



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Virumaa kolledž

**TSIRKOONIUMIL JA TRIMESIINHAPPEL PÕHINEVAD  
KOORDINATSIOONIPOLÜMEERIDE GEELID**

**Zirconium and trimesic acid based coordination polymer gels**

EDKR16/17 ÕPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Martin Jürisoo

Üliõpilaskood: 193026EDKR

Juhendaja: Allan Niidu, abiprofessor  
tenuuris

## AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"...." ..... 2023.

Autor: .....

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele

"...." ..... 2023.

Juhendaja: .....

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"...." ..... 2023.

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ nimi ja allkiri /

## **LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS**

Mina Martin Jürisoo (sünnikuupäev: 17.11.1999)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose tsirkooniumil ja trimesiinhappel põhinevad koordinaatsioonipolümeeride geelid, mille juhendaja on Allan Niidu,
  - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.



# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU .....	7
SISSEJUHATUS .....	8
1. METALL-ORGAANILISTE VÕRESTRUKTUURIDE TEOREETILINE OSA .....	9
1.1 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride olemus .....	10
1.2 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride ajalugu .....	12
1.3 Tsirkooniumil põhinevad metall-orgaanilised võrestruktuurid .....	15
1.4 Metall-orgaaniline võrestruktuur MOF-808 .....	17
1.5 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride mehhanokeemiline süntees .....	18
1.6 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride geelid .....	21
2. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	26
2.1 Kemikaalid .....	26
2.2 Kasutatud seadmed .....	27
2.3 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride analüüsimismeetodid .....	27
2.4 Tsirkoonium atsetaatklastri süntees .....	31
2.5 Mehhanokeemiline MOF-808 süntees .....	32
2.6 MOF-808 geelide süntees .....	35
2.7 MOF-808 solvotermiline süntees .....	37
3. ANALÜÜSIDE TULEMUSTE ARUTAMINE JA TÕLGENDAMINE .....	39
3.1 Röntgenpulberdifraktsiooni analüüsi tulemused .....	39
3.2 Infrapunaspetskoopia analüüsi tulemused .....	40
3.3 Elementanalüüsi tulemused .....	41
3.4 Termogravimeetrilise analüüsi tulemused .....	42
3.5 Füüsiorsptsiooni analüüsi tulemused .....	43
3.6 Skaneeriva elektronmikroskoobi tulemused .....	46
KOKKUVÕTE .....	47
SUMMARY .....	48
KASUTATUD KIRJANDUS .....	49
LISAD .....	54

## **EESSÕNA**

Lõputöö teema „Tsirkooniumil ja trimesiinhappel põhinevad koordinatsioonipolümeeride geelid“ sõnastati juhendaja Allan Niidu algatusel.

Diplomitöö autor koostas ja viis teadustöö läbi TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskuse rakendusliku keemia töörühma laboratooriumis.

Diplomitöö eksperimentaalosa ja andmete töötlemine toimus professor ja teadusjuhi Allan Niidu juhendamisel.

Autor soovib avaldada tänu diplomitöö juhendajale Allan Niidule, keemiatehnoloogia programmijuhile Antonina Zgurole, rakendusliku keemia töörühma laborijuhatajale Moonika Ferschelile, keemiatehnoloogia tudengile Andreas Kaaverile, Põlevkivi Kompetentsikeskuse laboratooriumi juhatajale Olga Pihlile ning Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instuudi töötajale Maria Volokhovale osutatud abi eest.

Võtmesõnad: metall-orgaaniline võrestruktuur, MOF, geel, koordinatsioonipolümeer, MOF-808, röntgendifraktsioon, skaneeriv elektronmikroskoopia, diplomitöö

## LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

Å – angstrom (pikkuse ühik meetermõõdustikus, mis on võrdne  $10^{-10}$  m)

BET – Brunauer, Emmett ja Teller

BTC – benseen-1,3,5-trikarboksülaat

DCM – diklorometaan

DMF – dimetüülformamiid

EDS - energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

FTIR – Fourier' teisendusega infrapunaspetspektroskoopia (ingl k *Fourier-transform infrared spectroscopy*)

MOF – metall-orgaaniline võrestruktuur (ingl k *metal-organic framework*)

MP-AES – mikrolaineplasma-aatomemissioonspektromeetria

PDF – paaride jaotamise funktsioon (ingl k *pair distribution function*)

PXRD – röntgenpulberdifraktsioon (ingl k *powder X-ray diffraction*)

SBU – sekundaarne ehitusüksus (ingl k *secondary building unit*)

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia

TEM – transmissiooni elektronmikroskoopia

TFA – trifluoroäädikhape

TGA – termogravimeetriline analüüs

## SISSEJUHATUS

Keemiatööstuse arengut pidurdavad probleemid nagu kallite gaasipuhastus süsteemide rajamine ja korrashoid ning odavate, kuid samas tõhusate, katalüsaatorite nappus. Metall-orgaanilised võrestruktuurid (MOF-id) võivad omada lahendusi nendele takistustele. Need poorsed ja suure eripinnaga materjalid on tõestanud võimekust ladustada ja separeerida gaase, kaotamata oma püsivust. MOF-e on võimalik toota lugematul hulgal struktuuridega, varieerides kõigest metalliallikat ja orgaanilistest ühenditest koosnevaid linkereid. Seega on need väga tuunitavad, võimaldades keemiainseneridel disainida spetsiifiliste omadustega katalüsaatoreid vastava protsessi jaoks.

Siamaani on toodetud parima poorsuse ja eripinnaga MOF-e solvotermilisel meetodil, mis põhineb suurte koguste kalli ja elusorganismidele ohtlikku lahusti dimetüülformamiidi kasutamisel. Mehhanokeemiline lähenemisviis on tõotanud edu MOF-ide sünteesil, olles märkimisväärne lahustite vähese kulu või üldsegi lahustivaba sünteesiviisi poolest.

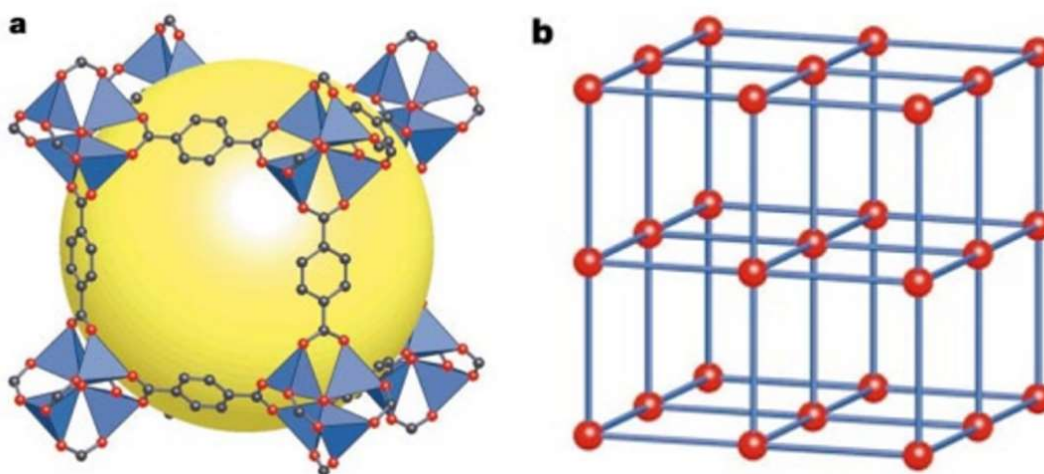
Diplomitöö eesmärk kujunes välja algsest MOF-808 mehhanokeemilise sünteesiviisi uurimistööst. Juhuslikult avastatud koordinatsioonipolümeeride geelid pälvisid piisavalt tähelepanu, et kindlaks määrata nende tekkimise tingimused ja uurida nende karakteriseerimise võimalusi.

Töös räägitakse põhjalikult metall-orgaaniliste võrestruktuuride olemusest, omadustest ja ajaloost ning põhjendatakse mehhanokeemilise sünteesiviisi uurimise tarvilikkust. Esikohale on toodud MOF-808, mida siamaani ei ole suudetud sünteesida mehhanokeemiliselt. Uuritakse MOF-808-le sarnaste karakteristikatega koordinatsioonipolümeeride geelide monoliite erinevate analüüsimeetoditega nagu röntgenpulberdifraktsioon, Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopia, termogravimeetriline analüüs, elementanalüüs ja füsisorptsiooni analüüs. Geelide analüüsitulemusi võrreldakse solvotermiliselt sünteesitud MOF-808 karakteristikatega. Enamus analüüsitulemusi on välja toodud lisades.



# 1. METALL-ORGAANILISTE VÕRESTRUKTUURIDE TEOREETILINE OSA

Metall-orgaanilised võrestruktuurid (ingl k *metal-organic framework*, MOF) on porsete materjalide klass, mis koosnevad metalliioonidest või klastritest, mis on koordineeritud orgaaniliste ligandidega, moodustades püsiva poorsusega kristalse raamistikuga struktuuri [1: 276]. Joonise 1.1 kujutisel a) on näha võrestruktuuri MOF-5 ühikraku ning kujutisel b) selle poolt kujunevat kuubiku kujulise struktuuri lihtsustatud palli- ja pulgamudelit, kus punased pallid tähistavad metallklastreid ning pulgad orgaanilisi ligande [2: 707].

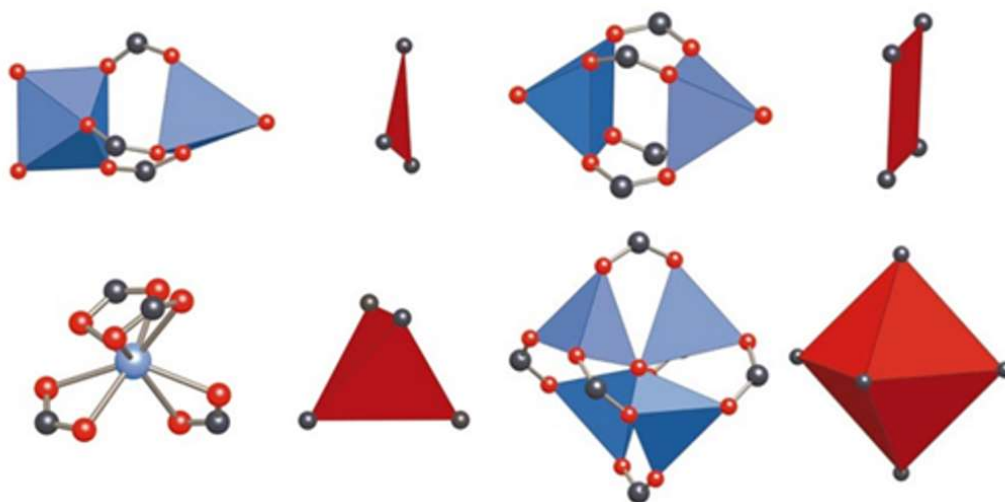


Joonis 1.1 MOF-5 ühikrakk ning struktuuri palli- ja pulkmudel [2: 707]

MOF-id moodustuvad retikulaarse sünteesi teel [3: 1230444-1]. Retikulaarset sünteesi võib kirjeldada kui läbimõeldult kavandatud jäikade molekulaarsete ehitusplokkide kokkupanemise protsessi etteantud järjestatud struktuurideks (võrkudeks), mida hoiab koos tugev side [2: 705]. Metall-orgaaniliste võrestruktuuride loomisel on võimalik ratsionaalselt kaasata lai valik struktureid, magnetilisi, elektrilisi, optilisi ja katalüütilisi omadusi, kombineerides metallide ulatuslikku valikut ja ligandide lõputuid disainivõimalusi [1: 276]. Kuigi varasemalt tuntud aktiivsõe ja tseoliitide puhul on juba teada materjalide suure eripinna võimekusest, on MOF-ide tühimahu puudumine see, mis annab neile kaalupõhiselt kõige suurema poorsuse ja maailmarekordilise eripinna [4: 1285]. Seega on MOF-idel lai valik kasutusvõimalusi, sealhulgas gaaside ladustamine, puhastamine, separeerimine [4: 1287-1289]. Samuti heterogeenne katalüüs, fluoroessents-tuvastamine, biosensortechnoloogias, ravimikandmine jt [5: 10221-10223].

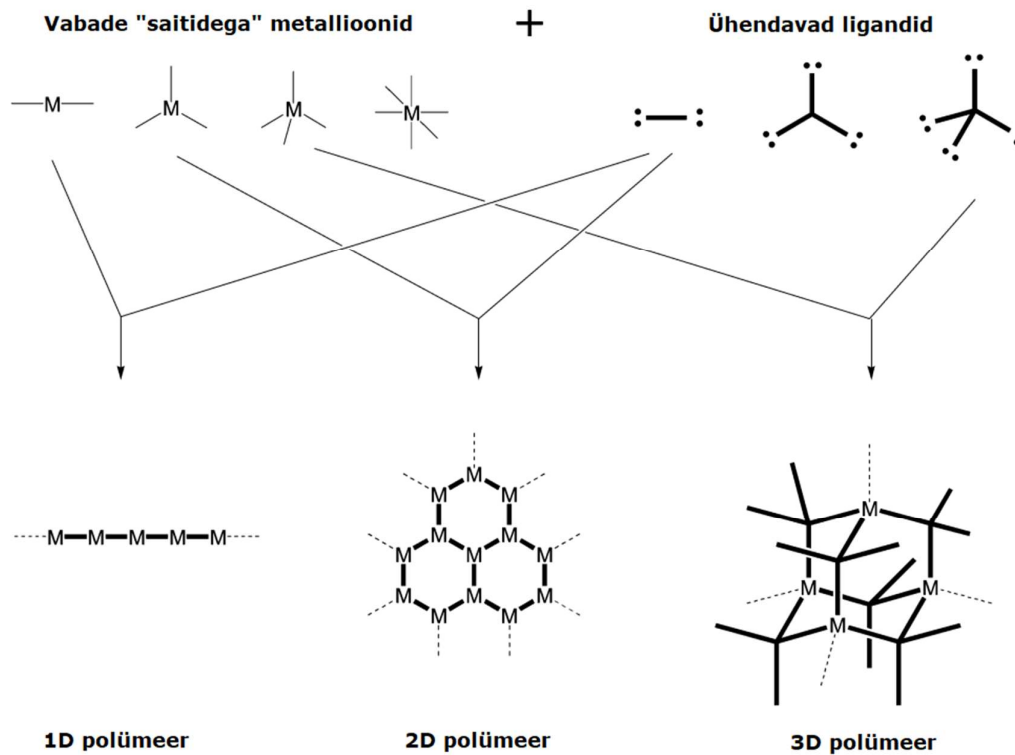
## 1.1 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride olemus

Teoorial põhinevatel lihtsatest metalliioonidest ja orgaanilistest sidemetest on MOF-ide loomine keeruline ülesanne, sest metalliioonid ei anna piisavalt suunateavet. Suhteline suunatuse puudumine põhjustab sageli paindlikkust metalliiooni ümber, võimalike struktuuride paljusust, üldist kontrolli puudumist ja seega ebastabiilsust. [2: 707] Sellepärast kasutatakse enamjaolt MOF-ide sünteesis metalli sisaldavaid üksuseid, mida nimetatakse sekundaarseteks ehitusüksusteks (ingl k *secondary building unit*, SBU) [3: 1230444-1]. SBU-des on metalliioonid ühendatud rohkem kui ühe teise metalli iooniga mittemetalliliste sidemete kaudu (nt M-O-M ja M-O-C-O-M; vastavalt okso ja karboksülaadi sidemed), moodustades 3-dimensionaalsed perioodilised võrgustikud [6: 13]. Joonisel 1.2 on näha erinevate MOF-ide sekundaarseid ehitusüksuseid, kus hapniku ja süsiniku aatomid on vastavalt ära märgitud punaste ja mustade pallikestega, siniste hulktahukatega on ära märgitud metalliioonide poolt hõlmatud ala ning karboksülaatide süsinikuaatomite poolt defineeritud hulktahukad on ära märgitud punaselt [2: 708].



