materiaalit*, Jyväskylän Yliopisto, 2017.
16. Cundy, C. S. ja Cox, P. A., The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 663–701.
17. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M. ja Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2006**, *103*, 10186–10191.
18. Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M. ja Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, **2003**, *423*, 705–714.
19. Zhao, Z.; Li, Z. ja Lin, Y. S., Adsorption and diffusion of carbon dioxide on metal-organic framework (MOF-5), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 10015–10020.
20. Chen, J. ja Wiley, J., *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia), 2007.
21. Jha, B. ja Singh, D. N., *Fly Ash Zeolites*, 2016, vol. 78.
22. Férey, G., Hybrid porous solids: past, present, future, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 191–214.
23. Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C. ja Millange, F., Crystallized Frameworks with Giant Pores: Are There Limits to the Possible?, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 217–225.
24. Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M. ja Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, **1999**, *402*, 276–279.
25. Hafizovic, J.; Bjørgen, M.; Olsbye, U.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Prestipino, C.;

- Lamberti, C. ja Lillerud, K. P., The inconsistency in adsorption properties and powder XRD data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3612–3620.
26. Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O’Keeffe, M. ja Yaghi, O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1257–1283.
27. Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M. ja Long, J. R., Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5), *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 14176–14177.
28. Furukawa, H.; Go, Y. B.; Ko, N.; Park, Y. K.; Uribe-Romo, F. J.; Kim, J.; O’keeffe, M. ja Yaghi, O. M., Isorecticular Expansion of Metal-Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 9147–9152.
29. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S. ja Lillerud, K. P., A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13850–13851.
30. Biswas, S.; Ahnfeldt, T. ja Stock, N., New Functionalized Flexible Al-MIL-53-X (X = -Cl, -Br, -CH₃, -NO₂, -(OH)₂) Solids: Syntheses, Characterization, Sorption, and Breathing Behavior, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 9518–9526.
31. Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F. ja Yaghi, O. M., Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks., *Science*, **2012**, *336*, 1018–23.
32. Xie, L.; Shuxia, L.; Gao, C.; Cao, R.; Cao, J.; Chunyan, S. ja Zhongmin, S., Mixed-Valence Iron(II, III) Trimesates with Open Frameworks Modulated by Solvents, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7782–7788.
33. Murray, L. J.; Dinca, M.; Yano, J.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Brown, C. M. ja Long, J. R., Highly-selective and reversible O₂ binding in $Cr_3(1,3,5\text{-benzenetricarboxylate})_2$, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7856–7857.
34. Bureekaew, S.; Shimomura, S. ja Kitagawa, S., Chemistry and application of flexible porous coordination polymers., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2008**, *9*, 014108.
 35. Tanabe, K. K. ja Cohen, S. M., Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 498–519.
 36. Wang, S.; Wang, B.; Li, H.; Wang, Q.; Ma, L.; Zhou, J.; Feng, X. ja Ding, N., Partitioning MOF-5 into Confined and Hydrophobic Compartments for Carbon Capture under Humid Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 10100–10103.
 37. Su, X.; Bromberg, L.; Martis, V.; Simeon, F.; Huq, A. ja Hatton, T. A., Postsynthetic Functionalization of Mg-MOF-74 with Tetraethylenepentamine: Structural Characterization and Enhanced CO₂ Adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 11299–11306.
 38. Meek, S. T.; Greathouse, J. A. ja Allendorf, M. D., Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 249–267.
 39. Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K. ja Lim, D.-W., Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 782–835.
 40. And, K. S. W. ja Snurr, R. Q., Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8552–8556.
 41. Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J. ja Yaghi, O. M., Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks., *Science*, **2010**, *329*, 424–8.
 42. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M. ja Yaghi, O. M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage., *Science*, **2002**, *295*, 469–72.
 43. Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Ggoch, A.; Han, D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N. ja Long, J. R., High thermal and chemical stability in pyrazolate-bridged metal-organic frameworks with exposed metal sites, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1311–1319.

44. Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T. ja Férey, G., A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration, *Chem. - A Eur. J.*, **2004**, *10*, 1373–1382.
45. Chen, B.; Ma, S.; Zapata, F.; Fronczek, F. R.; Lobkovsky, E. B. ja Hong-Cai, Z., Rationally Designed Micropores within a Metal–Organic Framework for Selective Sorption of Gas Molecules, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1233–1236.
46. Kitaura, R.; Seki, K.; Akiyama, G. ja Kitagawa, S., Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2003**, *42*, 428–431.
47. Kitaura, R.; Fujimoto, K.; Noro, S.; Kondo, M. ja Kitagawa, S., A Pillared-Layer Coordination Polymer Network Displaying Hysteretic Sorption: $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})]_n$ (pzdc= Pyrazine-2,3-dicarboxylate; dpyg=1,2-Di(4-pyridyl)glycol), *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2002**, *41*, 133–135.
48. Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A. ja De Vos, D. E., Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate), *Chem. - A Eur. J.*, **2006**, *12*, 7353–7363.
49. Trickett, C. A.; Helal, A.; Al-Maythaly, B. A.; Yamani, Z. H.; Cordova, K. E. ja Yaghi, O. M., The chemistry of metal–organic frameworks for CO₂ capture, regeneration and conversion, *Nat. Publ. Gr.*, **2017**, *2*.
50. Getman, R. B.; Bae, Y.-S.; Wilmer, C. E. ja Snurr, R. Q., Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 703–723.
51. Bétard, A. ja Fischer, R. A., Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1055–1083.
52. Yoon, M.; Srirambalaji, R. ja Kim, K., Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1196–1231.
53. Wang, C.; Zhang, T. ja Lin, W., Rational Synthesis of Noncentrosymmetric Metal–Organic Frameworks for Second-Order Nonlinear Optics, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1084–1104.

54. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P. ja Hupp, J. T., Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1105–1125.
55. Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G. ja Chen, B., Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1126–1162.
56. Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E. ja Serre, C., Metal–Organic Frameworks in Biomedicine, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1232–1268.
57. ION-X - Engineering Solutions for Next-Generation Electronics - NuMat Technologies, <https://www.numat-tech.com/ion-x-engineering-solutions-for-next-generation-electronics/> (7.5.2019).
58. Frameworks for commercial success, *Nat. Chem.*, **2016**, *8*, 987–987.
59. Notman N., MOFs find a use, *Chem. World*, 2017, 2–10.
60. Stocker, T. F.; Qin, D.; Plattner, G. K.; Tignor, M.; Allen, S. K.; Boschung, J.; Nauels, A.; Xia, Y.; Bex, V. ja Midgley, P. M., *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, 2014.
61. UNFCCC, Paris Agreement - Status of Ratification, <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/status-of-ratification> (1.7.2019).
62. Petit, J. R.; Jouzel, J.; Raynaud, D.; Barkov, N. I.; Barnola, J.-M.; Basile, I.; Bender, M.; Chappellaz, J.; Davis, M.; Delaygue, G.; Delmotte, M.; Kotlyakov, V. M.; Legrand, M.; Lipenkov, V. Y.; Lorius, C.; Pépin, L.; Ritz, C.; Saltzman, E. ja Stievenard, M., Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, **1999**, *399*, 429–436.
63. Joos, F. ja Spahni, R., Rates of change in natural and anthropogenic radiative forcing over the past 20,000 years., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2008**, *105*, 1425–1430.
64. US Department of Commerce, NOAA, Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html> (14.5.2019).
65. Dudley, B., *BP Statistical Review of World Energy*, Lontoo, 2018.
66. Boden et al. (2017), UNFCCC (2018), B. (2018), CO₂ Emissions | Global Carbon Atlas,

- <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions> (14.5.2019).
67. Merkel, T. C.; Lin, H.; Wei, X. ja Baker, R., Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *J. Memb. Sci.*, **2010**, *359*, 126–139.
 68. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Volume 2, <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html> (11.10.2018).
 69. Global Carbon Project (GCP) -kotisivut, <https://www.globalcarbonproject.org/about/index.htm>, Global Carbon Project (GCP) (14.5.2019).
 70. U.S. Energy Information Administration (EIA) -kotisivut, <https://www.eia.gov/totalenergy/data/browser/> (15.10.2018).
 71. Haszeldine, R. S., Carbon capture and storage: how green can black be?, *Science*, **2009**, *325*, 1647–52.
 72. Kusakabe, K.; Kuroda, T.; Murata, A. ja Morooka, S., Formation of a Y-Type Zeolite Membrane on a Porous γ -Alumina Tube for Gas Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 649–655.
 73. Liang, Z.; Marshall, M. ja Chaffee, A. L., Comparison of Cu-BTC and zeolite 13X for adsorbent based CO₂ separation, *Energy Procedia*, **2009**, *1*, 1265–1271.
 74. Zhang, J.; Xiao, P.; Li, G. ja Webley, P. A., Effect of flue gas impurities on CO₂ capture performance from flue gas at coal-fired power stations by vacuum swing adsorption, *Energy Procedia*, **2009**, *1*, 1115–1122.
 75. Li, G.; Xiao, P.; Webley, P.; Zhang, J.; Singh, R. ja Marshall, M., Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X, *Adsorption*, **2008**, *14*, 415–422.
 76. Díaz, E.; Muñoz, E.; Vega, A. ja Ordóñez, S., Enhancement of the CO₂ Retention Capacity of Y Zeolites by Na and Cs Treatments: Effect of Adsorption Temperature and Water Treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 412–418.
 77. Choi, S.; Drese, J. H. ja Jones, C. W., Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources, *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 796–854.

78. Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P. ja Poston, J. A., Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon, *Energy & Fuels*, **2001**, *15*, 279–284.
79. Cui, P.; Ma, Y.-G.; Li, H.-H.; Zhao, B.; Li, J.-R.; Cheng, P.; Balbuena, P. B. ja Zhou, H.-C., Multipoint Interactions Enhanced CO₂ Uptake: A Zeolite-like Zinc–Tetrazole Framework with 24-Nuclear Zinc Cages, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 18892–18895.
80. Mosca, N.; Vismara, R.; Fernandes, J. A.; Tuci, G.; Di Nicola, C.; Domasevitch, K. V.; Giacobbe, C.; Giambastiani, G.; Pettinari, C.; Aragonés-Anglada, M.; Moghadam, P. Z.; Fairen-Jimenez, D.; Rossin, A. ja Galli, S., Nitro-Functionalized Bis(pyrazolate) Metal–Organic Frameworks as Carbon Dioxide Capture Materials under Ambient Conditions, *Chem. - A Eur. J.*, **2018**, *24*, 13170–13180.
81. Li, L.; Yang, J.; Li, J.; Chen, Y. ja Li, J., Separation of CO₂/CH₄ and CH₄/N₂ mixtures by M/DOBDC: A detailed dynamic comparison with MIL-100(Cr) and activated carbon, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, *198*, 236–246.
82. Benson, O.; da Silva, I.; Argent, S. P.; Cabot, R.; Savage, M.; Godfrey, H. G. W.; Yan, Y.; Parker, S. F.; Manuel, P.; Lennox, M. J.; Mitra, T.; Easun, T. L.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Besley, E.; Yang, S. ja Schröder, M., Amides Do Not Always Work: Observation of Guest Binding in an Amide-Functionalized Porous Metal–Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14828–14831.
83. Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X. ja Deng, S., Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *353*, 549–556.
84. Kizzie, A. C.; Wong-Foy, A. G. ja Matzger, A. J., Effect of Humidity on the Performance of Microporous Coordination Polymers as Adsorbents for CO₂ Capture, *Langmuir*, **2011**, *27*, 6368–6373.
85. Granite, E. J. ja Pennline, H. W., Photochemical removal of mercury from flue gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, *41*, 5470–5476.
86. Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F. ja Yaghi, O. M., Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 6443–6445.

87. Fracaroli, A. M.; Furukawa, H.; Suzuki, M.; Dodd, M.; Okajima, S.; Gándara, F. G.; Reimer, J. A. ja Yaghi, O. M., Metal–Organic Frameworks with Precisely Designed Interior for Carbon Dioxide Capture in the Presence of Water, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 8866.
88. Emerson, A. J.; Hawes, C. S.; Marshall, M.; Knowles, G. P.; Chaffee, A. L.; Batten, S. R. ja Turner, D. R., High-Connectivity Approach to a Hydrolytically Stable Metal–Organic Framework for CO₂ Capture from Flue Gas, *Chem. Mater.*, **2018**, *30*, 6614–6618.
89. Burd, S. D.; Ma, S.; Perman, J. A.; Sikora, B. J.; Snurr, R. Q.; Thallapally, P. K.; Tian, J.; Wojtas, L. ja Zaworotko, M. J., Highly selective carbon dioxide uptake by [Cu(bpy-n)₂(SiF₆)] (bpy-1 = 4,4'-bipyridine; Bpy-2 = 1,2-bis(4-pyridyl)ethene), *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 3663–3666.
90. Nandi, S.; De Luna, P.; Daff, T. D.; Rother, J.; Liu, M.; Buchanan, W.; Hawari, A. I.; Woo, T. K. ja Vaidhyanathan, R., A single-ligand ultra-microporous MOF for precombustion CO₂ capture and hydrogen purification, *Sci. Adv.*, **2015**, *1*.
91. Kim, H.-C.; Huh, S.; Kim, S.-J. ja Kim, Y., Selective carbon dioxide sorption and heterogeneous catalysis by a new 3D Zn-MOF with nitrogen-rich 1D channels, *Sci. Rep.*, **2017**, *7*.
92. Nagaraju, D.; Bhagat, D. G.; Banerjee, R. ja Kharul, U. K., In situ growth of metal-organic frameworks on a porous ultrafiltration membrane for gas separation, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 8828–8835.
93. Rezaei, F. ja Webley, P., Structured adsorbents in gas separation processes, *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, *70*, 243–256.
94. Hong, W. Y.; Perera, S. P. ja Burrows, A. D., Manufacturing of metal-organic framework monoliths and their application in CO₂ adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, *214*, 149–155.
95. Hartings, M. R. ja Ahmed, Z., Chemistry from 3D printed objects, *Nat. Rev. Chem.*, **2019**, *3*, 305–314.
96. All3DP, 2019 Types of 3D Printing Technology, <https://all3dp.com/1/types-of-3d-printers-3d-printing-technology/> (16.5.2019).

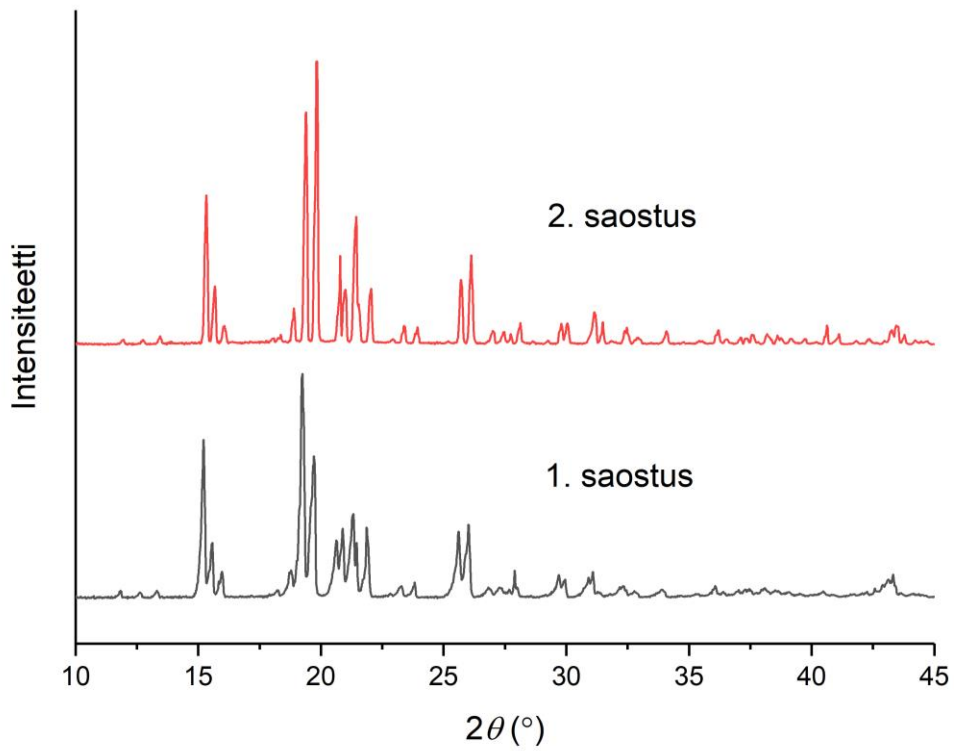
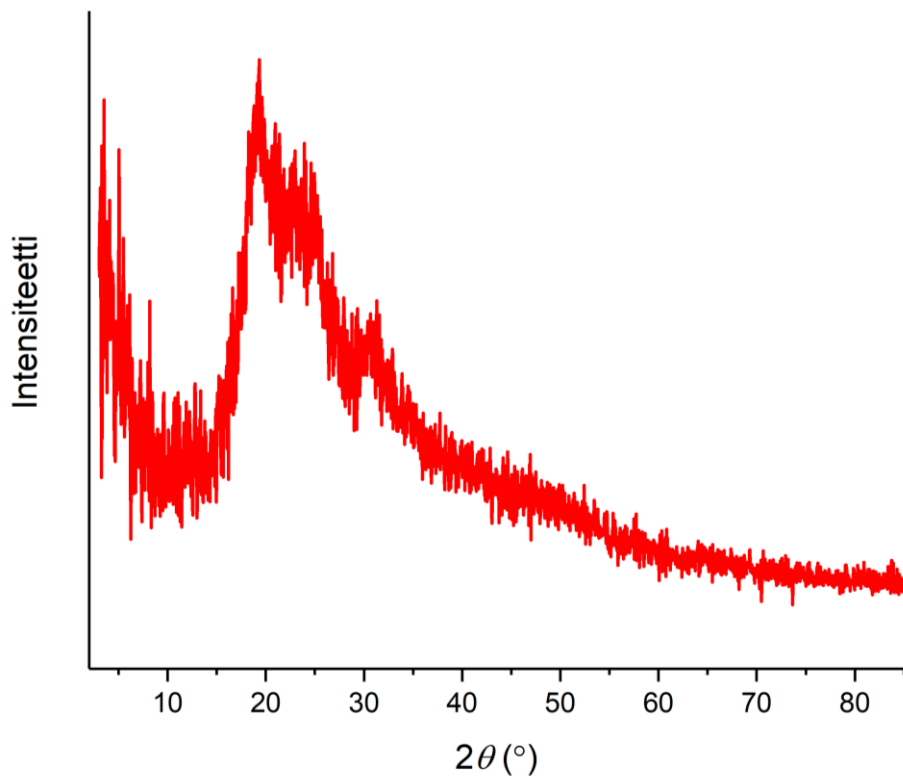
97. Thakkar, H.; Eastman, S.; Al-Naddaf, Q.; Rownaghi, A. A. ja Rezaei, F., 3D-Printed Metal–Organic Framework Monoliths for Gas Adsorption Processes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 35908–35916.
98. Evans, K. A.; Kennedy, Z. C.; Arey, B. W.; Christ, J. F.; Schaefer, H. T.; Nune, S. K. ja Erikson, R. L., Chemically Active, Porous 3D-Printed Thermoplastic Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 15112–15121.
99. Halevi, O.; Tan, J. M. R.; Lee, P. S. ja Magdassi, S., Hydrolytically Stable MOF in 3D-Printed Structures, *Adv. Sustain. Syst.*, **2018**, *2*, 1700150.
100. Lahtinen, E.; Precker, R. L. M.; Lahtinen, M.; Hey-Hawkins, E. ja 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.
101. Venna, S. R. ja Carreon, M. A., Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation, *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, *124*, 3–19.
102. Liu, Y.; Hu, E.; Khan, E. A. ja Lai, Z., Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO₂/CO mixture, *J. Memb. Sci.*, **2010**, *353*, 36–40.
103. Ranjan, R. ja Tsapatsis, M., Microporous Metal Organic Framework Membrane on Porous Support Using the Seeded Growth Method, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4920–4924.
104. Bae, T. H.; Lee, J. S.; Qiu, W.; Koros, W. J.; Jones, C. W. ja Nair, S., A high-performance gas-separation membrane containing submicrometer-sized metal-organic framework crystals, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9863–9866.
105. DeCoste, J. B.; Denny, Jr., M. S.; Peterson, G. W.; Mahle, J. J. ja Cohen, S. M., Enhanced aging properties of HKUST-1 in hydrophobic mixed-matrix membranes for ammonia adsorption, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 2711–2716.
106. Nafisi, V. ja Hägg, M.-B., Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture, *J. Memb. Sci.*, **2014**, *459*, 244–255.
107. Zhang, Z.; Nguyen, H. T. H.; Miller, S. A. ja Cohen, S. M., polyMOFs: A Class of Interconvertible Polymer–Metal–Organic–Framework Hybrid Materials, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2015**, *54*, 6152–6157.