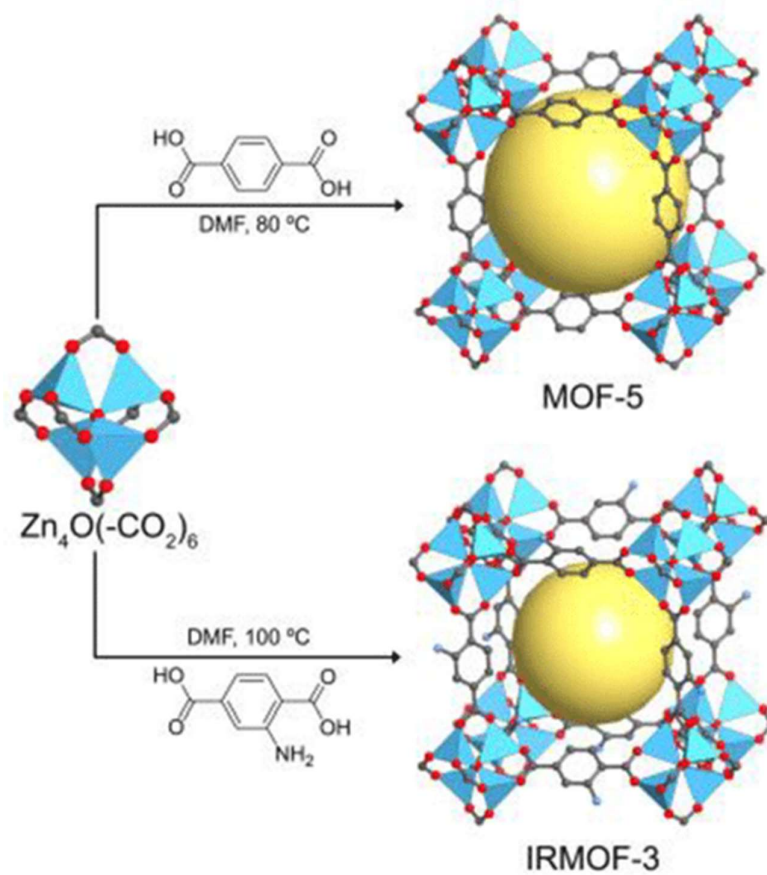
Joonis 1.2 Erinevate MOF-ide sekundaarsed ehitusüksused [3: 708]

Võrestruktuuride geomeetria määrab koordinatsiooninumber, metalliioonide koordinatsioonigeomeetria ja funktsionaalrühmade olemus. MOF-i struktuurides on täheldatud mitmesuguseid SBU geomeetriaid erineva pikenduspunktide arvuga, näiteks oktaedrit (kuus punkti), trigonaalprisma (kuus punkti), ruudukujulist labaratast (neli punkti) ja kolmnurka (kolm punkti). Põhimõtteliselt reageerib orgaaniline ligand (ditoopsed, tritoopilised, tetratoopilised või multitoopilised linkerid) metalliiooniga, millel on rohkem kui üks vaba sait (vt Joonis 1.3). MOF-i lõplikku raamistiku topoloogiat reguleerivad nii SBU pistikud kui ka linkerid. [8: 5]



Joonis 1.3 Koordinatsiooni polümeeride moodustumise printsiibid [1: 277]

Metalli sisaldavaid üksuseid ja orgaanilisi linkereid on võimalik varieerida, mille tulemuseks saadakse mitmesugused MOF-id, mis on kohandatud erinevate rakenduste jaoks. Metallitsentrite ja orgaaniliste ligandide läbimõeldud valiku ning nende sünteesitingimusi reguleerides on võimalik häälestada pooride suurust ja kontrollida ruumiliste õõnsuste paigutust. Näiteks Joonisel 1.4 on näha MOF-5 ning IRMOF-3 ühikraku struktuure, mis on sünteesitud erinevatel reaktsioonitingimustel, kasutades orgaanilisi linkereid 1,4-benseendikarboksüülhapet, 2-amino-1,4-dikarboksüülhapet ning oktaeedrilise kujuga  $[Zn_4O]^{6+}$  klastreid. Joonisel on näha ka nende võrestruktuuride ühikraku sees olevat vaba ruumi, mis on ära märgitud kollase kerana.



Joonis 1.4 MOF-5 ning IRMOF-3 ühikraku struktuurid [9: B]

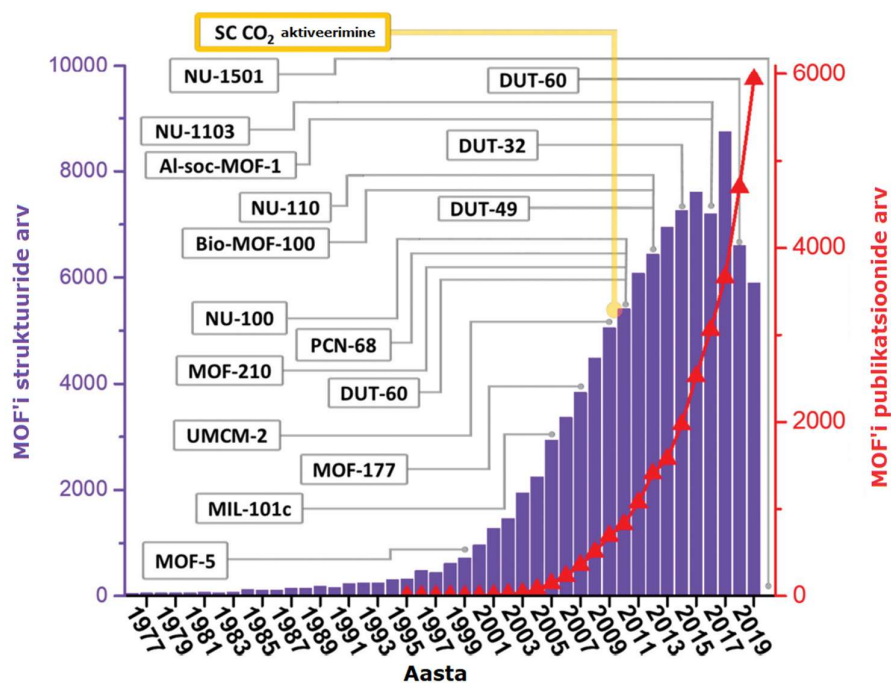
MOF-idel on kuni 2 nm pooride avad, mis mahutavad väikeseid molekule, kuid need võimaldavad harva kaasata suuri molekule (nt valke ja ensüüme). Pooride suurust on püütud suurendada mesopoori režiimi (pooride suurus 2–50 nm) ja kristallide suurust vähendada nanomeetri skaalale. Suur pooride ava soodustab pinna modifitseerimist mitme funktsiooniga, ohverdama MOF-ide poorsust. MOF-ide süntees hõlmab kindlaid reaktsioonitingimusi ja lihtsaid meetodeid, nagu solvotermiline, ionotermiline, difusioon, mikrolainemetodid, ultraheli abil ja muud. [8: 6].

## 1.2 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride ajalugu

Poorsete materjalide väljatöötamine on olnud igapäevaelus ja tööstuslikes rakendustes kasutatavate tehnoloogiate jaoks hädavajalik. Nende üks peamisi omadusi on nende madal tihedus, kuna need sisaldavad palju tühja ruumi, mille sees saab soovitud rakenduste põhjal kujundada lugematuid funktsioone. Kristallilised poorsed materjalid, millel on pikad järjestatud struktuurid, on pakkunud erilist huvi nende omaduste ja struktuuride mitmekülgse ning hõlpsa kontrolli tõttu. [10: 7406-7407]

Kuigi alates 1940. aastatest on sünteetilisi tseoliite, mis koosnevad ainult anorgaanilistest komponentidest nagu silikaadid ja aluminaadid, põhjalikult uuritud,

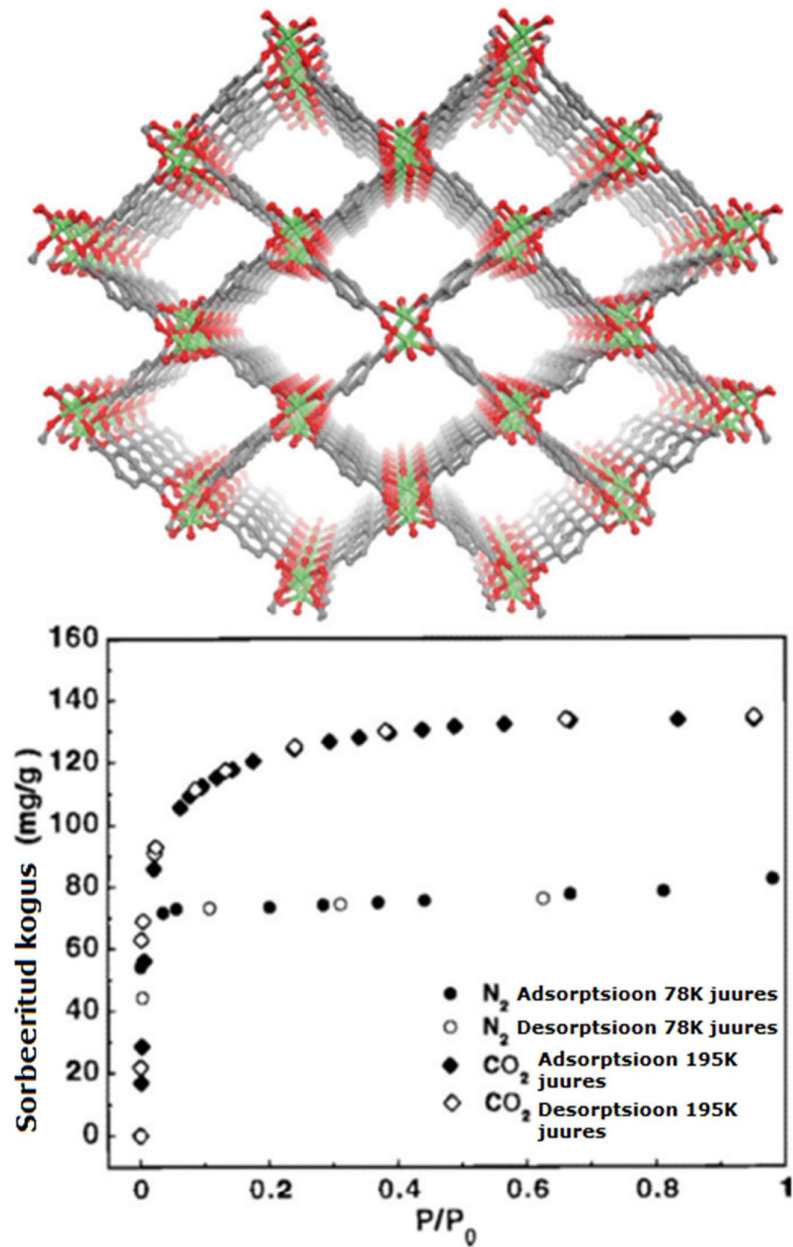
tekkisid alles 80-ndate lõpus ja 90-ndate alguses esimesed kristalsed poorsed materjalid, mille pooride suurus oli suurem kui 1 ja 2 nm. Hiljem, 1995. aastal, loodi ainulaadne klass kristalseid poorseid materjale - metall-orgaanilised võrestruktuurid, mis on sellest ajast peale silma paistnud püsiva poorsuse ja suure pindalaga tänu tugevatele sidemetele metalliioonide ja orgaaniliste ligandide vahel. Moodsad MOF-id avavad uusi võimalusi poorsete materjalide disainis ja rakendustes tänu nende häälestatavatele anorgaanilistele ja orgaanilistele ehitusüksustele. MOF-id pakuvad mitmekesiseid võimalusi anorgaaniliste ja orgaaniliste ehitusüksuste kombinatsioonide ja erineva geomeetriaga struktuuride loomiseks. Lisaks sellele võimaldab isoretikulaarne manipuleerimine MOF-ides muuta nende struktuuri ja funktsioone hõlpsasti, säilitades samal ajal nende konstruktsiooni ja topoloogiat. Nende struktuuride ja funktsioonide suurele hulgale muudatustele pääseb hõlpsasti juurde nii sünteesi käigus kui ka järel modifitseerimise abil. Retikulaarse keemia kontseptsioon ja arendamine on olnud monumentaalne MOF-ide sünteesil ja rakendamisel. Viimastel aastakümnetel on Cambridge'i struktuuriandmebaasi (CSD) „MOF-i alamhulgas“ teatatud üle 100 000 struktuuri ning MOF-iga seotud teaduspublikatsioonide arv on pidevalt kasvanud (vt Joonis 1.5). [10: 7407]



Joonis 1.5 Cambridge'i struktuuriandmebaasis teatatud MOF-ide arvud aastate lõikes [10: 7409]

Kuigi metall-orgaaniliste materjalide poorsuse primitiivne kontseptsioon loodi juba 1980. aastate lõpus ja 1990. aastate alguses, ei teatatud nende anorgaaniliste ja orgaaniliste hübriidmaterjalide esimestest eksperimentaalsetest gaasiadsorptsiooni

mõõtmistest enne 1990. aastate lõppu [10: 7407]. MOF-i gaasiadsorptsiooni isoterme toatemperatuuril kõrge rõhu all mõõdeti esimest korda aastal 1997 võrestruktuurist nimega "MOF Zn(BDC)", millega näidati ära, et need suudavad ladustada gaasi faasis olevaid külaliskemikule (vt Joonis 1.6) [11: 1726].



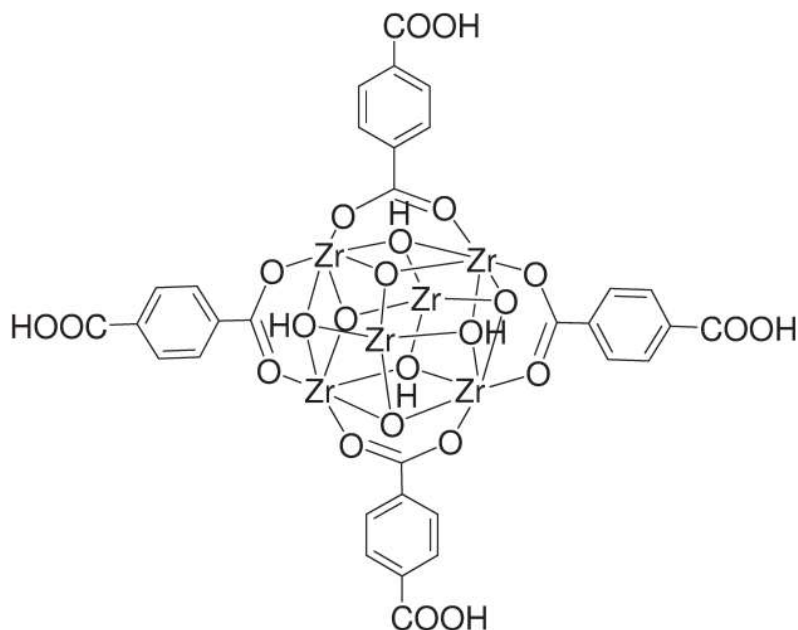
Joonis 1.6 MOF Zn(BDC) kristall struktuur ning adsorptsiooni/desorptsiooni isoterimid [10: 7410]

Aastal 1998 teatati esimesest MOF-ist, millel oli püsiva poorse struktuuri olemasolu, lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni isothermid abil 77 kelvini (K) juures ja madala rõhu tingimustes, tuletades esimesed MOF-i näilise pindala ja pooride ruumala

väärtused. Seda protseduuri on varem kasutatud teiste poorsete materjalide nagu zeoliitide, poorse räni ja poorse süsiniku püsiva poorse struktuuri uurimisel. Võrreldes varasemate töödega, kus täheldati ainult külalismolekulide vahetust/eemaldamist, mis toetavad MOF-ide poorst, märkisid need desolvateeritud MOF-ide gaasiadsorptsiooni mõõtmised versteposti poorsete MOF-ide väljatöötamisel ning andsid aluse püsiva poorse saavutamisele MOF-ides. Alates sellest ajast on MOF-ide, kui suure pindalaga materjalide, tuntus kasvanud. Omar Mwanne Yaghi poolt kehtestatud retikulaarse keemia põhimõtted on suunanud MOF-ide kavandamist ja arendamist. [10: 7408]

### **1.3 Tsirkooniumil põhinevad metall-orgaanilised võrestruktuurid**

Parema stabiilsusega MOF-ide ehitamiseks on tehtud palju jõupingutusi. Nende hulgas on tõhusaks osutunud järel töötlus või postsünteesilised modifikatsioonid. Näiteks näitas MOF-5 suuremat stabiilsust niiskuse suhtes pärast termilist modifitseerimist ja amorfse süsiniku katte moodustumist MOF-i osakeste pinnale. Kuigi MOF-ide stabiilsus paraneb järel tootluse tulemusel, kaasneb sellega sageli mikropooride pindala või funktsionaalsuse vähenemine ning enamik järel töötamise eksperimentaalseid etappe või füüsilisi tehnikaid on tööjõu- ja ressursikulukad. Seetõttu on paljud uuringud keskendunud MOF-ide struktuuri ja koostise otsesele parandamisele, et saavutada stabiilsuse suurenemine. UiO-66 avastamine, mille struktuuris on 12-koordineeritud  $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(CO_2)_{12}$  klastrid (vt Joonis 1.7), oli oluline verstepost selle eesmärgi saavutamisel. Selle MOF-i struktuur on erakordselt stabiilne, eriti hüdrotermiliste tingimuste all. Sellest ajast alates on uurimistöökeskendunud MOF-idele, mis põhinevad Zr(IV) ioonidel (Zr-MOF) ja peamiselt Zr(IV) karboksülaatidest koosnevate struktuuride avastamisele. On teatatud uutest struktuuritüüpidest, mille struktuure ja omadusi on võimalik muuta erinevate strateegiatega abil. Samuti uuritakse erinevaid funktsioone ja rakendusi, mida need MOF-id võivad pakkuda. Tsirkoonium on laialt levinud looduses ning esineb kõigis bioloogilistes süsteemides. Zr-i arvukus ja madal toksilisus soodustavad Zr-MOF-ide arendamist ja kasutamist. [12: 2327-2329]



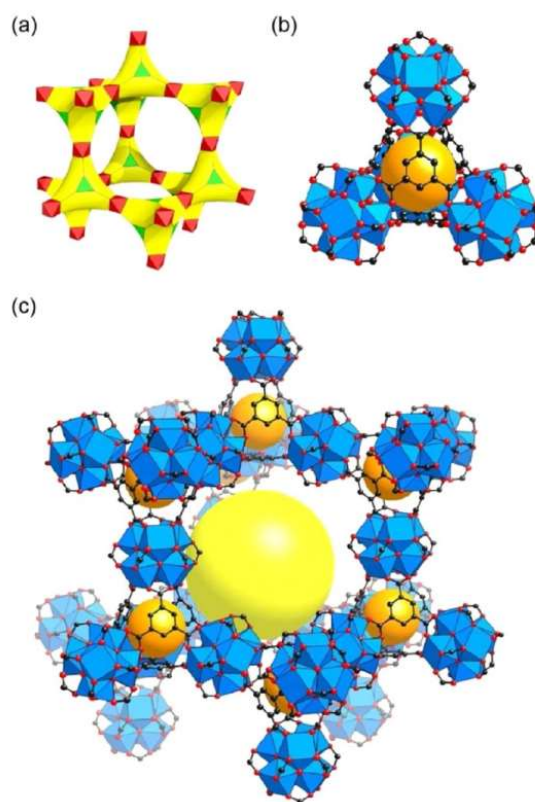
Joonis 1.7 UiO-66-BDC keemiline struktuur [13: 3]

On välja pakutud, et MOF-ide stabiilsust mõjutavad mitmed tegurid, nagu ligandide pKa, oksüdatsiooniaste, redutseerimispotentsiaal ja metalliioonide ioonraadius, samuti metalli-ligandi koordinatsiooni geomeetria, pooride pinna hüdrofoobsus ja teised. MOF-ide hüdrotermiline stabiilsus sõltub suurel määral metalli-ligandi sideme tugevusest, mille määravad nii metalliiooni kui ka ligandi omadused. MOF-ide sidumistugevuse võrdlemine erinevate metallide ja ligandide vahel on keeruline, kuna metalli-ligandi sideme tugevus sõltub mitmest tegurist. Siiski on teada, et MOF-ides mõjutavad metalli-ligandi sidemete interaktsioone oksüdatsiooniaste, ioonraadius või metalliioonide laengutihedus. Zr-MOF-ide põhiliseks omaduseks on kõrge Zr(IV) oksüdatsiooniaste võrreldes M(I), M(II) ja M(III)-põhiste MOF-idega (M tähistab metallelemente). Selle tulemusena on enamik Zr-MOF-e orgaanilistes lahustites ja vees stabiilsed ning isegi happelise vesilahuse suhtes talutavad. Suure poorsuse ja struktuurse stabiilsuse tõttu on tehtud märkimisväärseid jõupingutusi Zr-MOF-ide mitmekülgsete potentsiaalsete rakenduste, sealhulgas katalüüsi, molekulide adsorptsiooni ja eraldamise, ravimi kandmise, fluorestsentsstuvastamise, elektrokeemia, poorse kandja jne. MOF-i perekonna raames on see materjalide klass tänu oma struktuuri stabiilsusele ja unikaalsetele omadustele domineeriv. Lisaks on edukalt välja töötatud rohelised ja majanduslikult jätkusuutlikud meetodid mõne Zr-MOF-i korduvkvaliteediga sünteesimiseks, mis on skaleeritav. Suurepärase stabiilsusega Zr-MOF-ide massilise tootmise võimalikkus avab nende piiramatud ärirakenduste võimalused. [12: 2328-2329, 2361]



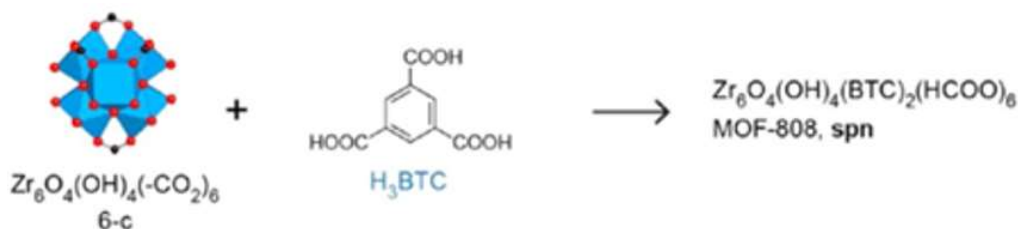
## 1.4 Metall-orgaaniline võrestruktuur MOF-808

MOF-808 on oktaedrilise kristallstruktuuriga tsirkooniumil põhinev metall-orgaaniline võrestruktuur, milles  $Zr_6$  klastrid on ühendatud tritoope benseen-1,3,5-trikarboksüülhappe (trimesiinhappe) molekulidest moodustunud orgaaniliste ligandidega. Selle anorgaanilised SBU-d on ühendatud kuue benseen-1,3,5-trikarboksülaadi (BTC) linkeriga ning iga linker on koordineeritud kolme SBU-ga. Lisaks on SBU enda koordineerimine lõpule viidud kuue formaatligandiga, mis vastutavad laengutasakaalu eest. Need formaat-anioonid on seotud Zr aatomitega ja on kaootiliselt nii monodentaatsete kui ka bidentaatsete ligandidena. [14: 4373] Dentaatsus viitab aatomite arvule, mis on ühes ligandis seotud koordinatsiooni kompleksi keskse aatomiga [15]. Ligandide ja SBU-de omavahelise ühendumise järgi märgitakse MOF-808 kui 6,3-ühendatud 3-dimensionaalne võrestruktuur, millel on spn topoloogia (vt Joonis 1.8 kujutis (a)). MOF-808 sisaldab tetraeedrilisi puure, mille läbimõõt on 4,8 Å ning mis koosnevad anorgaanilistest SBU-dest tippudes ja BTC ligandidest tetraeedri esikülgedel (vt Joonis 1.8 kujutis (b)). Tetraeedrilised puurid jagavad tippe nii, et MOF-808 üldist ühenduvust saab võrrelda teemantvõrguga. MOF-808 loob suure adamantaanpuuri, mille pooride läbimõõt on 18,4 Å (vt Joonis 1.8 kujutis (c)). [14: 4373-4374]



Joonis 1.8 MOF-808 spn topoloogia, ühikrakk ning moodustuv adamantaanpuur [14: 4374]

MOF-808-st teatati esimest korda Omar M. Yaghi jt poolt teadusartiklis "Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials", mis keskendus erinevate metall-orgaaniliste võrestruktuuride vee adsorptsiooni võimekuse mõõtmisele. MOF-808 sünteesiti solvotermiliselt, lahustades linker trimesiinhape ning tsirkooniumi allikas tsirkoonium(IV)oksükloriid oktahüdraat dimetüülformamiidis (DMF) (vt Joonis 1.9). Peale nädalat aega lahuse kuumutamist, saadi oktaeedrilised värvitud kristallid. Need pesti DMF-is, et eemaldada sealt reageerimata reagentid. Seejärel pesti kristallid läbi atsetooniga, teostades lahusti vahetuse. Kristallid aktiveeriti superkriitilise süsihappegaasiga (CO<sub>2</sub>). [14: 4372]



Joonis 1.9 Zr<sub>6</sub> klastri, trimesiini happe ning MOF-808 keemilised valemid [14: 4370]

Aktiveeritud MOF-808 kristallidele teostati Brunauer, Emmett ja Telleri (BET) ning Langmuir pindalade, pooride mahu, kristallide tiheduse ning pooride diameetri analüüsid, mida on näha Lisas 1 [14: 4373]. Kristalli tiheduse ning pooride diameetri arvutustes kasutatud väärtused a ja b on võetud vastavalt töös kasutatud erinevate difraktomeetrite kristallstruktuuri andmetest ning arvutatud kristallograafilise tööriistaga Platon [14: 4373]. Samuti mõõdeti töös MOF-808 kristallide röntgenpulberdifraktsiooni (ingl k *powder X-ray diffraction*, PXRD) spektrit 2-teeta nurga alt [14: S33]. L1.1 ära märgitud punane graafik näitab sünteesitud MOF-808 kristallide PXRD spektrit ning must graafik tema simuleeritud spektrit, mille andmed saadi üksiku kristalli röntgendifraktsiooni analüüsis [14: S33]. MOF-808 teostati termogravimeetiline analüüs, kus analüüti kuumutati 5 °C ühe minuti jooksul õhu voolus, mille graafikut on näha L1.2 [14: S44]. L1.3 on välja toodud MOF-808 N<sub>2</sub> ning Ar sorptsiooni isoterimid vastavalt 77 K ja 87 K juures [14: S49].

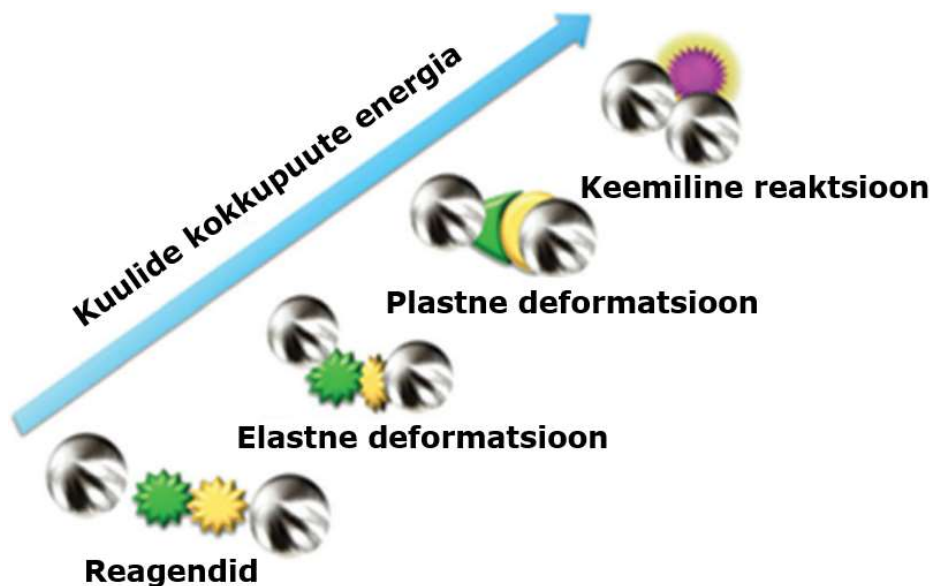
## 1.5 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride mehhanokeemiline süntees

Põhiline MOF-ide sünteesi meetod on solvotermiline, mis tähendab, et metalli soolad või klastrid ja orgaanilised linkerid lahustatakse lahustis ning seejärel kuumutatakse suletud reaktsioonianumas. Selle tulemusel hakkab toimuma MOF-ide kristalliseerumine. Tavaliselt kasutatakse lahustitena dimetüülformamiidi, dietüülformamiidi (DEF), metanooli, etanooli ja atsetonitrili. Sünteesitemperatuur ei

ületa tavaliselt 220°C ning kristalliseerumisaeg võib varieeruda mitmest tunnist kuni mitmekümne päevani. [16: 3] Tavalised MOF-i sünteesimeetodid võivad olla ajakulukad ja energiamahukad ning viia lahustijääkide kogunemiseni [17: 1457]. On teatatud uutest MOF-ide sünteesimeetoditest, mis hõlmavad elektrokeemilist sünteesi, mikrolaineahjusünteesi, mehhanokeemilist sünteesi, mikrofluidsünteesi meetodit ja teisi [16: 3]. MOF-ide mehhanokeemiline süntees võistleb tavapäraste lahustipõhiste lähenemisviisidega, mis hõlmavad tavaliselt kuumutamist, kallite ja ohtlike reaktiivide lisamist ning mitmeastmelist töötlemist. Mehhanokeemiliste tingimuste kasutamine võib olla lihtne ja korduv ning võib ületada need eelmainitud puudused. [17: 1458] Mehhanokeemia on tõhus ja keskkonnasõbralik alternatiiv, kuna süntees toimub lahustivabas keskkonnas või vähese hulga lahusti juuresolekul [18: 109]. Samuti on mehhanokeemiline lähenemine lihtsasti skaleeritav - laboritingimustes välja kujunenud MOF-i reaktsiooni parameetreid on lihtne rakendada suuremahuliseks tootmiseks [18: 123].

Mehhanokeemilise reaktsiooni käivitamiseks ja stimuleerimiseks kasutatakse mehaanilist energiat, nagu nihkedeformatsiooni, pressimist või jahvatamist (vt Joonis 1.10), mis võimaldab tahke faasi reaktsioone ilma lisatud soojusenergiata. Tüüpiline mehhanokeemiline reaktsioon toimub kuuljahvatamise protsessil, mille käigus reagendid purustatakse kahe kuuli või kuuli ja anuma seina vahel. Selle käigus kogunevad need liigset potentsiaalset energiat, mis põhjustab sidemete katkemist, defekte ning teisi muutusi nende pinnal. See protsess ei vähenda ainult osakeste suurust, vaid suurendab ka nende reaktsioonivõimet, moodustades aktiivseid saite. Kuuljahvatamise käigus toimub reaktsioon kõigest faaside vahelisel piiril, seega on oluline tagada värsked ja aktiivsed pinnad osakeste kokkupuuteks ja reageerimiseks. Kuuljahvatamise protsessi optimeerimisele esitavate kriteeriumite alla kuuluvad:

- 1) kasutatavate reagentide kogus;
- 2) jahvatusnõu suurus ja materjal;
- 3) kuulide kogus, läbimõõt ja tihedus;
- 4) pöörlemise kiirus;
- 5) jahvatamise aeg. [17: 1457]



Joonis 1.10 Illustratsioon kahe reagenti vahelisest mehhanokeemilisest reaktsioonist [17: 1457]

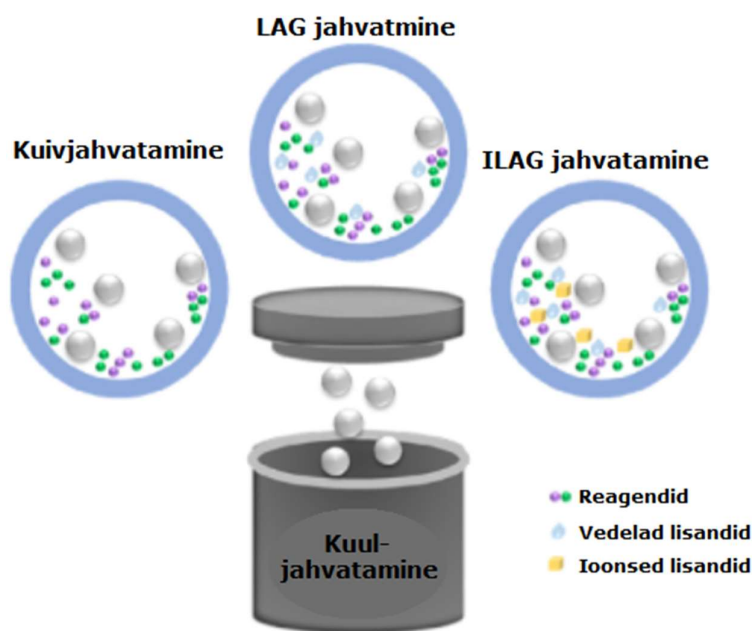
Tänapäeval on kaubanduslikult saadaval lai valik anumaid ja seadmeid mehhanokeemiliste reaktsioonide läbiviimiseks, näiteks elektrooniline uhmer planetaarveski, šeikerveski, trummelveski ja ekstruuder (vt Joonis 1.11). Elektrooniliselt juhitud uhmid ja veskid tagavad: reagentide ühtlase killustumise, usaldusväärse ja täpse jahvatusprotsessi ning reprodutseeritavad, saastevabad sünteesitingimused. Olenevalt kasutatavast reaktorist võib proovida sattuda mõningaid lisandeid, mis on pärit mehhanokeemiliste reaktorite anumast või kuulikestest. [17: 1458]



Joonis 1.11 Elektrooniline uhmer ning planetaarveski ja šeikerveski koos varustusega [17: 1458]

Tavaline mehhanokeemiline süntees hõlmab tahkete lähteainete segu jahvatamist kuulveskis lahustivabades tingimustes. See meetod võimaldab kasutada tavalistes MOF-ide sünteesides kasutatavates lahustites lahustumatuid metalli soolaid või klastreid. Tähelestatud on, et hüdraatunud reagentide, mis eraldavad

mehhanokeemilistes reaktsioonides vett, kasutamine võimaldab MOF-i sünteesi paremini teostada. Lahusti lisamine suurendab metalliioonide ja orgaaniliste linkerite mobiilsust ning parandab keemiliste reaktsioonide toimumist, sealhulgas koordinatsioonisidemete teket. Sellepärast on mõnede MOF-ide mehhanokeemilisel sünteesimisel võetud kasutusele vedeliku abiga jahvatamise (ingl k *liquid-assisted grinding*, LAG) meetod, kus väike kogus lahusteid lisatakse sünteesiprotsessi parandamiseks. Võrreldes kuivade reagentide jahvatamisega, suurendab LAG nii reaktsioonikiirust kui ka saadud produktide kristallilisust. LAG meetod võimaldas laiendada mehhanokeemiliselt sünteesitud materjalide valikut, kuna lahustivabades tingimustes oli mõningate reaktsioonide algatamine ja stimuleerimine keeruline. Joonisel 1.12 on välja toodud illustratiivne pilt erinevatest jahvatusviisidest.