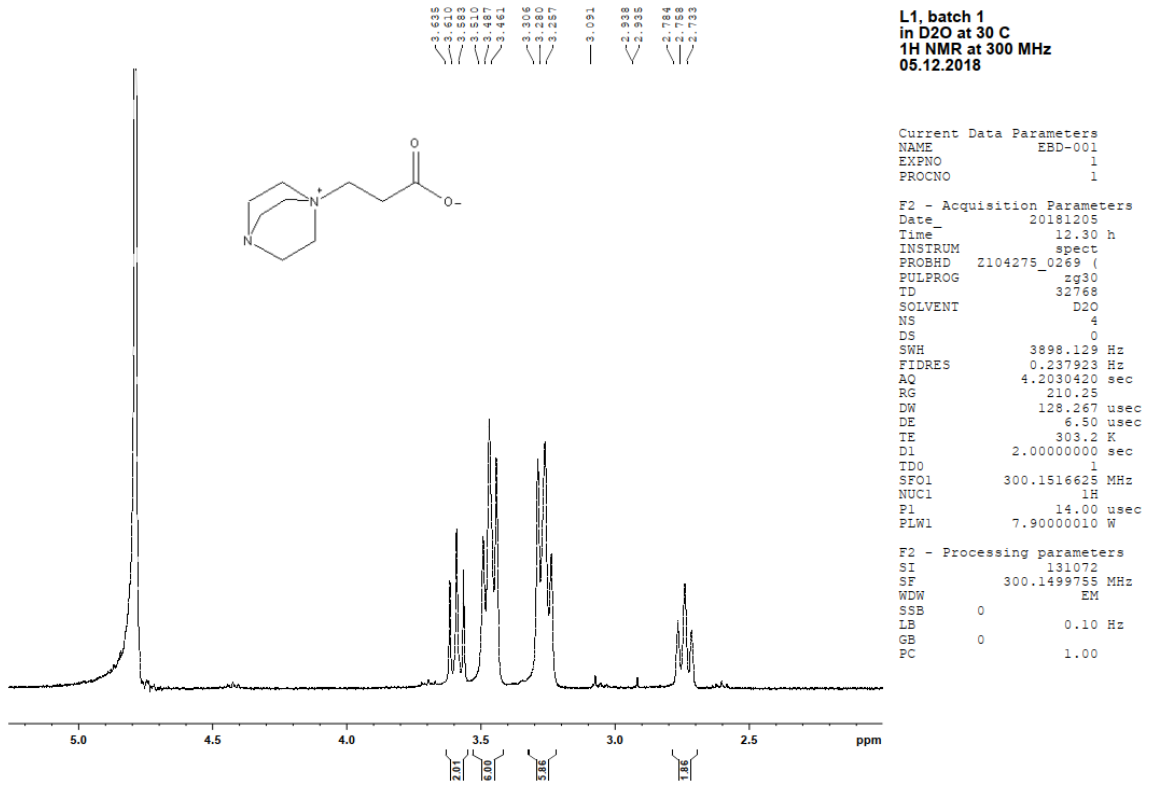
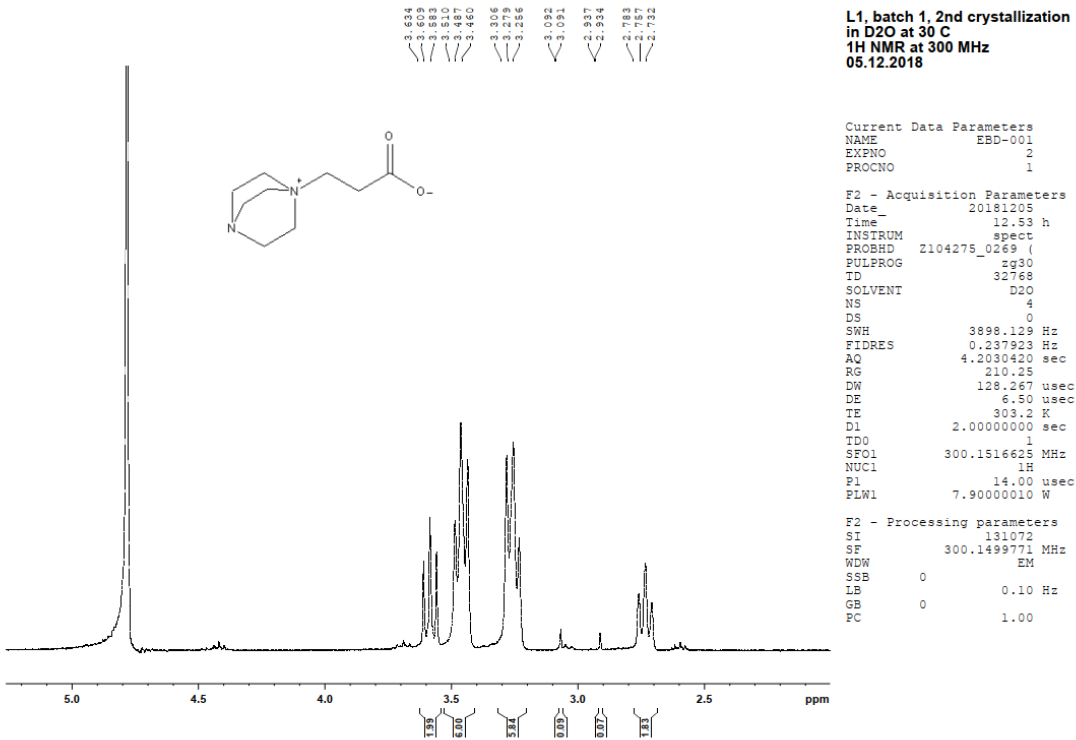
108. Agilent ChrysAlis Pro, Agilent Technologies Ltd., Yarnton, England, 2010.
109. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K. ja Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339–341.
110. Sheldrick, G. M., SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallographica*, **2015**, *A71*, 3–8.
111. Sheldrick, G. M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica*, **2015**, *C71*, 3–8.
112. Andrew Lin, K.-Y. ja Hsieh, Y.-T., Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2015**, *50*, 223–228.
113. Noro, S. I.; Kitaura, R.; Kondo, M.; Kitagawa, S.; Ishii, T.; Matsuzaka, H. ja Yamashita, M., Framework engineering by anions and porous functionalities of Cu(II)/4,4'-bpy coordination polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2568–2583.
114. Aubert, E.; Doudouh, A.; Peluso, P. ja Mamane, V., Channels with ordered water and bipyridine molecules in the porous coordination polymer $\{[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.*, **2016**, *72*, 1654–1658.
115. Lehtimäki, E., *Binäärisiin tyypiligandeihin ja niiden happojohdannaisiin perustuvat metallo-orgaaniset koordinaatiopolymeerit*, Jyväskylän yliopisto, 2013.
116. Garratt, P. J.; Ibbett, A. J.; Ladbury, J. E.; O'Brien, R.; Hursthouse, M. B. ja Malik, K. M. A., Molecular design using electrostatic interactions. Part 1. Synthesis and properties of flexible tripodand tri- and hexa-cations with restricted conformations. Molecular selection of ferricyanide from ferrocyanide, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 949–968.
117. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC-Press, Boca Raton, 2000, vol. 81.
118. Heikkilä, J., *Metalliorgaaniset verkkorakenteet ja niiden käyttö hiilidioksidin talteenotossa*, Jyväskylän Yliopisto, 2018.