Joonis 1.12 Visand kuivjahvatamisest, LAG ning ILAG meetoditest [18: 111]

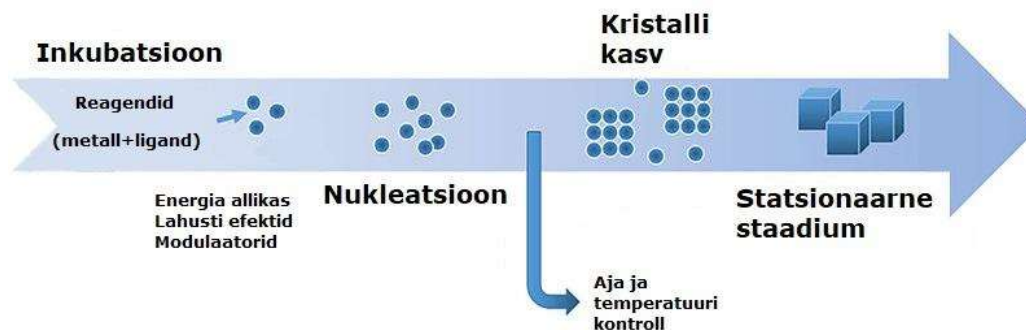
Teine lähenemisviis on ioonide ja vedelikega abistatud jahvatamine (ingl k *ion- and liquid-assisted grinding*, ILAG), mis on teatud tüüpi LAG meetod, kus lisatakse nii vedelikku kui ka soola. Need lisandid soodustavad tahkete reagentide lahustumist, moodustades homogeense reaktsioonisegu, mis suurendavad reagentide reaktsioonivõimet ja parandab seeläbi jahvatusprotsessi efektiivsust. [18: 111]

## 1.6 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride geelid

MOF-e enamikul juhtudel sünteesitakse polüdisperssete mikrokristalliliste pulbritena, mille tulemusena võivad nende kasutusala olla piiratud. Pulbrivormis MOF-idega kaasnevad halvad käsitsemisomadused, vähene massiülekanne ja mehaaniline ebastabiilsus. Selleks, et vältida nimetatud probleeme, otsitakse meetodit MOF-ide

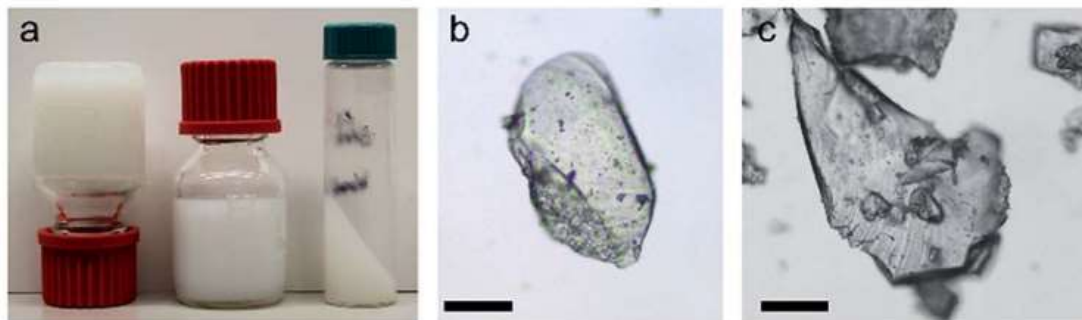
valmistamiseks meso- ja/või makroskoopiliselt struktureeritud objektidena, eelistatavalt hierarhilise pooride arhitektuuriga. Puistearhitektuuride loomiseks on proovitud erinevaid meetodeid, nagu sideainete kasutamine, mehaaniline kokkusurumine või MOF-ide segamine polümeersete substraatidega. Sellised segamaatriksmembraanid võivad pakkuda paremat töödeldavust ja mehaanilist stabiilsust võrreldes puhtalt kristalsete pulbritega. Kuid selliste meetodite kasutamise puhul on võimalik blokeerida MOF-i poore, mis vähendab külalismolekulide ligipääsetavust mikropooridele. Seetõttu on vajalik leida meetodid MOF-ide vormimiseks ilma teise komponendi kasutamisetä ning puhta suuremahulise MOF-materjali tootmiseks. Tähelepanu pälvinud on sool-geel meetoditest pärit MOF-monoliitide moodustumine tänu nende võimele struktureerida samas materjalis erinevaid poorisuuruse režiime ning suurendada gaasi mahutavust. Siiski on nende materjalide arhitektuuride moodustumise mehhanism endiselt ebaselge. On täheldatud, et MOF-i geeljas olek on diskreetsetest kristalsetest nanoosakestest koosnev kolloidne võrgustik, mis agregeerub nõrkade mittekovalentsete interaktsioonide kaudu kogu vedelikus. MOF-i geeli olek kuulub koordinaatsioonipolümeergeelide alamhulka, mis tähendab, et see on teatud tüüpi metall-orgaaniline geel (MOG), mis koosneb ainult kristalsetest MOF-i diskreetsetest nanoosakestest. Väiksemad osakeste suurused soodustavad MOF-geelide moodustumist, seega on MOF-geelide tekkimine seotud MOF-ide kristalliseerumise taga olevate teguritega. Seetõttu on oluline mõista kristalliseerumisprotsessi ja selle mõju MOF-geeli moodustumisele, et optimeerida MOF-geeli sünteesi protsessi. [19: 310-311]

MOF-ide iseseisvad kokkupanekuprotsessid on mõistetavad klassikalise kristallisatsiooniteooria kaudu, milles kristalliseerumine toimub kahes etapis: nukleatsiooni kohtade moodustumine ja kristallide kasv (vt Joonis 1.13). Tavaliselt toimub klassikaline kristalliseerumine üleküllastunud lahuses, kus üleküllastuse saavutamisel algab nukleatsiooni kohtade moodustumine. Seejärel hakkab toimuma seal kristallide kasv. Tavaliselt konkureerivad need protsessid omavahel, vähendades samal ajal reaktiivide kontsentratsiooni lahuses. Kui kontsentratsioon on piisavalt vähenenud, lõppevad mõlemad protsessid. Praktikas määrab kristalliidi suuruse ja dispersiooni delikaatne tasakaal nukleatsiooni moodustumise ja kristallide kasvu kiirus. Kui nukleatsiooni moodustumise kiirus on suhteliselt kiire võrreldes kristallide kasvuga, siis moodustuvad väikesed ja monodisperssed kristallid. [19: 312]



Joonis 1.13 MOF-i kristallisatsiooni peamised etapid [20: 3]

MOF-geelide moodustumine põhineb kolloidkeemial, alustades kitsa suurusjaotusega kristalsete MOF-nanoosakeste loomisest. Seejärel võivad nõrgad mittekovalentsed interaktsioonid nanokristallide vahel konkureerida jätkuva kristallide kasvuga, mis maksimeerib geelistumise potentsiaali ja tekitab kolloidse võrgustruktuuri. Mitmeid teadusartikleid tsirkooniumi põhiste MOF-i geelidest on hiljuti avaldatud. Nendes artiklitest kasutatakse sageli katseklaasi ümberpööramise testi, see seisneb katseklaasi ümberpööramises ja voolamise puuduse geeli oleku tuvastamiseks (vt Joonis 1.14). PXRD on kasulik MOF-geelide iseloomustamisel, kuid selle tulemusi tuleks tõlgendada ettevaatlikult ja neid tuleks kasutada koos teiste analüüsimeetoditega. PXRD võib anda informatsiooni kristalsete nanoosakeste hajususe kohta, kuid see ei pruugi olla piisavalt täpne, et eristada amorfsetest materjalidest pärinevat laia hajusust. Selleks võivad olla kasulikud teised meetodid nagu transmissiooni elektronmikroskoopia (TEM), röntgen aatomipaari jaotuse funktsiooni (ingl k *X-ray atomic pair distribution function*, PDF) ja laiendatud röntgenkiirguse neeldumise peenstruktuuri (ingl k *extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) analüüsid. [19: 313]

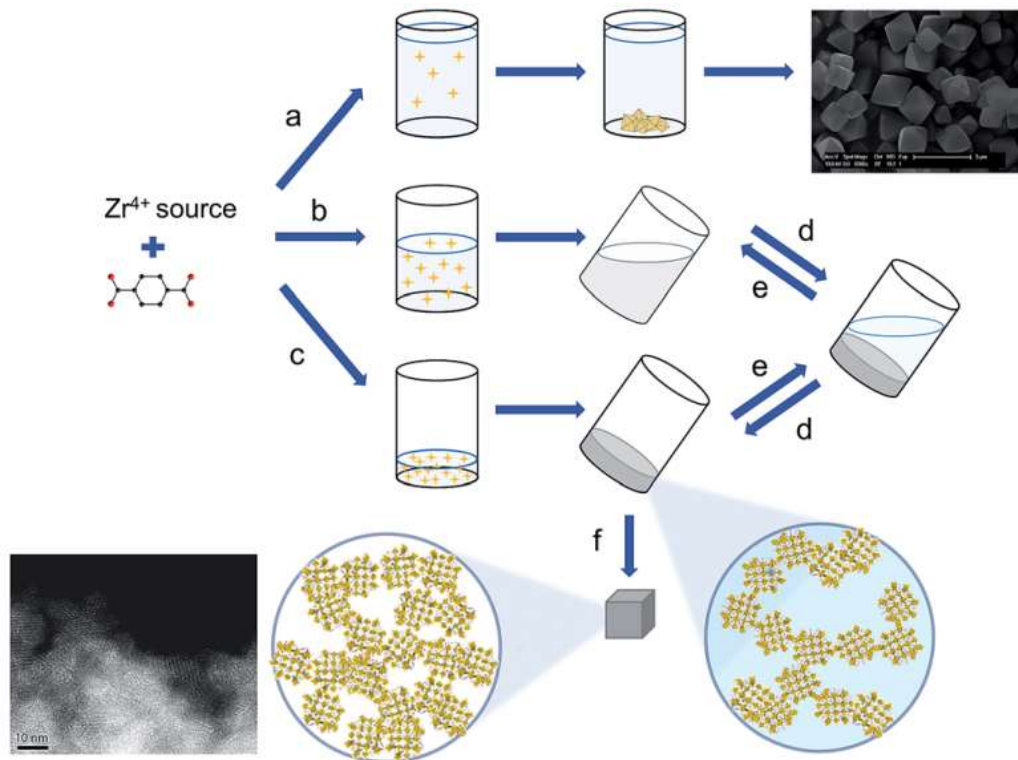


Joonis 1.14 UiO-66 geelid ning monoliidid [21: 3942]

MOF-geeli moodustumine koosneb kahest erinevast etapist: suure hulga eraldiseisvate MOF-nanoosakeste nukleatsioon ja nende osakeste kolloidse võrgustiku moodustumine geelistumise teel. Mõlemad protsessid vajavad täpset reguleerimist, eriti viimane, mis tavaliselt konkureerib termodünaamiliselt soodsamate sademe tekkimise

protsessidega. Seetõttu on oluline leida sobivad tingimused, kus domineerivad nii algne tuumastumine kui ka sellele järgnev geelistumine. Teadusartiklites on täheldatud MOF-geelide tekkimisel erilist rolli vee olemasolul ning reagentide kontsentratsioonil. Kui kasutatakse tsirkooniumi allikana  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , siis tekib reagenti kontsentratsiooni suurendamisel geelide tekkimise eelistus. Produktid kujunevad algselt madala kontsentratsiooniga mikrokristallilistest pulbritest "voolavateks" geelideks ja hiljem "mittevoovavateks" läbipaistmatuteks geelideks. Kui lähtelahus on lahjendatud, siis tekib ainult piiratud arv nukleatsiooni kohti ning sadestuvad suured MOF-osakesed. Kui kasutatakse tsirkooniumi allikana  $ZrCl_4$ , siis ei piisa ainult reagenti kontsentratsiooni suurendamisest geelistumise esilekutsumiseks, vaid vajalik on ka vee olemasolu. Erinevalt  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ -st, kus lähteaine veesisaldus on piisav esialgsete  $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$  klastrite moodustumiseks, tuleb  $ZrCl_4$  puhul eeldada suuremat nukleatsiooni moodustumise kalduvust ja väiksemaid MOF-nanoosakesi vee järkjärgulise lisamisega alglahusesse. [19: 313-314] Joonisel 1.15 näitab teekond (a) MOF-i sünteesi reagentide vähesel kontsentratsioonil ja vähese vee juuresolekul, mille käigus moodustuvad mikrokristallilised osakesed. Teekondade (b) ja (c) juhul on reagentide ning vee kontsentratsioon suurem, millega kaasneb  $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$  klastrite moodustumine ning kollaste tähekestega märgitud MOF-i nanokristallide moodustumine. See geelitaoliste viskoossete kolloidsete suspensioonideni, milles edasine kristallide kasv on takistatud. Teekonna (b) puhul on moodustunud "voolav" MOF-i geel, mis on põhjustatud keskmise kontsentratsiooniga nanoosakeste poolt. Teekonnal (c) põhjustavad kõrged nanoosakeste kontsentratsioonid nõrgalt agregeerunud osakeste võrgustiku tõttu viskoelastseid "mittevoovavaid" geele, mis hõlmavad suurt osa lahustist. Nanoosakeste kontsentratsiooni häälestamine muudab süsteemi nende kahe oleku vahel (e ja d). Lahusti eemaldamisel mittevoovavatest geelidest saadakse monoliitseid mesopoorseid kserogeele või aerogeele, mis koosnevad tihedalt pakitud nanoosakestest (f). [20: 3946]





Joonis 1.15 Ülevaade MOF-geeli tekkimisest [21: 3946]

Mõnede MOF-ide puhul täheldati kõrgemal temperatuuril geelistumist, kuigi metalli ja ligandi lähtesegu jäi toatemperatuuril stabiilseks. MOF-ide geelistumise ja kristalliseerumise tasakaal on seega mitmetahuline ja seda mõjutavad mitmed konkureerivad tegurid. Praegu saadakse üksikasjalik arusaam ainult üksikjuhtumipõhiselt. [19: 313-314]

MOF-idest monoliitsete struktuuride valmistamine on kasulik mitmel põhjusel: see lihtsustab käsitlemist tänu suuremale struktuuri jäikusele, see vähendab massiülekanne takistust tänu vähematele pinnatõketele ning see suurendab adsorptsioonivõimet ja mahulist BET-pinda tänu suuremale mahule. Sellest tulenevad arusaamad on suurendanud monoliitsete MOF-ide valmistamise ja kasutamise seotud uuringute arvu, mille eesmärk on luua kujult mikropoorseid materjale tugevate makrostruktuuridena, mis säilitavad oma sisemise mikroskaala poorse tekstuuri ning keemilised ja füüsikalised omadused. Lahusti eemaldamine MOF-geelist annab monoliitse MOF-i oleku, milles inertse materjali puudumine muudab aktiivse komponendi laadimise küsimused aegunaks ja väldib pooride blokeerimise probleemi. Selline lähenemine pakub eeliseid võrreldes tihendamise valmistatud monoliitidega, kuna geeli olekus töötlemine võimaldab paremat kontrolli toote morfoloogia üle ja välistab struktuuri kokkuvarisemise riski. [19: 314-316]

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Selle töö algne eesmärk oli uurida MOF-808 mehhanokeemilist sünteesi, olles senimaani sellisel viisil teostamata. Uurimise käigus aga avastati juhuslikult autorile ning juhendajale tundmatu metall-orgaaniliste võrestruktuuride olek – geeljas olek. Ennekuulmatu MOF-i vorm pälvis seega erilist tähelepanu. Fookus MOF-808 mehhanokeemilise sünteesi uurimisest seega kaldus üle geelide sünteesitingimuste ja omaduste uurimisele. Olles kulutanud tunde ja palju ressursse mehhanokeemilise sünteesi uurimisele, on siiski esimese teema eksperimentaalne osa töös välja toodud ning arutatud. Põhirõhk selles töös on suunatud MOF-808 põhinevate geelide sünteesitingimuste uurimisele ja omaduste analüüsimisele. Uurimistöö koosneb järgmistest etappidest:

- 1) teoreetilise tausta uurimine;
- 2) MOF-808 mehhanokeemilise sünteesi katseseeriad;
- 3) katseseeriade tulemuste analüüs;
- 4) MOF-808 geelide sünteesitingimuste uurimine;
- 5) geelide analüüsimine, kasutades erinevaid meetodeid;
- 6) analüüsitulemuste töötlemine ja analüüs.

Eksperimentaalne osa on läbi viidud TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi kompetentsikeskuse rakendusliku keemia töөрühma laboratuurimites. Termogravimeetrisel analüüsil (TGA), Fourier' teisendusega infrapunaspetskoopia (FTIR) analüüsid, füüsiorptsiooni ja mikrolaineplasma-aatomemissioonspektromeetria (MP-AES) ehk elementanalüüsid on teostatud Põlevkivi kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboratuurimites. Röntgenpulberdifraktomeetria (PXRD) analüüsid on tehtud Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis (KBFI) ning skaneeriva elektronmikroskoobi uuringud TalTechis.

### 2.1 Kemikaalid

MOF-808 linkerina kasutati benseen-1,3,5-trikarboksüülhapet (puhtusega 95 %).  $Zr_{12}$  atsetaatklaster sünteesiti Zr(IV)propoksiidist (70 wt. % 1-propanoolis) ja jää-äädikhapest (puhtusega  $\geq 99,8$  %). Solvotermilisel sünteesil, MOF-i ja geelide pesemisel ning mehhanokeemilise sünteesi lisanditena kasutatud solvendite alla kuuluvad: metanool (puhtusega  $\geq 99,9$  %), etanool (puhtusega 96,4 %), trifluoroäädikhape (TFA) (puhtusega  $\geq 99$  %), dimetüülformamiid (puhtusega  $\geq 99,9$  %), diklorometaan (DCM) (puhtusega  $\geq 99,8$  %), sipelghape (puhtusega 98,3 %), vesinikkloriidhape (puhtusega  $\geq 37$  %), atsetoon (puhtusega  $\geq 99,5$  %), destilleeritud vesi.

## 2.2 Kasutatud seadmed

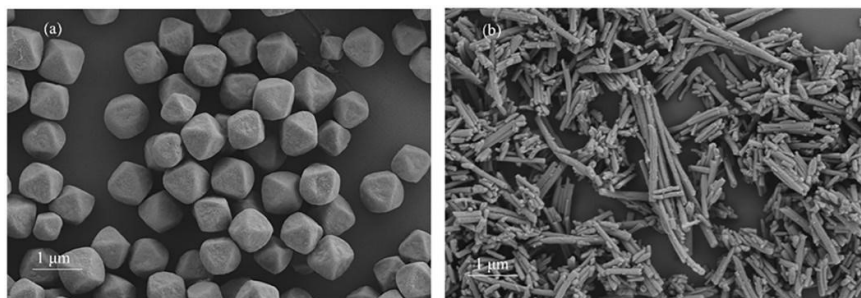
Solvotermilise MOF-808 sünteesi ja aktiveerimise jaoks kasutati kaalu, ultrahelivanni, elektripliiti koos õlivanni ja magnetseguriga, tsentrifuugi ja vaakumpumpa. Mehhanokeemiliste katsete ning MOF-geelide jaoks kasutati kuulveskit, rootoraurutit ja automaatpipetti. MOF-808 ja geelide analüüsimiseks kasutas autor TGA masinat, FTIR masinat ja sorptomeetrit. Analüüsid nagu PXRD, SEM ja elementanalüüsid teostati teiste isikute poolt. Järgneb töös kasutatud seadmete nimekiri ja täpsustused.

- Analüütiline kaal – Mettler Toledo XSE204
- Automaatpipett – Transferpette S
- Elektripliit – IKA RCT digital
- Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoop – Thermo Scientific Nicolet iS50
- Kuulveski – Fritsch Pulverisette 6
- Mikrolaine proovi ettevalmistaja – Milestone Ethos One
- Mikrolaineplasma-aatomemissioonspektromeeter – Agilent Technologies 4200 MP-AES
- Röntgenpulberdifraktomeeter – Malvern Panalytical X'Pert<sup>3</sup>
- Rootorauruti – Buchi Heating Bath B-100
- Skaneeriv elektronmikroskoop – Zeiss Ultra 55
- Sorptomeeter – Quantachrome Instruments Autosorb IQ
- Termogravimeetiline analüsaator – Mettler Toledo TGA 1 STAR<sup>e</sup> System
- Tsentrifuug – Eppendorf Centrifuge 5810 R
- Ultrahelivann – Bandelin Sonorex
- Vaakumpump – Buchi V-300

## 2.3 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride analüüsimismeetodid

MOF-ide iseloomustamisel on **skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)** üks enim kasutatavaid meetodeid. Selle meetodi aluseks on elektronkiire kasutamine, mille energia on umbes 5 keV ja mis skaneerib tahke proovi pinda. Fokuseeritud elektronkiir põrkub proovi pinnalt, tekitades sekundaarseid elektrone, mis kogutakse detektori abil ja kasutatakse näidiskujutise loomiseks. SEM vajab laadimisefektide vältimiseks elektrit juhtivaid proove ja seega tuleks mittejuhtivat proovid enne analüüsimist katta juhtiva

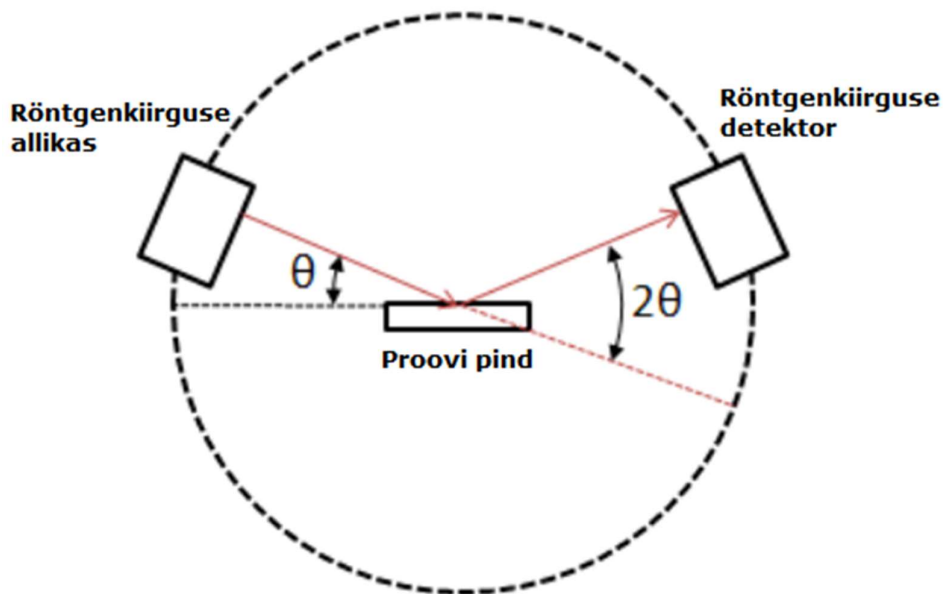
materjaliga. [20: 4361] SEM piltide abil on võimalik tuvastada MOF-i kristallide kuju, suurust, deformatsioone ning jaotust [20: 4364]. Joonisel 2.1 on näha metall-organiliste võrestruktuuride MOF-808 ning PCN-222 kristallide SEM pilte mõõtkavas 1 mikromeeter ( $\mu\text{m}$ ). Piltidel on näha nende MOF-idele omapärast oktaeedrilist ning pulgakujulist kristallstruktuuri [22: 3]. SEM-iga paralleelselt sageli teostatakse **energidispersiivset röntgenspektroskoopiat** (ingl k *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS). EDS võimaldab analüüsida proovi elementide koostist. EDS toimimise põhimõtteks on röntgenikiirguse võime eemaldada aatomist elektronid, mis ei asu väliskestast. Seda põhimõtet tuntakse Moseley seadusena, mis näitas otsest seost vabaneva valguse sageduse ja aatomi aatomnumbri vahel. Nende elektronide eemaldamisel jääb auk, mille saab täita kõrgema energiaga elektron, vabastades selle käigus energiat. Selle protsessi käigus vabanev energia on igale perioodilisustabelis esinevale elemendile ainulaadne, mistõttu saab proovi pommitamisel röntgenikiirgusega tuvastada, millised elemendid on olemas ja millisel määral nad esinevad. EDS töötab kolme põhikomponendi abil: kiirgur, kollektor ja analüsaator. Nende kolme osa kombinatsioon võimaldab analüüsida, kui palju röntgenkiiri vabaneb ning milline on nende energia (võrreldes algsete kiirte emissioonienergiaga). EDS andmed esitatakse graafikuna, kus x-teljel on KeV ja y-teljel on piigi intensiivsus. X-telje piigiasukohad teisendatakse arvutiprogrammi abil energiamuutusi kujutavateks aatomiteks. [41]



Joonis 2.1 MOF-808 ning PCN-222 SEM pildid [22: 3]

Kristalse materjali difraktsioonimustrit saab mõõta **pulberröntgendifraktsiooni** abil. Kui röntgenikiirgus paistab kristallile, siis difrakteerub see struktuurile iseloomuliku mustriaga. PXRD korral saadakse difraktsioonimuster materjali pulbrist, mitte üksikust kristallist. Kui röntgenikiirgus tabab kristalli pinda, hajub osa sellest aatomite poolt. Ülejäänud röntgenikiirgus läbib järgmist aatomikihti, kus taas osa kiirgusest hajub ja osa läbib seda. See protsess põhjustab üldise difraktsioonimustri, mis sarnaneb sellele, kuidas võre hajutab valguskiirt. Röntgenikiirguse difraktsiooni saamiseks peab proov olema kristalne ja aatomikihtide vahemaa peab olema ligikaudu sama nagu kiirguse lainepikkus. Kui kahe erineva kihi poolt hajutatud kiired on faasis, tekivad konstruktiivsed interferentsid ja difraktsioonimuster näitab piiki, kuid kui need on

faasist väljas, ilmnevad hävitavad interferentsid ja piiki ei ilmu. Pulberröntgendifraktsiooni seadmed sisaldavad röntgenkiirguse allikat, milleks on tavaliselt röntgentorud, proovistaadiumit, detektorit ja nurga  $\theta$  muutmise võimalust. Röntgenkiirgus suunatakse proovi alla nurga  $\theta$  all, samal ajal kui vastas asuv detektor mõõdab saadud röntgenkiirguse intensiivsust  $2\theta$  kaugusel allika teest (vt Joonis 2.2). Langemisnurga suurus suureneb ajas, samal ajal kui detektor jääb alati  $2\theta$  kaugusele allika teest kõrgemale. [23] PXRD analüüs on MOF-i põhjalikuks iseloomustamiseks oluline info, millega saab kindlaks teha materjali kristallilisuse ja faasipuhituse [24: 29].

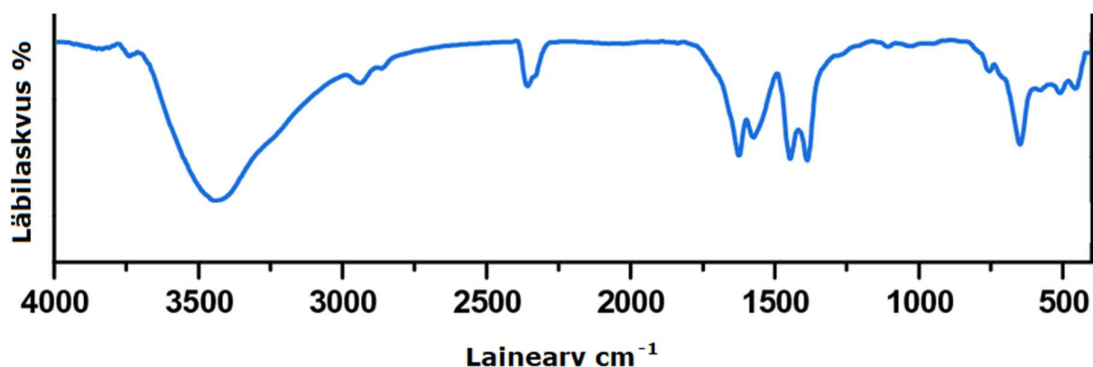


Joonis 2.2 PXRD tööpõhimõtte illustratsioon [23]

**Termogravimeetrilise** analüüsi protsessis mõõdetakse pidevalt proovi massi kuumutamise ajal inertgaasi keskkonnas. Paljud tahked ained läbivad reaktsioone, mis toodavad gaasilisi kõrvalsaadusi. TGA seadmega eemaldatakse need gaasilised kõrvalsaadused ning registreeritakse proovi järelejäänud massi muutused. Tavaliselt kujutatakse termogravimeetrilise analüüsi andmeid graafikutena, kus kuvatakse proovi massi funktsioon temperatuurist. Sageli kantakse massimuutuse tuletit temperatuurist samale graafikule, et hõlbustada mitme lagunemisreaktsiooni eristamist, mis toimuvad üksteise läheduses. Massikõikumised võivad üldiselt vastata keemilistele reaktsioonidele, kuid on ka erandeid. Näiteks kuivatamist võib vaadelda kui kiiret esialgset massi vähenemist kuumutamise alguses, mis ei ole seotud ühegi keemilise reaktsiooniga. Sõltuvalt materjalist võib proovitükk aurustuda või sublimeeruda. Samuti võib esineda mitme astmeline lagunemine, mida kuvatakse astmelise mustrina. [25] TGA on kasulik meetod MOF-ide termilise stabiilsuse, aktiveerimistingimuste ja poorsuse määramiseks, samuti MOF-ide koostise kvantifitseerimiseks. MOF-ide defekte

tõendati esimest korda TGA abil, uurides nende termilise lagunemise profiile, et määrata linkeri puudulikkust. [26: 4285]

**Fourier' teisendusega infrapunaspetskoopia** (ingl k *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) on meetod, mida kasutatakse molekulide struktuuri ja keemiliste sidemete uurimiseks, kasutades infrapuna kiirguse neeldumisspektri analüüsi. FTIR spektroskoopia tööpõhimõte põhineb interferomeetrial, kus infrapuna kiirgus jagatakse kaheks teega, millest üks neist läbib proovi ja teine on referents. Seejärel liidetakse need kaks signaali taas kokku, mis loob interferogrammi. Infrapuna kiirgusega kokkupuutel neelavad proovimolekulid selektiivselt kindla lainepikkusega kiirgust, mis põhjustab proovimolekulide dipoolmomendi muutumise. Seejärel kandub proovimolekulide vibratsioonienergia tasemed põhiolekust ergastatud olekusse. Interferogrammi Fourier'i transformeerimise teel saab luua neeldumisspektreid, mis kujutavad molekulide poolt neelatud infrapuna kiirguse intensiivsuse sõltuvust lainepikkusest. Neeldumispikiide intensiivsus on seotud dipoolmomendi muutumise ja energiatasemete ülemineku võimalusega. FTIR spektrid on tavaliselt esitatud graafikutena, kus neeldumine on vertikaalteljel ja lainepikkus horisontaalteljel (vt Joonis 2.3). Infrapuna piirkonna ulatus on  $12800 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$  ja selle saab jagada lähinfrapuna piirkonnaks ( $12800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), keskmiseks infrapuna piirkonnaks ( $4000 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) ja kaugeks infrapuna piirkonnaks ( $1000 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ ). Tavaliselt kasutatav infrapuna- absorptsioonspektroskoopia piirkond on  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , kuna enamiku orgaaniliste ühendite ja anorgaaniliste ionide neeldumiskiirgus asub selles piirkonnas. [27]



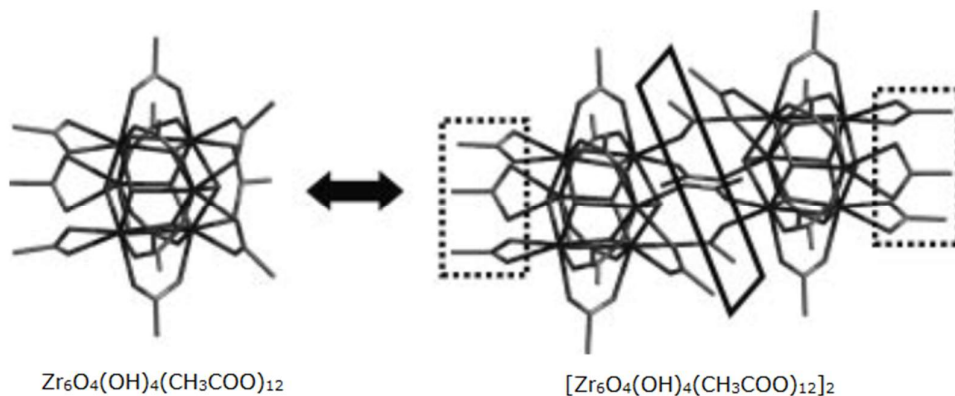
Joonis 2.3 MOF-808 FTIR spektrum [28: 89]