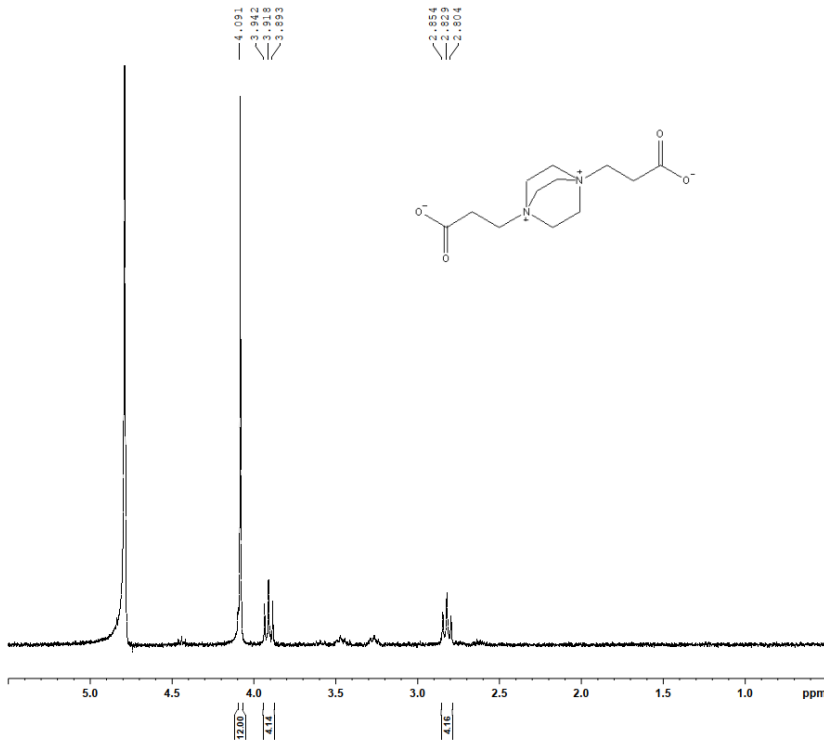
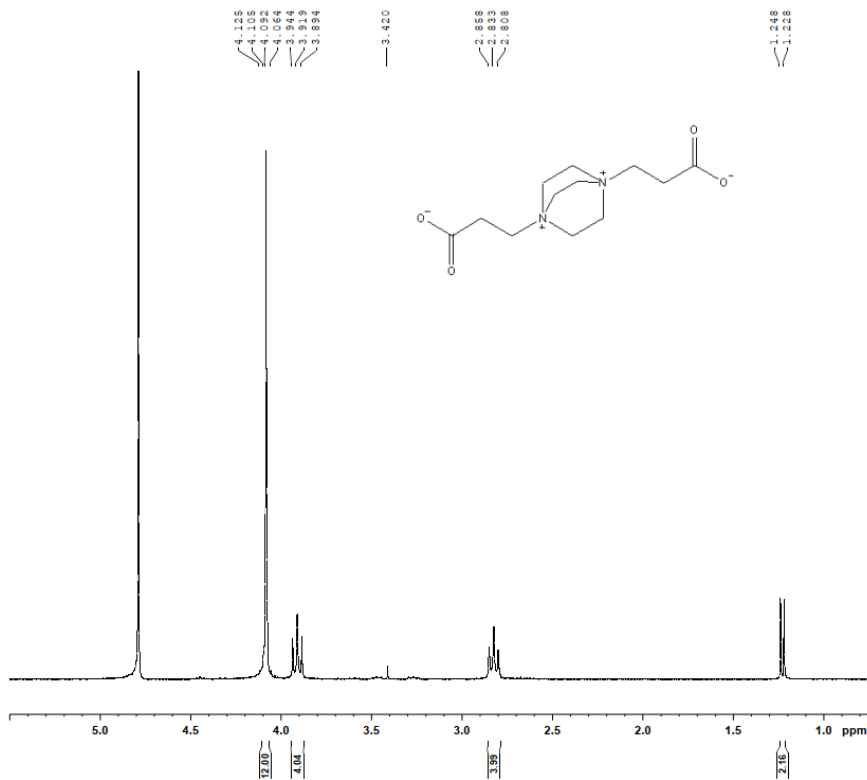
119. Faujasite – Chemical Structure, <https://chemicalstructure.net/portfolio/faujasite/> (1.11.2018).
120. Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T. ja Férey, G., Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13519–13521.
121. National Institute of Environmental Health Sciences, Greenhouse Gases and the Greenhouse Effect, <https://kids.niehs.nih.gov/topics/natural-world/greenhouse-effect/index.htm> (26.2.2019).
122. Aktiivihiiipellettejä, https://www.ogc.co.jp/shirasagi/biz/e/catalyst.php?word_id=6 (9.7.2019).
123. Zeoliitti 13 X -rakeita, https://www.alibaba.com/product-detail/Hot-selling-1-6-2-5mm_62071161927.html?spm=a2700.7724857.normalList.6.675a4fcecR5kcH&s=p (9.7.2019).

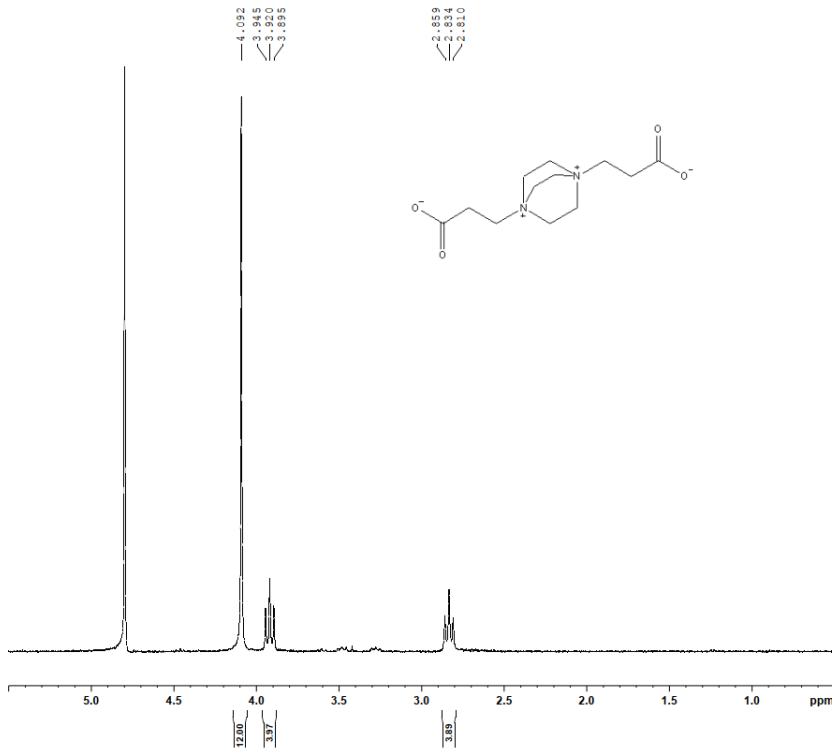
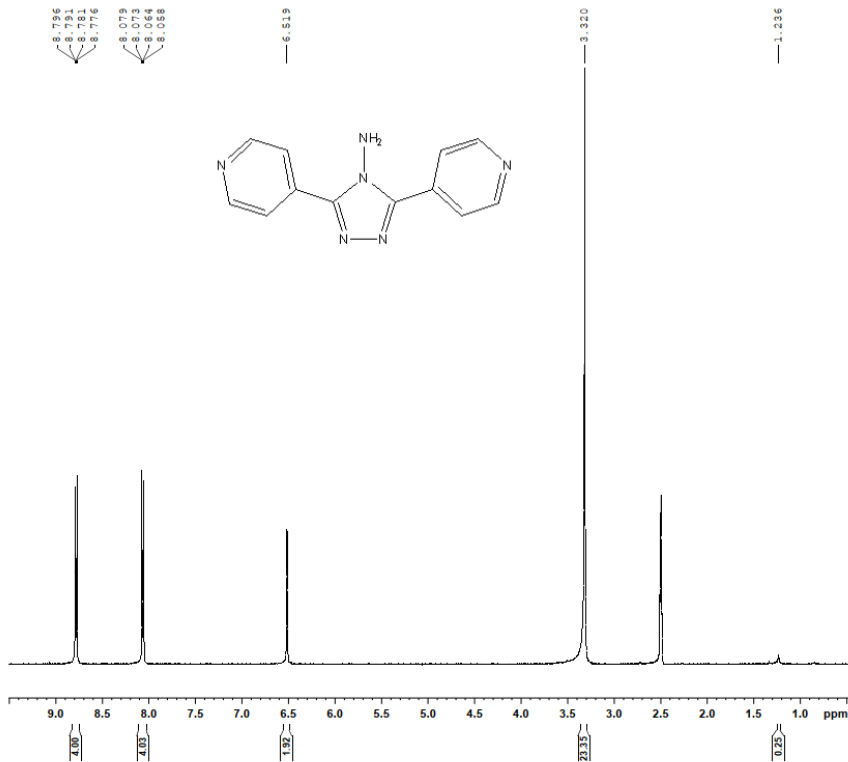
16. Liitteet

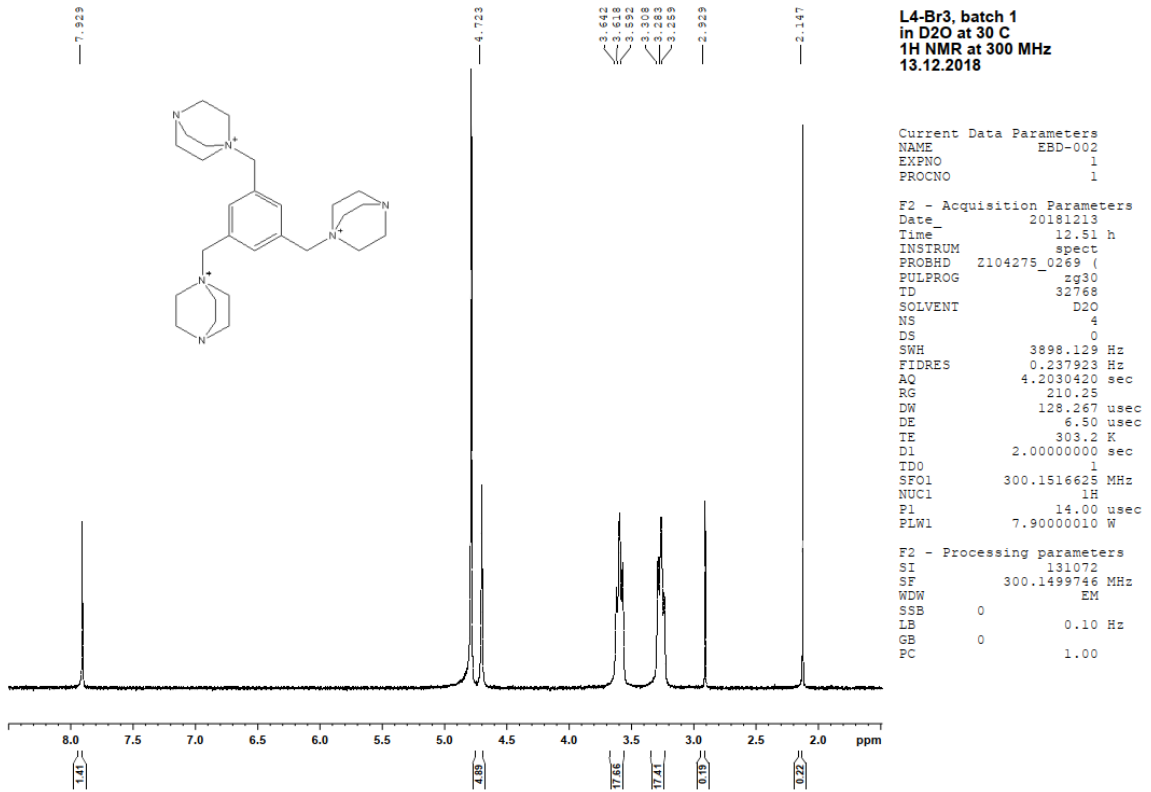
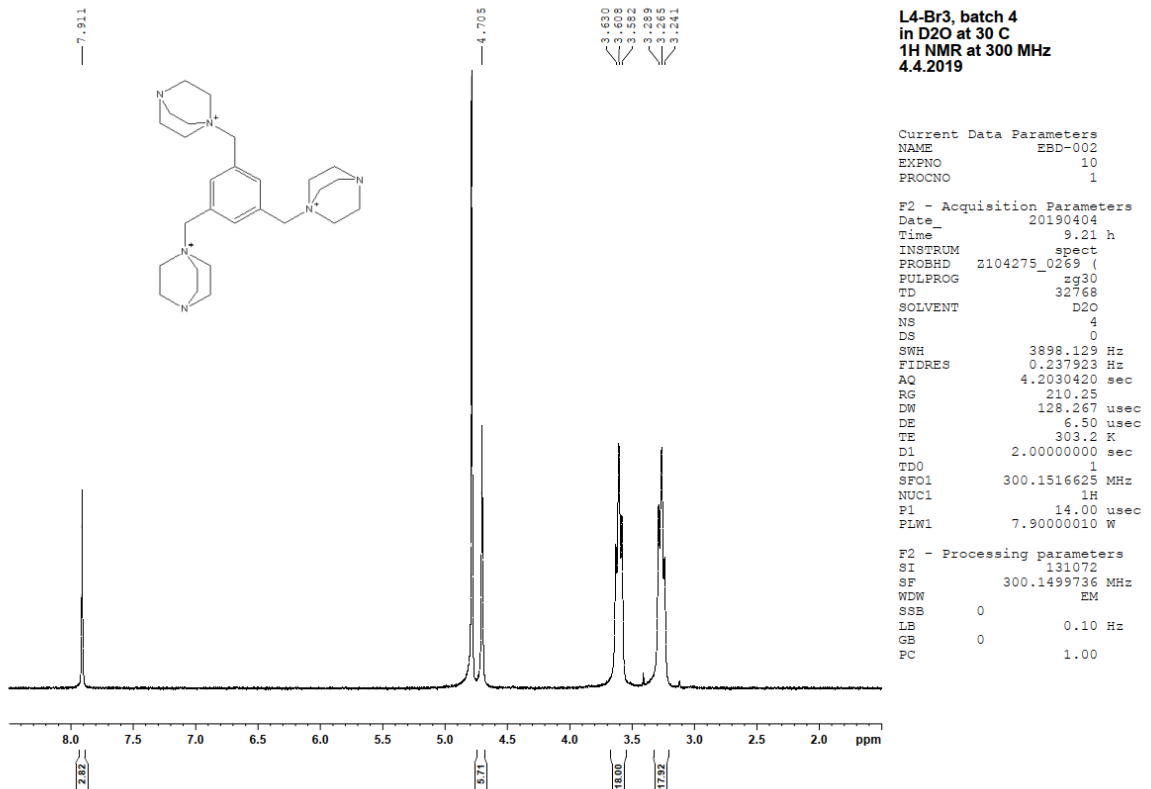
Liite 1	Ligandin L1 1. ja 2. synteessin tuotteen PXRD-diffraktiokuviot
Liite 2	Ligandin L4 bromidisuolan PXRD-diffraktiokuva
Liite 3	Ligandin L1 ¹ H-NMR-spektri
Liite 4	Ligandin L1 2. synteessin tuotteen ¹ H-NMR-spektri
Liite 5	Ligandin L2 ¹ H-NMR-spektri
Liite 6	Ligandin L2 2. erän ¹ H-NMR-spektri
Liite 7	Ligandin L2 kuivattujen erien 2 ja 3 ¹ H-NMR-spektri
Liite 8	Ligandin L3 ¹ H-NMR-spektri
Liite 9	Ligandin L4 Bromidisuolan 1. erän ¹ H-NMR-spektri
Liite 10	Ligandin L4 Bromidisuolan 4. erän ¹ H-NMR-spektri
Liite 11	Ligandin L4 PF ₆ -suolan ¹ H-NMR-spektri
Liite 12	Kiderakenteiden 152a, 152b ja 181a kideparametrit
Liite 13	Kiderakenteiden 181b, 200 ja 217 kideparametrit
Liite 14	Kiderakenteiden A1.4, A3.6 ja C2.3 kideparametrit
Liite 15	Valmistetut haihdutuskiteytysnäytteet
Liite 16	Valmistetut höyrydiffuusiokiteytysnäytteet
Liite 17	Valmistetut solvotermiset kompleksointinäytteet

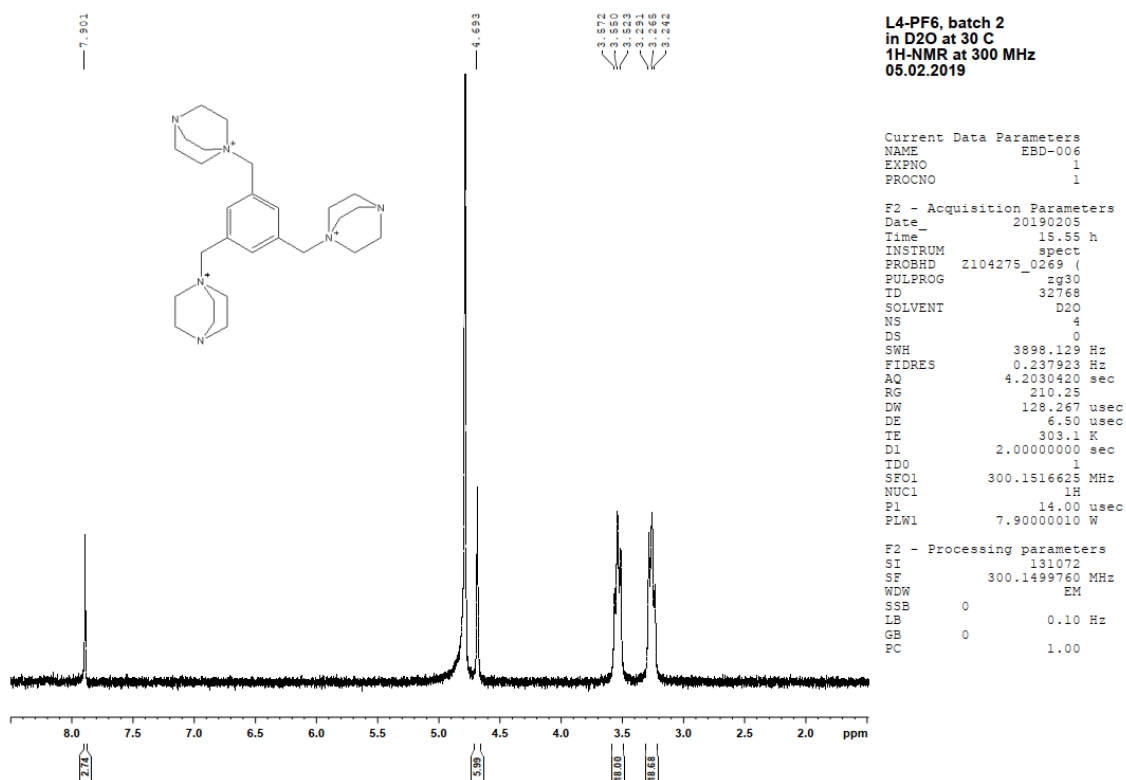
Liite 1: Ligandin **L1** 1. ja 2. synteesin tuotteen PXRD-diffraktiokuviotLiite 2: Ligandin **L4** bromidisuolan PXRD-diffraktiokuvio

Liite 3: Ligandin L1 ¹H-NMR-spektriLiite 4: Ligandin L1 2. synteessin tuotteen ¹H-NMR-spektri

Liite 5: Ligandin L2 ¹H-NMR-spektriLiite 6: Ligandin L2 2. erän ¹H-NMR-spektri

Liite 7: Ligandin L2 kuivattujen erien 2 ja 3 ¹H-NMR-spektriLiite 8: Ligandin L3 ¹H-NMR-spektri