**Füüsiorptsiooni** isotermide kogumine on saanud rutiinne meetod MOF-materjalide iseloomustamiseks. Füüsiorptsiooni isotermide tõlgendamine annab teavet pindala, pooride mahu ja pooride suuruse jaotuse kohta. Põhinedes mitmekihilisel adsorptsioonimudelil, kasutatakse poorsete MOF-ide pindala hindamiseks tavaliselt Brunauer-Emmett-Telleri (BET) meetodit. Siiski soovib IUPAC rakendada BET-

meetodit mikropooride olemasolul väga ettevaatlikult, mis enamjaolt MOF-ide puhul esinevad. Selleks soovitatakse laialdaselt kasutada terminit "nähtav BET pindala" või "hinnanguline BET pindala". Üldiselt koguvad teadlased adsorptsiooni isoterme, kasutades MOF-ide poorsuse uurimiseks standardsete keemistemperatuuride juures sondimolekule nagu lämmastik ( $N_2$ ) ja argoon (Ar). Näiteks lämmastiku adsorptsiooni isoterme kogutakse temperatuuril 77 K, samas kui argooni isoterme kogutakse temperatuuril 87 K. Enamik uurimiserühmi kasutab  $N_2$  adsorptsiooni katseid, et uurida MOF-ide poorsust, kuna see on odav. Kuigi IUPAC soovib polaarsete pindadega poorsete materjalide analüüsimisel vältida  $CO_2$  kasutamist tema veelgi tugevama kvadrupoolmomendi tõttu võrreldes  $N_2$ -ga, kasutatakse väikese poorsuurusega MOF-ide poorsusele ligipääsemiseks mõnikord  $CO_2$  adsorptsiooni, kui  $N_2$  ja Ar molekul on raske pooriruumi difundeeruda. Tavaliselt esitatakse adsorptsiooniandmed kujul "adsorbeeritud gaasi kogus" ja "suhteline rõhk" ja seda nimetatakse füsisorptsiooni isotermiks. IUPAC on liigitanud füsisorptsiooni isotermid kuueks klassikaliseks tüübiks (st I tüübist VI tüübini). Enamik jäikade MOF-ide füsisorptsiooni isoterme põhinevad I tüübil (mikropooridel) või IV tüübil (mesopooridel). [10: 7409-7410]

## 2.4 Tsirkoonium atsetaatklastri süntees

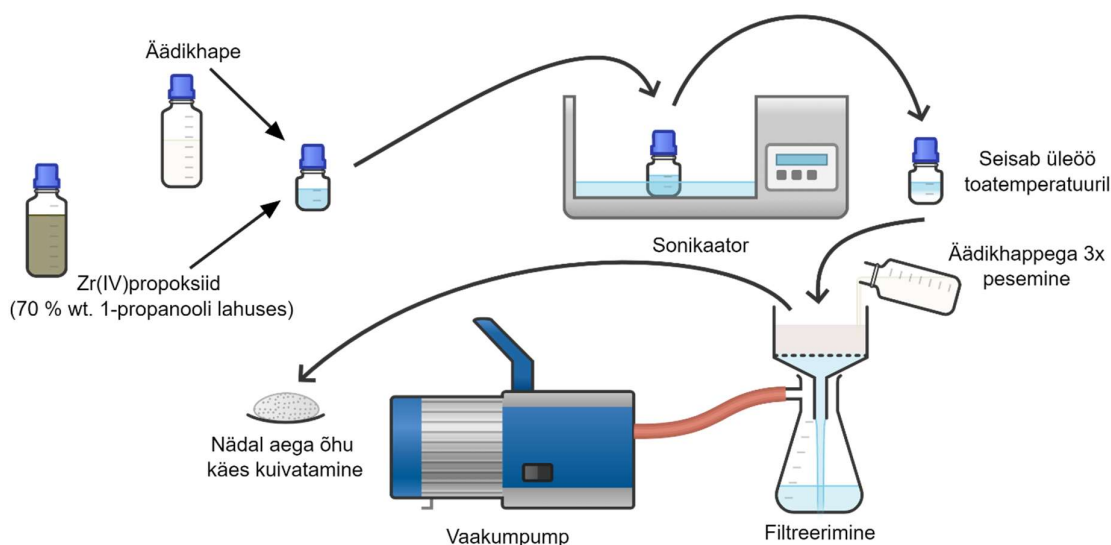
MOF-808 mehhanokeemiliseks sünteesiks vajaminev tsirkooniumiallikaks valiti  $Zr_{12}$  atsetaatklaster, keemilise valemiga  $[Zr_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}]_2$ .  $Zr_{12}$  klaster on  $Zr_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}$ , või  $Zr_6$  klastri, dimeer, kus kaks  $Zr_6$  üksust on ühendatud omavahel nelja karboksülaadi sillaga (vt Joonis 2.4). [29: 3283] Atsetaatklastri valiku kriteeriumite alla kuulus selle klastri võimekus toota suure poorsusega ja minimaalsete töötlemisnõuetega mehhanokeemiliselt sünteesitud tsirkoonium NU-901 ja UiO-67 MOF-e [30: 7001]. Samuti vaadates tuleviku suunas MOF-808 tööstuslikule tootmisele, on keskkonnale ohutum ning majanduslikult kasulik kasutada sünteesis atsetaatklastrit võrreldes näiteks akrülaat-, propionaat- või metakrülaatklastritega [31: 2735].



Joonis 2.4  $Zr_6$  ja  $Zr_{12}$  klastrite keemilised struktuurid [29: 3283]

Zr<sub>12</sub> klaster sünteesiti Fidelli, Karadeniz jt uurimistöös mainitud prekursor „1“ sünteesi eeskirja järgi [30: Supplementary Information]. Autor sünteesis klatri järgmiselt (vt Joonis 2.5):

1. 250 ml Schotti pudelisse lisati 53 g Zr(IV)propoksiidi 70% lahust 1-propanoolis ning 175 ml äädikhapet.
2. Lahus segati sonikaatoris kuni kõik oli homogeenne, seejärel jäeti pudel toatemperatuuril üleöö seisma.
3. Järgneval päeval filtreeriti pudeli põhja tekkinud valge sade vaakumpumba ja filterlehtri abil. Kui sade oli kuivaks tõmmatud, siis eemaldati vaakum ja lisati filterlehtri ülemise ääreni äädikhapet, samal ajal segati spaatliga. Seejärel tõmmati sade uuesti kuivaks. Sellist pesu teostati 3 korda.
4. Sade teisaldati ümber petri klaasi, mis kaeti paberfiltriga ning jäeti nädalaks ajaks tõmbekappi kuivama. Päevas korra segati pulbrit spaatliga.



Joonis 2.5 Zr<sub>12</sub> klatri sünteesikäik

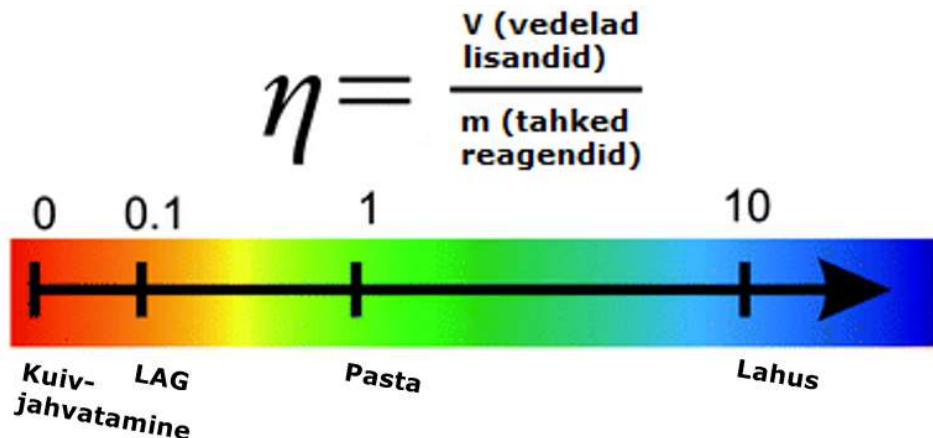
Kuivatatud klustrile teostati PXRD ja TGA analüüsid. Proovi PXRD tulemust võrreldi artiklis oleva spektriga.

## 2.5 Mehhanokeemiline MOF-808 süntees

MOF-808 mehhanokeemilised katsed algasid kõigepealt teoreetilise tausta uurimisega. Teadusartikleid sellisest MOF-808 sünteesiviisist ei avastatud, seega uuriti teateid sarnaste materjalide mehhanokeemilise sünteesiviisist. Užarević, Wangi jt uurimistöö keskendub tuntud tsirkooniumi baasil MOF-ide mehhanokeemilise sünteesi uurimisele [32]. UiO-66 ja UiO-66-NH<sub>2</sub> suudeti sünteesida LAG meetodi abil Spex 8000 šaikerveskis [32: 2134]. Vedelate lisanditena kasutati DMF-i ja metanooli suhtega  $\eta =$



0,66  $\frac{\mu\text{L}}{\text{mg}}$  [32: 2134]. Suhtearv  $\eta$  tähistab LAG meetodi puhul lisatud vedela lisandi kogus (mikroliitrites) jagatud tahkete reagentide massiga (milligrammides) [33: 419]. Kui  $\eta$  jääb 0,1 ja 1 vahele siis loetakse jahvatamist LAG meetodi alla,  $1 < \eta < 10$  puhul tekib pasta ning  $10 < \eta$  puhul loetakse segu lahuseks (vt Joonis 2.6) [33: 422].



Joonis 2.6 Reaktsioonisegu liigitamine erineva suhtearvu  $\eta$  puhul [33]

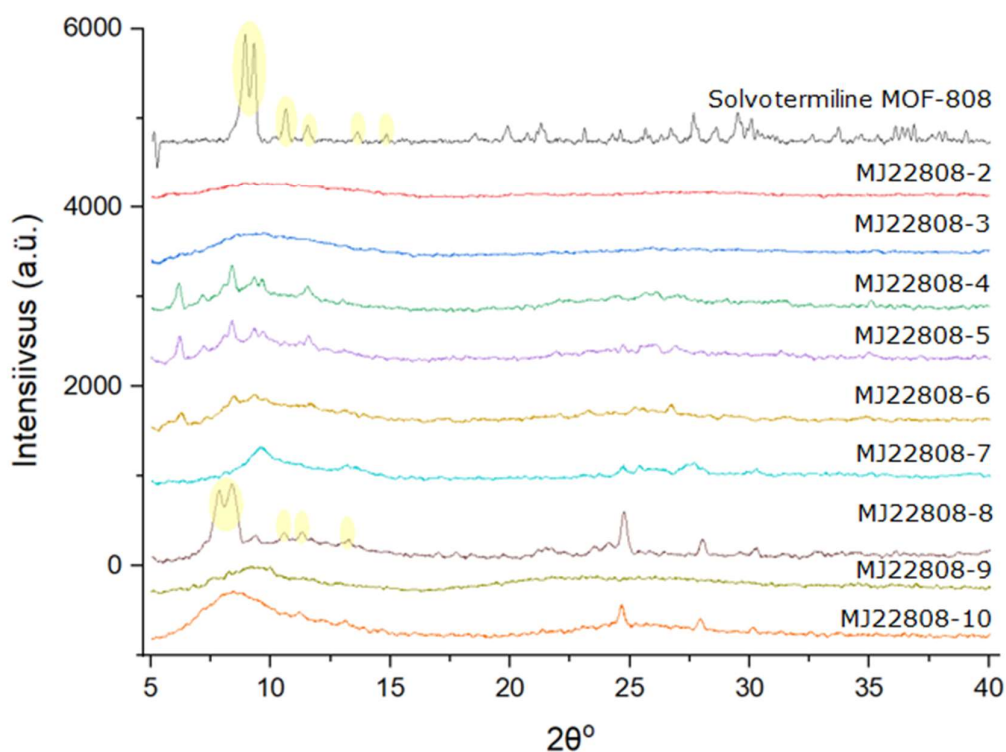
MOF-808 mehhanokeemilise sünteesi esimese katseseeria jaoks otsustas autor kasutada eelmainitud artikli suhtearvu  $\eta = 0,66 \frac{\mu\text{L}}{\text{mg}}$  vedelate lisandite puhul. Katseseeria jaoks valiti välja järgnevad lahustid: vesi, metanool, etanool, atsetoon, äädikhape, sipelghape, TFA ning DMF. Teostati ka kuivjahvatamise katse. Samuti varieeriti jahvatamise aega 90 ja 180 minuti vahel. Eelmainitud katseseeriad on välja toodud Lisas 2, L2.1 ning Joonisel 2.7. Metallklastrid ning linkeri vahekord valiti 1:6, kuna MOF-808 kristallstruktuuris on ühe klastriga ühenduses kuus ligandi. Jahvatamise katsed teostati Fritsch Pulverisette 6 kuulveskiga. Katsekäik kulges järgmiselt:

1. 15 ml HDPE-st viaali lisati 5 ZrO<sub>2</sub> kuuli suuruses 6,5-7,5 mm, 280 mg (0,1 mmol) eelnevalt sünteesitud Zr<sub>12</sub> klastrit ja 126 mg (0,6 mmol) trimesiinhapet.
2. Korruga sisestati 8 viaali planetaarveskisse ning nende sisu segati 5 minutit 100 rpm juures.
3. Proovid võeti veskist välja ning nendesse lisati 270  $\mu\text{L}$  vedelat lisandit.
4. Viaalid sisestati taaskord veskisse ja alustati jahvatamisega veski maksimum kiirusel 650 rpm. Iga 15 minuti tagant veski peatus ning hakkas teises suunas pöörlema.
5. Kui masin oli oma töö lõpetanud, võeti proovid veskist välja ning jäeti üleöö eksikaatorisse kuivama.

Peale kuivatamist proovid ühtlustati uhmri ja nuia abil ning saadeti PXRD analüüsi. Proovide PXRD spektreid võrreldi autori poolt solvotermiliselt sünteesitud MOF-808 ning

Furukawa, Gándara jt uurimistöös välja toodud MOF-808 spektritega (vt L1.1) [14: S33]. PXRD spektrite võrdluste järeldusel tootis kõige kitsamaid MOF-808-le sarnaseid piike TFA lisandiga proovid. Joonisel 2.7 on kollaste ovaalidega ära märgitud MOF-808-le omased piigid.

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiinhape, mg	Lisand	Lisand, mL	Jahvatamise aeg, min	Kommentaar
MJ22808-2	280	126	Vesi	0.27	90	5 ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm (ligikaudu 5,4g); HDPE, 15 ml
MJ22808-3			Metanool			
MJ22808-4			Etanool			
MJ22808-5			Atsetoon			
MJ22808-6			Äädikhape			
MJ22808-7			Sipelghape			
MJ22808-8			TFA			
MJ22808-9			DMF			
MJ22808-10			-			



Joonis 2.7 Esimese katseseeria tingimused ning vastavate proovide PXRD spektrid

Uue infoga otsustas autor edaspidised katsed teostada TFA lisandiga, varieerides kuulikeste suuruseid, anuma materjali, jahvatamise aega ning teostades produkti läbi pesemist metanooliga, et eemaldada proovidest potentsiaalsed reageerimata reagentid. Katseseeriatega selgus, et parima tulemuse andis jahvatusaeg 180 min (vt katseseeriat Lisa 2), kuulikeste suurus 6,5 – 7,5 mm (vt katseseeriat L2.1). Metanooliga produkti läbipesemine ei andnud paremat tulemust (vt katseseeriat L2.2).

Pärast plastikviaalide tühjendamist, märkas autor, et jahvatamise käigus oli viaalide seinad saanud kuulikeste poolt hõõrdumisest kahjustada. Kartes plastikosakeste sattumist proovidesse ning võttes arvesse ka potentsiaalse energia kao jahvatamise käigus läbi plastikmaterjali elastse deformeerumise, otsustati tellida kuulikestega samast materjalist koosnevad spetsiaalsed jahvatamisanumad. Edaspidised katseseeriad teostati Fritschi  $ZrO_2$  jahvatamisanumatega. Uutes katseseeriates varieeriti samuti lisandeid (vt katseseeriat L2.3) ja kuulikeste suuruseid (vt katseseeriat L2.4). PXRD piigid olid teravamad kui plastikviaalides teostatud proovide omad, kuid siiski mitte rahuldavad.

Muutes eelnevalt mainitud parameetreid polnud siiski soovitud tulemust nähtud. Solvotermiliselt sünteesitud MOF-808 võrreldes laiemad PXRD piigid võisid viidata MOF-nanokristallidele proovis või reageerimata reagentide olemasolule proovis. Viimase probleemi adresseerimiseks teostas autor veskis läbi käinud pulbritele pesu erinevate lahustitega, sealhulgas DMF. Autor märkas, et üleöö oli klaasviaalis DMF-i ja veskikatse proovi segu moodustanud läbipaistva liikumatu geeli.

## 2.6 MOF-808 geelide süntees

Juhuslikult avastatud MOF geelid pälvisid autori ning juhendaja tähelepanu. Samuti MOF-808 mehhanokeemilise sünteeside katseseeriade mitterahuldavate tulemuste ajendil otsustati lõputöö fookus suunata geelide uurimisele. Esmalt oli vajalik leida geelide moodustumiseks spetsiifilised tingimused. Selleks teostati esimesed katsed 15 mL klaasviaalis, varieerides DMF-i ja TFA koguseid, muutmata klastri ja linkeri koguseid. Täpsed sünteesitingimused on välja toodud Lisas 3.

Viaalides teostatud katsete käigus selgus, et geelistumise protsess hakkas sonikaatoris pihta varem kui reagentid suutsid täielikult seguneda. Seda asjaolu arvesse võttes, otsustas autor teostada järgmised geelide katsed  $ZrO_2$  jahvatusanumates. Autori arvates oleks kuulikeste liikumine jahvatusanumas reagente omavahel paremini seganud, andes ühtlasema reagentide jaotuse segus ning seega parendama geelide moodustumist. Samuti leiti vähim DMF-i kogus, milles on võimalik lahustada klaster ning linker (vt L3.1). Klaster ainuüksi DMF-is lahustuda ei suutnud, moodustades kõigest hägusa lahuse. Lisades mõnikümmend  $\mu L$  TFA-d, suutis klaster koheselt lahustuda. Vähim lisatud TFA kogus suutis moodustada geele kõige kiiremini. Suurema koguse TFA lisamisel võttis geelistumine kauem aega ning liigsel TFA lisamisel ei moodustunud geele (vt L3.2). Katsetuste käigus selgus, et linker ja klaster on vaja lahustada DMF-is eraldi enne veskisse lisamist (vt L3.3). Kui veskisse lisada kõik reagentid samaaegselt siis jahvatamise käigus moodustavad tahked reagentid jahvatusanuma põhja klombi, mis ka jahvatamise käigus ei lahustu (vt L3.4). Joonisel 2.8 on näha jahvatusanumasse moodustunud geeli.

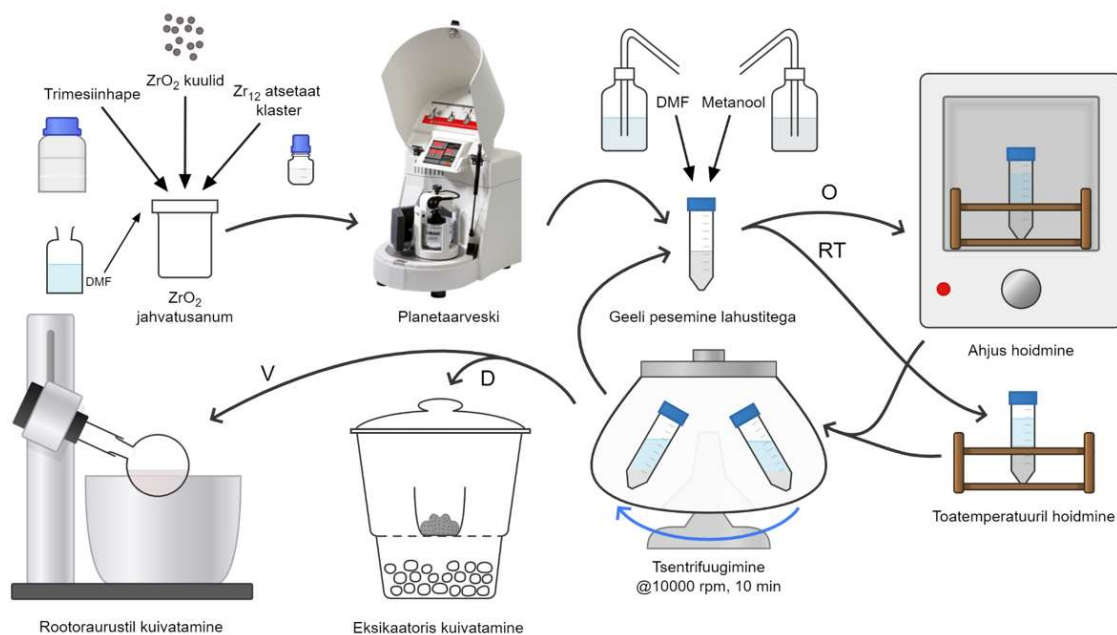


Joonis 2.8 MOF-i geel koos kuulikestega jahvatusanumas

Eelmistes katsetes kogutud informatsiooniga otsustas autor valmistada geeli „etaloni“ (MJ23-19), mis võttis arvesse optimaalse lisatava TFA ja DMF-i kogused kindlale reagentide hulgale. Samuti, millele oleks võimalik rakendada erinevad töötlemise viisid ning mida oleks võimalik analüüsida erinevate meetoditega. Järgmistele sünteesitud geelidele otsustati teostada sarnaselt solvotermilisele sünteesile reagentide välja pesemine DMF-i ja metanooliga. Bueken, Velthoven jt teadusartiklis mainiti geelide pesemist kõrgendatud temperatuuridel [21: 3940]. Sama meetodi rakendas ka autor, pestes geele ahjus kõrgendatud temperatuuril (märgitud liitega -O) ning võrdluseks toatemperatuuril (märgitud liitega -RT). Arvesse võeti ka pooride kollapsi võimalust kui MOF-ide aktiveerimisel tühjendatakse poorid lahustist vaakumi abil [34: 9704]. Pooride kokkuvarisemise tõttu väheneb MOF-ide eripind [34: 9704]. Selleks otsustas autor teostada võrdluse mõttes geelide kuivatamised rootoraurustil (märgitud liitega -V) ning eksikaatoris (märgitud liitega -D). Katsed kulgesid järgnevalt (vt Joonis 2.9):

1. 45 mL  $ZrO_2$  jahvatusanumasse lisati 15  $ZrO_2$  kuulikest, 2,5 mL DMF-i ja 1,4 g (0,5 mmol) atsetaatklastrit. Segu segati planetaarveskis 5 minutit 650 rpm juures.
2. 15 mL klaasviaali lisati 5 mL DMF-i ning 630 mg (3 mmol) trimesiinhapet. Viaali sonikeeriti senikaua, kuni trimesiinhape oli täielikult lahustunud.
3. Trimesiinhappe lahus lisati jahvatusanumasse ning segu segati planetaarveskis 30 minutit 650 rpm juures.
4. Tekkinud geelist eemaldati kuulikesed, seejärel kaaluti välja 50 mL plastikust tsentrifuugi viaali 10 g geeli, millele lisati 32,5 mL märgini DMF-i. Geelid segati umbes 2 minutilise loksutamise ja jäeti toatemperatuuril või ahju 80 °C üleöö seisma.

5. Segu tsentrifugeeriti 10 minutit 10000 rpm juures, peale mida eemaldati geelilt lahusti kiht ning asendati uuega. DMF-iga pesemist teostati kolm korda.
6. Geeli pesti kolm korda metanooliga sarnaselt eelnevate protseduuride järgi, kuid üleöö jäeti ahju temperatuuril 40 °C.
7. Pärast pesemist ja tsentrifugeerimist kuivatati geelide puru eksikaatoris või rootoraaurustil rõhul 50 mbar ja temperatuuril 60 °C.



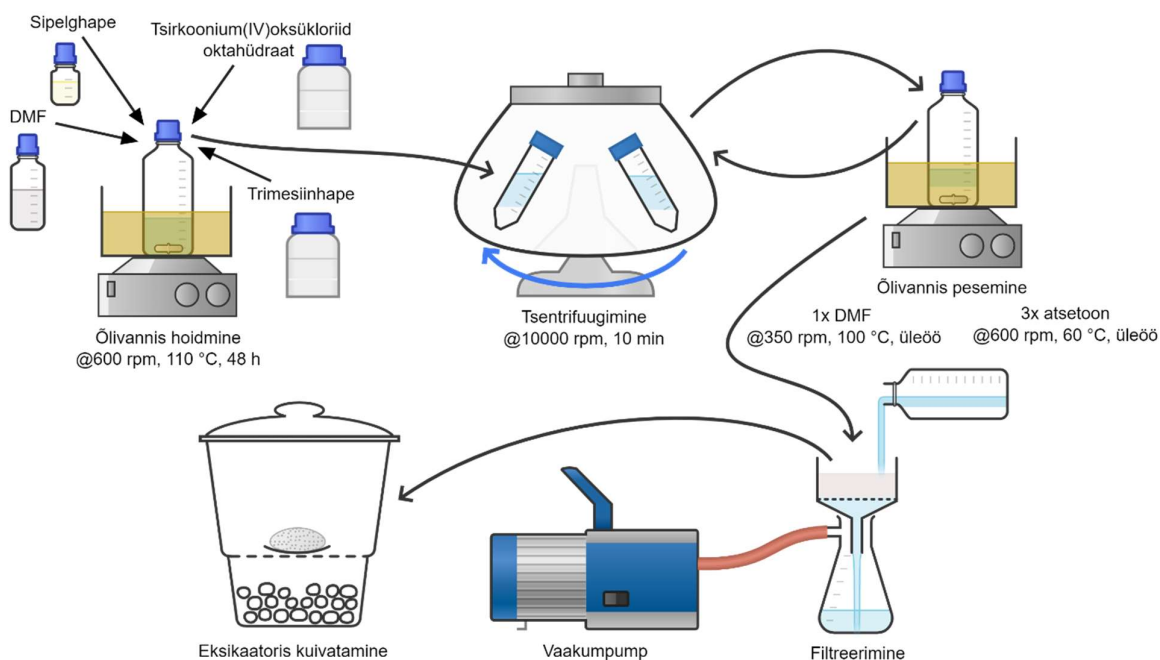
Joonis 2.9 Geelide süntees, pesemine ja kuivatamine [35]

Kuivatatud geelide purule teostati sorptsiooni mõõtmine, PXRD, SEM, FTIR, TGA ja elementanalüüsid. Geelide sorptsiooni mõõtmise järel andis parimad tulemused ahjus pestud proovid. Autor otsustas sünteesida geelid samadel parameetritel, ainult pikendades veskis oldud aega kahe tunni peale ning pestes geele ahjus (vt L3.5).

## 2.7 MOF-808 solvotermiline süntees

Võrdlemaks geelide omadusi, sünteesiti MOF-808 ka solvotermiliselt. MOF-808 on võimalik sünteesida erinevate Zr allikatega ning lahustitega, mille kombinatsioonid annavad erinevate karakteristikatega MOF-i kristalle. Autor soovis võrrelda geelidele võimalikult sarnast solvotermiliselt sünteesitud MOF-808, seega otsustati MOF sünteesida eeskirja järgi, mida oli mainitud Dai, Simms jt teadusartiklis. Artiklis on välja toodud sünteesi eeskirjad erinevate suurustega MOF-i nanokristallidest [36: 7058-7059]. Autor MOF-808 sünteesis solvotermiliselt artiklis mainitud MOF-808-DMF kohandatud sünteesi eeskirja järgi (vt Joonis 2.10):

1. Õlivanni asetati 250 mL Schotti pudel, millesse mõõdeti 64 mL DMF-i. DMF-i segati 600 rpm juures, kui pudelisse lisati 745 mg (3,5 mmol) trimesiinhapet.
2. Pudelisse lisati 1080 mg (3,35 mmol) tsirkoonium(IV)oksükloriid oktahüdraati ja 66,5 mL sipelghapet ning segu jäeti segunema toatemperatuuril kahekümneks minutiks.
3. Seejärel kuumutati pudel 110 °C ja jäeti 48 tunniks õlivanni.
4. Pudelis olev segu jaotati nelja 50 mL tsentrifuugi viaali vahel ning neid tsentrifuugiti 10 minutit 10000 rpm juures. Seejärel dekanteeriti pealmine vedeliku kiht.
5. Sade teisaldati ümber algsesse pudelisse ning sellele lisati 125 mL DMF-i. Segu segati õlivannis 100 °C ja 350 rpm juures üleöö. Korrati samal tingimustel tsentrifuugimist.
6. Sade teisaldati ümber algsesse pudelisse ning sellele lisati 125 mL atsetooni. Segu segati õlivannis 60 °C ja 600 rpm juures üleöö. Korrati samal tingimustel tsentrifuugimist ning atsetooniga pesu teostati kokku kolm korda.
7. Sade filtreeriti vaakumpumbaga filterlehtril ning seejärel kuivatati see eksikaatoris.



Joonis 2.10 MOF-808 solvotermiline süntees

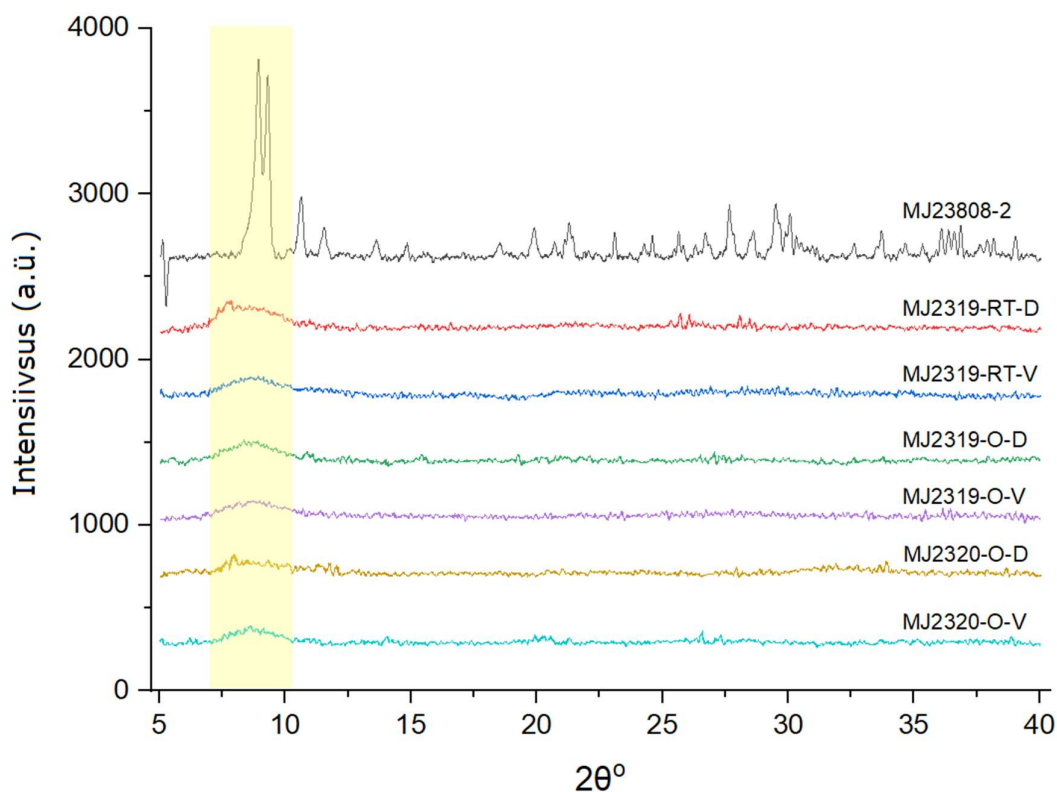
MOF-808 kristallidele teostati sorptsiooni mõõtmise, PXRD, SEM, FTIR, TGA ja elementanalüüsid.

### 3. ANALÜÜSIDE TULEMUSTE ARUTAMINE JA TÕLGENDAMINE

Järgnevas peatükis on välja toodud autori poolt solvotermiliselt sünteesitud MOF-808 (MJ23808-2) ja MOF geelide analüüsi tulemused ning tõlgendused. Proovidele teostati PXRD, FTIR, TGA, füsisorptsiooni, ja elementanalüüsid. Erinevate analüüside tulemustest otsiti korrelatsioone, et geele oleks võimalik mitmel viisil karakteriseerida ning kinnitada või lükata ümber tekkinud hüpoteese. Geeli proov MJ2320-O-D on seatud esikohale tema kõrgeima eripinna poolest kõigist geelidest. Ülejäänud geelide analüüsid on välja toodud lisadena.

#### 3.1 Röntgenpulberdifraktsiooni analüüsi tulemused

PXRD mõõtmised teostati KBFI-s Malvern Panalytical X'Pert3 süsteemil  $2\theta$  nurga all. Graafiku Y-teljele on märgitud peegeldatud röntgenkiire intensiivsus arbitraarse ühikuna (a.ü.). Geelide PXRD spektritel ei ole näha MOF-808-le sarnaseid piike. Joonisel 3.1 kollase ristkülikuga märgitud  $7,4^\circ$  ja  $10,1^\circ$  vahemikus on näha geelide spektritel väikest kühmu, mis võib viidata MOF-i nanoosakeste olemasolule. Ainult PXRD spektrite tõlgendamisel ei ole võimalik määrata geeli kristallide täpset struktuuri.