Liite 9: Ligandin L4 Bromidisuolan 1. erän ¹H-NMR-spektriLiite 10: Ligandin L4 Bromidisuolan 4. erän ¹H-NMR-spektri

Liite 11: Ligandin L4 PF₆-suolan ¹H-NMR-spektri

Liite 12: Kiderakenteiden 152a, 152b ja 181a kideparametrit

Kide	152a	152b	181a
Molekyylikaava	C ₁₂ H ₃₂ CuF ₆ N ₂ O ₁₀ Si	C ₁₂ H ₃₂ CuF ₆ N ₂ O ₁₀ Si	C ₂₄ H ₅₆ Cu ₂ F ₁₂ N ₄ O ₁₆ Si ₂
Kaavapaino	570.02	570.02	1067.98
Mittauslämpötila/ K	120.00(10)	120.00(10)	120.01(10)
Kidejärjestelmä	monokliininen	monokliininen	monokliininen
Avaruusryhmä	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pca2₁</i>
a/Å	11.6774(4)	11.6774(4)	17.8054(5)
b/Å	9.2281(3)	9.2281(3)	10.0694(2)
c/Å	19.3464(6)	19.3464(6)	21.4809(6)
α/°	90	90	90
β/°	91.867(3)	91.867(3)	90
γ/°	90	90	90
Tilavuus/Å ³	2083.67(12)	2083.67(12)	3851.30(17)
Z	4	4	4

Liite 13: Kiderakenteiden 181b, 200 ja 217 kideparametrit

Kide	181b	200	217
Molekyylikaava	$C_{36}H_{91.19}Cu_2F_{12}N_6O_{27.81}Si_2$	$C_{24}H_{62}Cu_2F_{12}N_4O_{19}Si_2$	$C_{21}H_{24}CoF_6O_8$
Kaavapaino	1464.47	1122.03	577.33
Mittauslämpötila/ K	120.01(10)	120.00(10)	120.00(10)
Kidejärjestelmä	trikliininen	monokliininen	monokliininen
Avaruusryhmä	$P-1$	$P2_1/n$	$I2/a$
a/Å	13.1473(7)	19.0736(2)	8.7523(2)
b/Å	13.7817(7)	9.26980(10)	11.9011(2)
c/Å	17.7575(7)	23.2549(2)	24.3083(5)
$\alpha/^\circ$	95.947(4)	90	90
$\beta/^\circ$	93.885(4)	91.5590(10)	90.059(2)
$\gamma/^\circ$	112.909(5)	90	90
Tilavuus/Å ³	2927.2(3)	4110.14(7)	2532.00(9)
Z	2	4	4

Liite 14: Kiderakenteiden A1.4, A3.6 ja C2.3 kideparametrit

Kide	A1.4	A3.6	C2.3
Molekyylikaava	$C_{53}H_{40}F_{18}Ni_2O_{17}$	$C_{19}H_{20}CoF_6O_8$	$C_6H_{14}Cl_3N_2NaO_{12}$
Kaavapaino	1408.27	549.28	435.53
Mittauslämpötila/ K	120.00(10)	120.00(10)	120.00(10)
Kidejärjestelmä	monokliininen	monokliininen	kuutiollinen
Avaruusryhmä	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Pa-3$
a/Å	17.0697(3)	6.7869(4)	14.1379(15)
b/Å	21.2823(3)	26.7605(19)	14.1379(15)
c/Å	14.9765(3)	11.6203(8)	14.1379(15)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	95.974(2)	90.261(5)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
Tilavuus/Å ³	5411.15(16)	2110.5(2)	2825.9(9)
Z	4	4	8

Liite 15: Valmistetut haihdutuskiteytysnäytteet

Ligandit on merkitty kirjaimin **L1–L5** ja metallit numeroin **1–11** (**1** CuSiF₆, **2** Cu(NO₃)₂, **3** Cu(ClO₄)₂, **4** Cu(CH₃COO)₂, **5** Ni(NO₃)₂, **6** NiBr₂, **7** NiCl₂, **8** Zn(CF₃SO₃)₂, **9** Zn(NO₃)₂, **10** Zn(ClO₄)₂, **11** Co(NO₃)₂). Ligandi- ja metalliliuosten liuottimet on esitetty suluissa nimen jälkeen (H₂O = vesi, MeOH = metanoli, acn = asetonitrili). Diox. = 1,4-dioksaani, THF = tetrahydrofuraani. Jos dioksaani tai THF on suluissa, se lisättiin liuokseen jälkikäteen.

nro.	Ligandi(t) + metalli (+ antiliuotin)	Havainnot
1	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	
2	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	
3	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Kiteitä
4	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	
5	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	
6	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 6 (H ₂ O)	
7	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	
8	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	
9	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	
10	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	
11	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
12	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Turkoosi kiderypäs, mahdollisesti uudelleenkiteytynyt 1
13	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	
14	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	

15	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	
16	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	
17	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 6 (H ₂ O)	
18	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	
19	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	
20	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	
21	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	
22	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
23	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Kiteitä
24	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	
25	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	
26	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	
27	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	
28	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 6 (H ₂ O)	
29	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	
30	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	
31	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	

32	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	
33	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
34	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Saostui välittömästi ja muodosti yön aikana sinisiä kiteitä
35	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	
36	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Sinisiä heksagonisia kiteitä keskellä, ohut kidekalvo keskellä
37	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	
38	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	
39	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 6 (H ₂ O)	
40	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	
41	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	
42	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	
43	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	
44	1 ml 0,02 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
45	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Kiteitä
46	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	
47	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	
48	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	

49	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	
50	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 6 (H ₂ O)	
51	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	
52	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	
53	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	
54	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	
55	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
56	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Turkooseja ruusukekiteitä
57	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Aiemmin raportoitu 2D-MOF ¹¹⁸
58	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Kiteytynyt Cu ₃ -klusteri
59	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	
60	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	Lasimaisia partikkeleita
61	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 6 (H ₂ O)	
62	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	
63	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	
64	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	
65	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	

66	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
67	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	
68	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 2 (H ₂ O)	
69	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 3 (H ₂ O)	Tummanvihreitä heksagonisia kiteitä
70	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 4 (H ₂ O)	
71	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 5 (H ₂ O)	
72	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 6 (H ₂ O)	
73	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 7 (H ₂ O)	
74	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 8 (H ₂ O)	Pohjalla "piikikäs" kidekerros, pinnalla amorfinen kerros
75	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 9 (H ₂ O)	
76	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 10 (H ₂ O)	
77	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	
78	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 1 (MeOH)	Luultavasti uudelleenkiteytyneet komponentit
79	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 2 (MeOH)	
80	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 3 (MeOH)	
81	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 5 (MeOH)	
82	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 6 (MeOH)	Kirkas epämääräinen kideröykkiö, uudelleenkiteytyneet komponentit

83	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 7 (MeOH)	
84	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 8 (MeOH)	Heksagonisia kiteitä ja polarisaatiossa sinisiä kiteitä
85	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 9 (MeOH)	
86	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 10 (MeOH)	Suuria kideryppäitä, kirkkaita "jäävuoria"
87	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Suunnikkaan muotoisia kiteitä reunoilla
88	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 1 (MeOH)	Kiteitä
89	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 2 (MeOH)	Kideruusukkeita koko pohjan alalla
90	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 3 (MeOH)	
91	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 5 (MeOH)	
92	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 6 (MeOH)	
93	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 7 (MeOH)	Luultavasti uudelleenkiteytyneet komponentit
94	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 8 (MeOH)	Amorfinen jauhe, ei kiteitä
95	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 9 (MeOH)	Moneen suuntaan kiteytynyt "vuoristo"
96	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 10 (MeOH)	
97	0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH)	
98	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 1 (MeOH)	Kiteitä

99	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 2 (MeOH)	Sinisen sakan päälle muodostui valkeita kiteitä
100	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 3 (MeOH)	Kiteitä
101	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 5 (MeOH)	Kirkkaita, suippoja kiteitä, pohjalla saostuma
102	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 6 (MeOH)	
103	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 7 (MeOH)	
104	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 8 (MeOH)	Valkoisia kiteitä pohjalla
105	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 9 (MeOH)	Valkoisia kiteitä pohjalla
106	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 10 (MeOH)	Kiteitä
107	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 11 (MeOH)	
108	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 1 (MeOH)	Kiteitä
109	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 2 (MeOH)	Sinisen sakan päälle muodostui valkeita kiteitä

110	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 3 (MeOH)	Kiteitä
111	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 5 (MeOH)	Kirkkaita, suippoja kiteitä
112	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 6 (MeOH)	
113	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 7 (MeOH)	
114	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 8 (MeOH)	Ohuita kirkkaita levyjä
115	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 9 (MeOH)	
116	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 10 (MeOH)	Kiteitä
117	0,5 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 11 (MeOH)	
118	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	
119	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	
120	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	
121	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
122	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	

123	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	
124	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	
125	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
126	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	
127	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	
128	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	
129	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
130	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Ohuita säikeitä koko pohjan alalla
131	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	
132	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	
133	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	
134	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	
135	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 6 (H ₂ O)	
136	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	
137	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	Kirkkaita suomumaisia levyjä ja kapeita säikeitä
138	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	Kirkkaita blokkikiteitä
139	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	Kirkas yksittäinen kiderypäs

140	1 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
141	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	
142	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	
143	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Kiteitä
144	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	
145	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	
146	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 6 (H ₂ O)	
147	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	
148	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 8 (H ₂ O)	Paljon pieniä kirkkaita kiteitä
149	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	
150	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	

151	0,5 ml 0,02 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	
152	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	Ratkaistut kiderakenteet, ks. kappaleet 13.2.1 ja 13.2.2
153	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 2 (H ₂ O)	
154	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 3 (H ₂ O)	Kiteitä
155	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 4 (H ₂ O)	
156	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 7 (H ₂ O)	
157	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 10 (H ₂ O)	
158	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 2 (H ₂ O)	
159	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 3 (H ₂ O)	Paljon tumman- ja vaaleansinisiä blokkikiteitä
160	3 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 1,5 ml 1,5 M 1 (H ₂ O) + 1 ml diox.	
161	3 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 1,5 ml 1,5 M 2 (H ₂ O)	
162	3 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 1,5 ml 1,5 M 3 (H ₂ O)	

163	3 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 1,5 ml 1,5 M 4 (H ₂ O) + 1 ml diox.	
164	3 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 1,5 ml 1,5 M 1 (H ₂ O) + 0,5 ml diox.	
165	3 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 1,5 ml 1,5 M 2 (H ₂ O)	Kiteitä
166	3 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 1,5 ml 1,5 M 3 (H ₂ O)	Kiteitä
167	3 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 1,5 ml 1,5 M 4 (H ₂ O) + 0,5 ml diox.	
168	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 0,5 ml diox.	Ensin turkooseja neulasia, sitten sinisiä palikoita, jotka hävisivät parissa päivässä. Uusi MOF, sama kuin 152
169	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 2 (H ₂ O) + 0,5 ml diox.	
170	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 3 (H ₂ O) + 0,5 ml diox.	Kiteitä
171	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) + 0,5 ml diox.	
172	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 0,25 ml diox.	Parissa päivässä sinisiä tyynymäisiä blokkikiteitä, sama kuin 181
173	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 2 (H ₂ O) + 0,25 ml diox.	

174	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 3 (H ₂ O) + 0,25 ml diox.	Suuria tummia sinisiä kiteitä ja pienempiä vaalean sinisiä
175	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) + 0,25 ml diox.	
176	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	
177	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + kuumennus	
178	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + kuumennus	
179	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 1 ml diox. + kuumennus	
180	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 1,5 ml diox. + kuumennus	Suuri sininen kide, myöhemmin myös turkooseja neulasia
181	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 1 ml diox. +kuumennus	Ratkaistut kiderakenteet, ks. kappaleet 13.2.3 ja 13.2.4
182	4 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	
183	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	

184	2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	
185	1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	
186	1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	
187	1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 3 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	
188	1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	
189	4 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 0,5 ml diox. (+ 0,5 ml diox.)	Suuria sinisiä blokkikiteitä
190	3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 0,5 ml diox.	Sinisiä kiteitä alle tunnissa
191	2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 0,5 ml diox. (+ 0,25 ml diox.)	Paljon pieniä sinisiä kiteitä
192	1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 0,5 ml diox. (+ 0,5 ml H ₂ O uudelleenliuottamiseksi)	Suuria turkooseja kidesäikeitä
193	1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 0,5 ml diox. (+ 0,25 ml diox.)	Ohuita turkooseja kiteitä
194	1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 3 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 0,5 ml diox. (+ 0,5 ml diox.)	

195	1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 0,5 ml diox. (+ 0,5 ml diox.)	
196	4 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 2 ml diox.	Turkooseja kidesäikeitä
197	6 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 1,5 ml diox.	Sinisiä blokkikiteitä, sekoituessa kiteytyi vaaleaa jauhetta, myös yksi vihreä kide
198	4 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 2 ml diox.	Turkooseja kidesäikeitä
199	6 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 1,5 ml diox.	Suuri tummansininen kiderypäs, levymäisiä "keihäänkärkiä"
200	6 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 1 ml diox.	Ratkaistu kiderakenne, ks. kappale 13.2.5
201	4 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH) (+ 1,5 ml THF)	
202	3 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH) (+ 1,5 ml THF)	
203	2 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH) (+ 1,5 ml THF)	
204	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH) (+ 1,5 ml THF)	
205	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 11 (MeOH) (+ 1,5 ml THF)	

206	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 3 ml 0,1 M 11 (MeOH) (+ 1,5 ml THF)	
207	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 11 (MeOH) (+ 1,5 ml THF)	
208	4 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	
209	3 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	
210	2 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	Kiteitä
211	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	Kiteitä
212	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	Kiteitä
213	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 3 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	Kiteitä
214	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	Kiteitä
215	4 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Paljon punaisia ruusukkeita
216	3 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Paljon punaisia ruusukkeita
217	2 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Ratkaistu kiderakenne, ks. kappale 13.2.6
218	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Paljon punaisia ruusukkeita

219	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Kiteitä
220	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 3 ml 0,1 M 11 (MeOH)	
221	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 11 (MeOH)	
222	20 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 10 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 7,5 ml diox.	Ensin alle tunnissa sinisiä blokkeja, sitten turkooseja neulasia, myöhemmin siniset kadonneet
223	30 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 15 ml 0,1 M 3 (H ₂ O) + 5 ml diox.	Täynnä sinisiä pieniä kiteitä

Liite 16: Valmistetut höyrydiffuusiokiteytysnäytteet

Ligandit on merkitty kirjaimin **L1–L5** ja metallit numeroin **1–11** (**1** CuSiF₆, **2** Cu(NO₃)₂, **3** Cu(ClO₄)₂, **4** Cu(CH₃COO)₂, **5** Ni(NO₃)₂, **6** NiBr₂, **7** NiCl₂, **8** Zn(CF₃SO₃)₂, **9** Zn(NO₃)₂, **10** Zn(ClO₄)₂, **11** Co(NO₃)₂). Ligandi- ja metalliliuosten liuottimet on esitetty suluissa nimen jälkeen (H₂O = vesi, MeOH = metanoli, acn = asetonitrili). Diox. = 1,4-dioksaani, THF = tetrahydrofuraani.

nro.	Ligandi(t) + metalli	Antiliuotin	Havainnot
1.1	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M 8 (MeOH)	diox.	
1.2	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	diox.	Suuria vaaleansinisiä levyjä, joiden päällä pienempiä turkooseja kiteitä
1.3	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M 3 (H ₂ O)	diox.	
2.1	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	diox.	

2.2	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 2 (H ₂ O)	diox.	
2.3	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 5 (H ₂ O)	diox.	
3.1	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH)	THF	
3.2	1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,02 M 11 (MeOH)	THF	
3.3	1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 1 ml 0,1 M 11 (MeOH)	THF	
4.1	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	diox.	
4.2	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 6 (H ₂ O)	diox.	
4.3	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	diox.	
5.1	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	diox.	
5.2	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	diox.	Suuri sininen kide ja runsaasti turkooseja, "saniaismaisia" kiteitä
5.3	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	diox.	
6.1	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	diox.	
6.2	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	diox.	Suuria sinisten palkkikiteiden ja suorakaiteiden ryppäitä
6.3	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	diox.	Ohuita sinisiä levyjä, joiden pinnalla paljon tumman sinisiä pieniä suorakaiteita, muutama suuri sininen blokkikide

Liite 17: Valmistetut solvotermiset kompleksointinäytteet

Ligandit on merkitty kirjaimin **L1–L5** ja metallit numeroin **1–11** (**1** CuSiF₆, **2** Cu(NO₃)₂, **3** Cu(ClO₄)₂, **4** Cu(CH₃COO)₂, **5** Ni(NO₃)₂, **6** NiBr₂, **7** NiCl₂, **8** Zn(CF₃SO₃)₂, **9** Zn(NO₃)₂, **10** Zn(ClO₄)₂, **11** Co(NO₃)₂). Ligandi- ja metalliliuosten liuottimet on esitetty suluissa nimen jälkeen (H₂O = vesi, MeOH = metanoli, acn = asetonitrili). Diox. = 1,4-dioksaani.

nro.	Ligandi(t) + metalli	Astia	Havainnot
A1.1	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 2 (H ₂ O)	10 ml lasiputki	Kuivuneen putken pohjalla sininen jauhe, Cu(NO ₃)(OH)
A1.2	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 3 (H ₂ O)	10 ml lasiputki	Liuoksen pohjalla sininen sakka, Cu-L5-kompleksi
A1.3	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 4 (H ₂ O)	10 ml lasiputki	Kuivunut musta jauhe
A1.4	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 7 (H ₂ O)	10 ml lasiputki	Ratkaistu kiderakenne, ks. kappale 13.2.7
A1.5	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 9 (H ₂ O)	10 ml lasiputki	Kuivunut valkea sakka
A1.6	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	10 ml lasiputki	Kuivunut musta jauhe
A2.1	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 2 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Kuivunut sininen jauhe
A2.2	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 3 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Liuoksen pohjalla sininen sakka

A2.3	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Kuivunut musta jauhe
A2.4	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 7 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Vihreä liuos, valkea sakka
A2.5	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 9 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Kirkas liuos, valkea sakka
A2.6	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 11 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Punainen liuos, musta sakka
A3.1	1,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 2 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Kuivunut sininen jauhe
A3.2	1,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 3 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Sininen kostea sakka muuten kuivuneessa putkessa
A3.3	1,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Kuivunut musta jauhe
A3.4	1,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 7 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Kuivunut vihreä jauhe

A3.5	1,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 9 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Kuivunut kellertävä jauhe
A3.6	1,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 11 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,1 M NaOH	10 ml lasiputki	Ratkaistu kiderakenne, ks. kappale 13.2.8
B1.1	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Kimax	
B1.2	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Kimax	
B1.3	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Kimax	
B1.4	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	Kimax	
B1.5	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	Kimax	Runsaasti kirkkaita neulasmaisia kiteitä
B1.6	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Kimax	
B2.1	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 1 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax	
B2.2	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 2 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax	

B2.3	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 3 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax	
B2.4	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 7 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax	Paljon L5-“keihäitä”
B2.5	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 9 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax	
B2.6	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax	
B3.1	1,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 1 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax	
B3.2	1,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 2 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax	
B3.3	1,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 3 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax	
B3.4	1,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 7 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax	

B3.5	1,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 9 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax	
B3.6	1,5 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax	
C1.1	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Kimax Al-folio	+ Kuivunut
C1.2	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Kimax Al-folio	+ Kuivunut
C1.3	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Kimax Al-folio	+ Kuivunut
C1.4	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	Kimax Al-folio	+ Kuivunut
C1.5	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 7 (H ₂ O)	Kimax Al-folio	+ Kuivunut, kiteitä
C1.6	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	Kimax Al-folio	+ Kuivunut
C1.7	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Kimax Al-folio	+ Kuivunut, täynnä erivärisiä pieniä yksittäiskiteitä
C2.1	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 1 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+ Kuivunut

C2.2	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 2 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut
C2.3	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 3 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut, ratkaistu kiderakenne, ks. kappale 13.2.9
C2.4	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 4 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut
C2.5	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 7 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Isoja kidelevyjä
C2.6	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 9 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut
C2.7	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O) + 0,2 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut, täynnä erivärisiä pieniä yksittäiskiteitä
C3.1	1,5 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 1 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut
C3.2	1,5 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 2 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	

C3.3	1,5 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 3 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut, näytti samalta kuin C2.3
C3.4	1,5 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 4 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut
C3.5	1,5 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 7 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut, kiteitä
C3.6	1,5 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 9 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kiteitä
C3.7	1,5 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O) + 0,1 ml 0,1 M NaOH	Kimax Al-folio	+	Kuivunut, kiteitä
D1	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki		
D2	1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki		
D3	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki		Sameampi kuin muut D-sarjassa, täynnä jauhemaisia kiteitä
D4	1,5 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 0,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki		

D5	0,5 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 1,5 ml 0,02 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki	
E1	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Teflonputki	
E2	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Teflonputki	Viuhkamaisia säikeitä, liian ohuita mitattavaksi
E3	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	Teflonputki	Pelkkää hienoa jauhetta pohjalla
E4	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	Teflonputki	karheita suippoja "palkkeja", Uudelleenkiteytynyt L3
E5	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	Teflonputki	Runsaasti levymäisiä säikeitä
E6	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	Teflonputki	Ohuita sotkuisia levyjä
E7	2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki	Keltaisia ruusukkeita, ei kunnan kiteitä
E8	2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Teflonputki	Ohuita viuhkamaisia levyjä
F1.1	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Kimax	
F1.2	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Kimax	

F1.3	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Kimax	
F1.4	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	Kimax	
F1.5	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	Kimax	
F1.6	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	Kimax	
F1.7	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Kimax	
F2.1	3 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Kimax	
F2.2	3 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Kimax	
F2.3	3 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Kimax	Cu ₃ - L1 -klusteri
F2.4	3 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	Kimax	
F2.5	3 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	Kimax	
F2.6	3 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	Kimax	

F2.7	3 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Kimax	
F3.1	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 3 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 1 (H ₂ O)	Kimax	
F3.2	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 3 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Kimax	
F3.3	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 3 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Kimax	
F3.4	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 3 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	Kimax	
F3.5	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 3 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	Kimax	
F3.6	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 3 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	Kimax	
F3.7	1 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 3 ml 0,02 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Kimax	
G1	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Teflonputki	
G2	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 3 (H ₂ O)	Teflonputki	
G3	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 4 (H ₂ O)	Teflonputki	

G4	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 5 (H ₂ O)	Teflonputki	
G5	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 9 (H ₂ O)	Teflonputki	
G6	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 10 (H ₂ O)	Teflonputki	
G7	2 ml 0,02 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki	
G8	2 ml 0,02 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,02 M 2 (H ₂ O)	Teflonputki	
H1.1	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Tummanpunaisia "karvapalloja", jotka katosivat viikon aikana ennen kuin ehdittiin määrittää
H1.2	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 2 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	CuO-kiteitä
H1.3	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 3 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	CuO-kiteitä
H1.4	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Musta sakka, CuO-kiteitä
H1.5	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 5 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Kuivunut

H1.6	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 6 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Kuivunut
H1.7	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 7 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Kuivunut
H1.8	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 9 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Kuivunut
H1.9	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 10 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Kuivunut
H1.10	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 11 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	
H2.1	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	
H2.2	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 2 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Kuivunut, CuO-kiteitä
H2.3	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 3 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	

H2.4	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Kuivunut, musta jauhe
H2.5	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 5 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	
H2.6	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 6 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	
H2.7	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 7 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Kuivunut
H2.8	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 9 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	
H2.9	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 10 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	Kuivunut
H2.10	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 11 (H ₂ O) + 1 ml EtOH	Kimax	
I1	2,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1,3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,9 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) + 2 ml EtOH (+ 1 ml diox.)	Teflonputki	Turkooseja teräviä kideviuhkoja lämmityksen jälkeisen dioksaanilisäyksen jälkeen

I2	2,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1,3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,9 ml 0,1 M 2 (H ₂ O) + 2 ml EtOH (+ 1 ml diox.)	Teflonputki	
I3	2,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1,3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,9 ml 0,1 M 3 (H ₂ O) + 2 ml EtOH (+ 1 ml diox.)	Teflonputki	
I4	2,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1,3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,9 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) + 2 ml EtOH (+ 1 ml diox.)	Teflonputki	Musta sakka
I5	2,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1,3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,9 ml 0,1 M 7 (H ₂ O) + 2 ml EtOH (+ 1 ml diox.)	Teflonputki	
I6	2,5 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1,3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,9 ml 0,1 M 10 (H ₂ O) + 2 ml EtOH (+ 1 ml diox.)	Teflonputki	
I7	1,3 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,5 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,9 ml 0,1 M 2 (H ₂ O) + 2 ml EtOH (+ 1 ml diox.)	Teflonputki	
I8	1,3 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,5 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 1,9 ml 0,1 M 3 (H ₂ O) + 2 ml EtOH (+ 1 ml diox.)	Teflonputki	

J1	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) (+ 1,5 ml diox.)	Teflonputki	Vaaleansinisiä kideviuhkoja lämmityksen jälkeisen dioksaanilisäyksen jälkeen
J2	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) (+ 1,5 ml diox.)	Teflonputki	Turkooseja kiteitä lämmityksen jälkeisen dioksaanilisäyksen jälkeen
J3	3 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O) (+ 1,5 ml diox.)	Teflonputki	Vaaleansininen kiderypäs lämmityksen jälkeisen dioksaanilisäyksen jälkeen
J4	2 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) (+ 2 ml diox.)	Teflonputki	Musta sakka
J5	1 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 3 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) (+ 2 ml diox.)	Teflonputki	
J6	3 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 1 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 4 (H ₂ O) (+ 2 ml diox.)	Teflonputki	Musta sakka
K1	2 ml 0,1 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	Teflonputki	
K2	2 ml 0,1 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 2 (H ₂ O)	Teflonputki	
K3	2 ml 0,1 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 3 (H ₂ O)	Teflonputki	

K4	2 ml 0,1 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 4 (H ₂ O)	Teflonputki	
K5	2 ml 0,1 M L3* (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br₃ (H ₂ O) + 4 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	Teflonputki	
L1	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 2 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 3 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Teflonputki	Tumman punainen sakka, myös mustaa "roskaa"
L2	2 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 3 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Teflonputki	Tumman punainen sakka, myös mustaa "roskaa"
L3	2 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 2 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Teflonputki	Kirkas liuos, pohjalla ja reunoilla punainen sakka
L4	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 1 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 4 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Teflonputki	
L5	1 ml 0,1 M L1 (MeOH) + 3 ml 0,1 M L5 (MeOH) + 2 ml 0,1 M 11 (MeOH)	Teflonputki	Kuivunut, ruskea sakka
M1	4 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,4 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	Teflonputki	
M2	4 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,4 ml 0,1 M 2 (H ₂ O)	Teflonputki	Pieniä mustia palloja
M3	4 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,4 ml 0,1 M 3 (H ₂ O)	Teflonputki	Pieniä mustia kolmioita ja neliöitä
M4	4 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,4 ml 0,1 M 4 (H ₂ O)	Teflonputki	Musta sakka
M5	4 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,4 ml 0,1 M 5 (H ₂ O)	Teflonputki	
M6	4 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,4 ml 0,1 M 9 (H ₂ O)	Teflonputki	

M7	4 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,4 ml 0,1 M 10 (H ₂ O)	Teflonputki	
M8	4 ml 0,1 M L1 (H ₂ O) + 2,4 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki	
N1	4 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	Teflonputki	
N2	4 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 3 (H ₂ O)	Teflonputki	
N3	4 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 7 (H ₂ O)	Teflonputki	
N4	4 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 10 (H ₂ O)	Teflonputki	
N5	4 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki	
O1	2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br3 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 1 (H ₂ O)	Teflonputki	
O2	2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br3 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 2 (H ₂ O)	Teflonputki	
O3	2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br3 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 3 (H ₂ O)	Teflonputki	Vihreässä liuoksessa keltaisia kolmion muotoisia kiteitä
O4	2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br3 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 6 (H ₂ O)	Teflonputki	
O5	2 ml 0,1 M L2 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M L4-Br3 (H ₂ O) + 2 ml 0,1 M 11 (H ₂ O)	Teflonputki	

***L3**:n konsentraatio määritettiin punnitusta näytemäärästä, sillä ligandi ei liuennut veteen