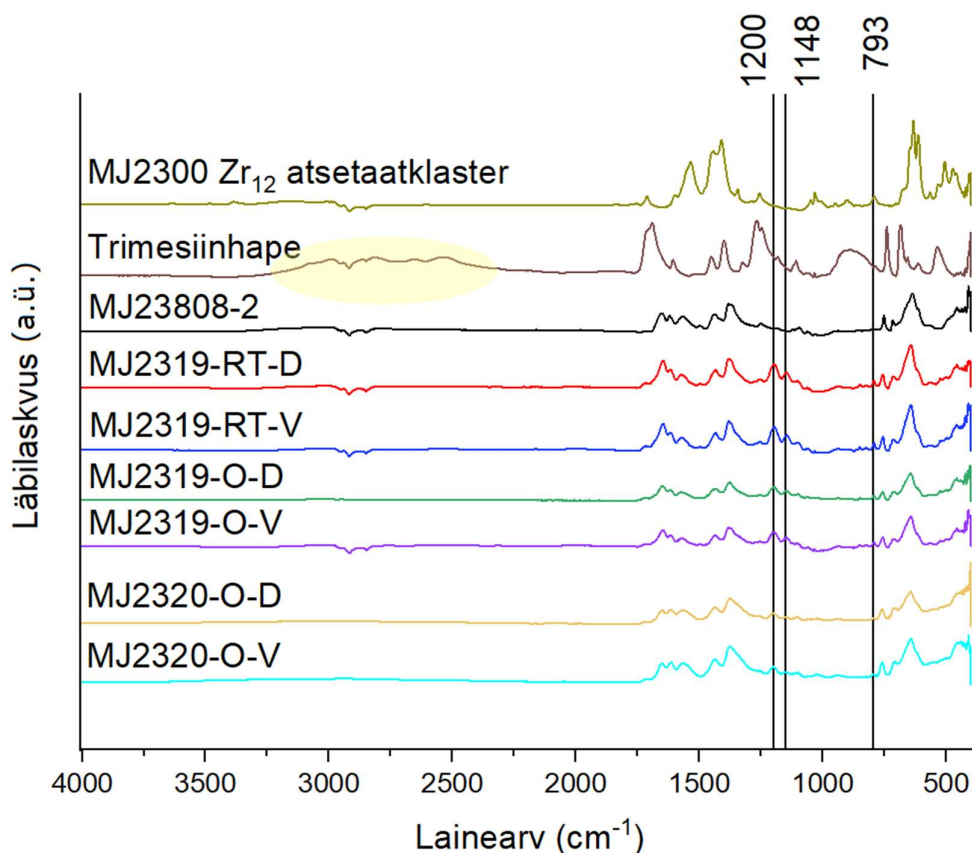


Joonis 3.1 MOF-808 ja geelide PXRD spektrite võrdlus

Nanoosakeste reflektsoonide paremaks tuvastamiseks oleks võimalik kasutada paaride jaotamise funktsiooni (ingl k *pair distribution function*, PDF) meetodit. Selle käigus mõõdetakse proovi kõrgemate  $\theta$  nurkade alt ning lühemate lainepikkustega. Kõrvutades seda PXRD tulemustega oleks võimalik määrata täpsemalt proovide kristallstruktuuri. [38]

### 3.2 Infrapunaspetskoopia analüüsi tulemused

Proovide infrapunaspetsktrid mõõdeti seadmel Thermo Scientific Nicolet iS50. Kõikide geelide infrapunaspetsktrid on sarnased solvotermiliselt sünteesitud MOF-808-ga (MJ23808-2). Joonisel 3.2 on ära märgitud piigid lainearvul 793, 1148 ja 1200, mis esinesid kõikidel geelidel, kuid puudusid solvotermilise MOF-808 proovil. Lainearv 793 esineb samuti  $Zr_{12}$  atsetaatklastril. Kirjandust uurides, ei leidnud autor täpseid vastuseid nende piikide esinemisele proovides.



Joonis 3.2 Reagentide, solvotermilise MOF-808 ja geelide infrapunaspetsktrid

Trimesiinhappe spektril on näha kerget kühmu lainearvudel 3300 – 2500, mis vastab karboksüülhappe O-H grupile [39]. See kühm esineb ka (kuigi mitte nii defineeritult) geelide ning solvotermilise MOF-808 proovidel. Osade proovidel lainearvude 3000 ja 2750 vahel esinev langus spektril võib olla põhjustatud seadme poolt halvasti tuvastatud taustaspetsktrist, kuna mõõtmisi teostati erinevatel päevadel.



### 3.3 Elementanalüüsi tulemused

MOF-808 ja geelide proovidele teostati meetodil EVS-EN 15410 tsirkooniumi ning meetodil EVS-ISO 29541 süsiniku, vesiniku ja lämmastiku kogusisalduse määramise analüüsid. Tsirkooniumi sisalduse määramisel digesteeriti analüüsitav proov spetsiaalses mikrolaine ettevalmistajas, Milestone Ethos One-is, lämmastik-, vesinikloriid- ja vesinikfluoriidhapete segus. Proov seejärel tuhastati temperatuuril 550 °C, mis omakorda jahvatati homogeenseks. Tuhka töödeldi H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> lahusega ja deioniseeritud vee abil ning seejärel määrati elementide sisaldus mikrolaineplasma-aatomemissioonspektromeetri (MP-AES) Agilent Technologies 4200 MP-AES seadme abil. Sarnaselt töödeldi proovid CHNS analüüside jaoks. Analüüside käigus polnud võimalik tuvastada väavli sisaldust. Arvatavasti on see tingitud väavli ühendite puudumisest eksperimentides kasutatud kõrge puhtusastmega reagentidest. Tabelis on välja toodud proovide Zr ja CHN elementide kogusisaldused protsentuaalselt. Samuti on tabelisse lisatud Zr sisaldused, mis on arvatud TGA analüüsis järelejäanud tuha massist, eeldades et tuhk koosneb ainult ZrO<sub>2</sub>-st.

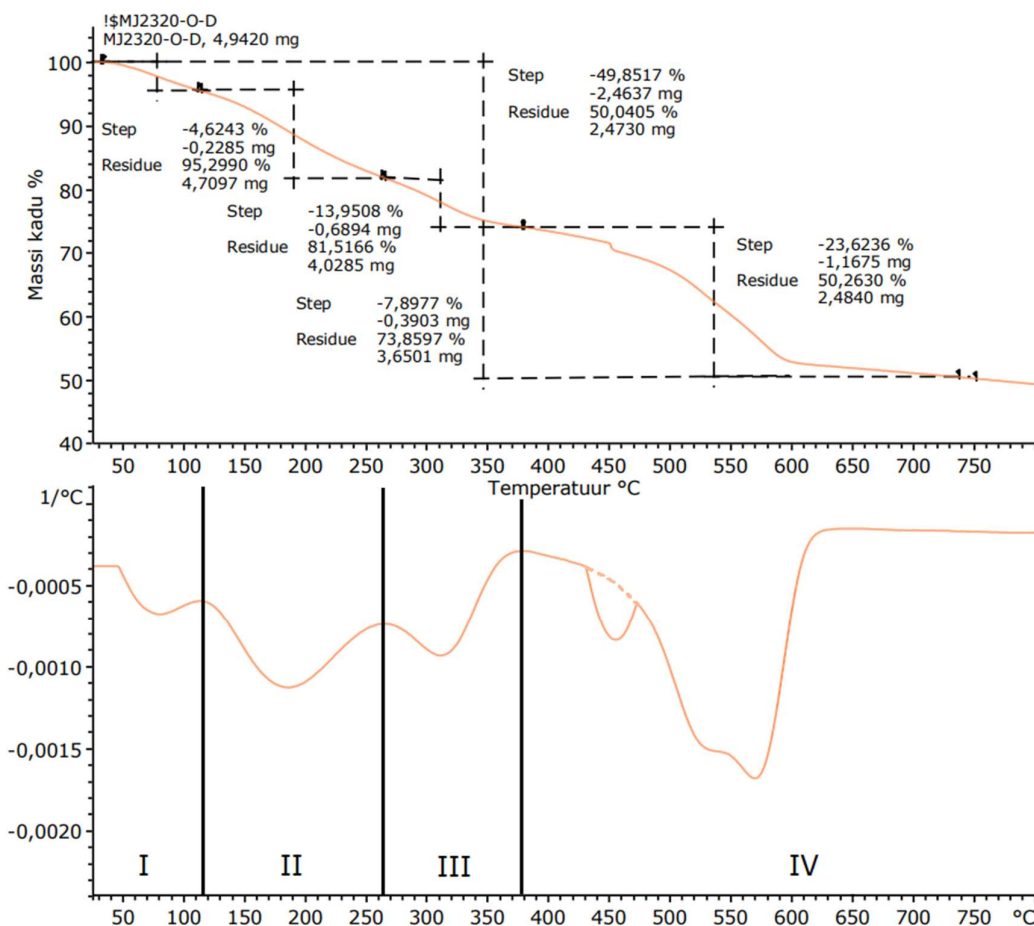
Tabel. CHN ja Zr sisaldused proovides

Proovi nimetus	C sisaldus, %	H sisaldus, %	N sisaldus, %	Zr sisaldus, %	TGA arvatud Zr sisaldus, %
MJ23808-2	29,25	3,60	4,29	31,48	33,71
MJ2319-RT-D	29,72	2,98	4,25	22,32	29,70
MJ2319-RT-V	30,32	3,25	4,63	21,66	30,28
MJ2319-O-D	29,42	2,93	3,89	21,18	33,41
MJ2319-O-V	29,57	2,99	3,91	21,82	34,44
MJ2320-O-D	28,61	2,92	2,98	26,89	37,04
MJ2320-O-V	28,70	3,06	2,96	26,17	37,70

Kõikide geelide CHN sisaldused olid sarnased solvotermilise MOF-808-ga. Elementanalüüsis leitud geelide Zr sisaldused erinesid suuresti MOF-808-st. Kõige lähedasema Zr sisaldusega oli proov MJ2320-O-D, olles 4,59 % vähem kui tema solvotermiline teisik. TGA tuhast arvatud Zr sisaldus MJ23808-2 oli sarnane elementanalüüsi tulemusega, erinedes 2,23 % võrra. Geelide arvatud Zr sisaldused aga erinesid suuremal hulgal 8 – 11 %. Viga võis tulla autori ebakorrektselt arvutuskäigust või MP-AES analüüsil põhjustatud mõõteveast, mis tulenes proovide ettevalmistamise protsessist. Samuti võib TGA proovi tuhas esineda muid ühendeid peale ZrO<sub>2</sub>, mida ei võetud arvutuskäigus arvesse.

### 3.4 Termogravimeetrilise analüüsi tulemused

Geelide termogravimeetrilised analüüsid viidi autori poolt läbi Mettler Toledo TGA 1 STAR<sup>e</sup> System-il. Proove kuumutati lämmastiku keskkonnas kuumutuskiirusega 5 °C min<sup>-1</sup>. Joonisel 3.3 on välja toodud geeli MJ2320-O-D TGA kõver koos kõverast võetud esimese tuletisega.



Joonis 3.3 Geeli MJ2320-O-D TGA kõver ja sellest võetud esimene tuletis

Esimeses massi languse tsoonis märgitud I, mis asub 40-115 °C vahel, desorbeeruvad lenduvad ühendid nagu atsetoon ja vesi. Selle tsooni massi kadu vastab 4,62 %-le kogu proovi massist. Järgmises tsoonis, mis asub 115-265 °C vahel, desorbeeruvad DMF-i molekulid. Selle tsooni massi kadu vastab 13,95 %-le kogu proovi massist. Tsoonis III, mis asub 265-380 °C vahel, lagunevad linkerid ning võrestruktuur variseb kokku. Seega võib järeldada, et geeli struktuur on termiliselt stabiilne kuni 265 °C. Selle tsooni massi kadu vastab 7,90 %-le kogu proovi massist. Tsoonis IV, mis algab 265 °C ja stabiliseerub 635 °C juures, lagunevad järelejäänud metallklastrid tsirkoonium(IV)oksiidiks. Tsooni massi kadu vastab 23,62 %-le kogu proovi massist. 430 °C juures algava jõnksatuse põhjus ei ole täpselt teada. Sarnaseid jõnksatuseid on

näha ka teiste proovide TGA kõveratel, kuid need algavad erinevatel temperatuuridel (vt L4.1 ja L4.2). Üheks põhjenduseks võib olla keskkonnamüra, mis on põhjustatud aktiivsest laborikeskkonnast. See võib panna tiigli TGA masina tundlikul kaalul võnkuma. Seega on viidud autori poolt tuletise graafikul jõnksatuse kohale punktiirjoonena parandus. Kogu proovi massi langus vastab 49,85 %-le.

Lisas 4 on välja toodud solvotermiliselt sünteesitud MOF-808 (MJ23808-2) TGA kõver. See on kuju poolest väga sarnane geelide kõveratele. MJ2320-O-D kõveraga võrreldes algab linkerite lagunemine varem, 240 °C juures, ning klastrite lagunemine hiljem, 410 °C juures. Kogu proovi massi langus vastab 54,34 %-le. Suurem massi langus võib olla tingitud suurema koguse sorbeeritud solventide nagu atsetooni ja DMF-i lahkumisest I ja II tsoonis. Tsoonide massi kadu on vastavalt 10,33 % ja 17,28 % kogu proovi massist. Autori poolt sünteesitud MOF-808 TGA kõver vastab Furukawa, Gándara jt uurimistöös avaldatud MOF-808 kõverale (vt L1.2). L4.1 on näha MJ2319-O ja MJ2320-O seeriade TGA kõveraid. Võrreldes kõverate kuju, sarnaneb MJ2320-O seeria kõige rohkem MOF-808 kõveraga. Samuti on näha erinevusi geelide kõveratel, mis olid erineval viisil pestud ning kuivatatud. L4.2 välja toodud MJ2319-RT ja MJ2319-O seeriad erinevad üksteisest õrnalt kuju poolest. MJ2319-RT seerial on märgata laugemaid massi languse kurve ning suuremat massi kadu.

### **3.5 Füüsisorptsiooni analüüsi tulemused**

Proovide lämmastiku füüsisorptsiooni mõõdeti seadmel Quantachrome Instruments Autosorb IQ. Proovid degaseeriti 150 °C juures 12 h enne analüüsi. Analüüsides võeti vaatluse alla geelide ja MOF-808 eripind, pooride jaotus ning adsorptsiooni ja desorptsiooni kõverad. Kalkuleeritud teoreetiline MOF-808 eripind peaks olema ~ 2000 m<sup>2</sup>/g (vt Lisa 1). Autori poolt solvotermiliselt sünteesitud MOF-808 eripind oli 1452 m<sup>2</sup>/g (vt Lisa 5). Väiksem eripind võib olla tingitud ebatavalisest sünteesiviisist, kus MOF-i kristallide moodustumise ajal segati reaktsioonisegu magnetsegajal. See võis soodustada väiksemate kristallide teket ja seega suuremal hulgal mikropooride tekkimist. L5.1 on näha proovi MJ23808-2 pooride jaotust, kus enim poore on laiusaga 1,3 - 1,4 nm. L1.4 on välja toodud Healey, Liang jt uurimistöös sünteesitud MOF-808 pooride jaotuse diagramm, kus on näha kõige rohkem poore laiusaga 1,6 - 1,75 nm. Samuti võib väike eripind olla põhjustatud halvast MOF-i aktiveerimisest, mille pärast võivad poorid olla hõivatud külalismolekulide nagu atsetooni ja DMF-i poolt. Autor märkas, et MOF-i purul oli tunda atsetooni ning DMF-i lagunemise käigus tekkinud amiinidele omast lõhna. L5.2 on välja toodud MJ23808-2 proovi lämmastiku adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid 77 K juures. Graafik vastab I tüüpi adsorptsiooni isotermile, seega on proov enamasti mikropoorne ning gaasi molekulid ladestuvad adsorbendi pinnale üksiku kihina [40: 91]. Jättes välja viimased isotermid

anomaalsete kõrguste tõttu on proovi maksimaalne adsorbeerunud lämmastiku maht ~ 600 cm<sup>3</sup>/g, olles sarnane Furakawa, Gándara jt uurimistöös sünteesitud MOF-808 poolt adsorbeeritud kogusele (vt L1.3).

Kõikidest geelidest oli suurima BET eripinnaga MJ2320-O-D, milleks oli 1267 m<sup>2</sup>/g (vt Joonis 3.4). See on 87% MJ23808-2 eripinnast ning 63 % teoreetilise MOF-808 eripinnast. Geeli suur eripind võibolla tingitud pikemast jahvatamise ajast, mille käigus kuulikestelt üle kantud energia võis soodustada võrestruktuuri teket. Solventidega pesemine kõrgendatud temperatuuril võis samuti abistada kristallisatsiooniga ning eksikaatoril kuivatamine võis põhjustada aeglase külaliskomplekside lahkumise pooridest, tagades võrestruktuuri püsimise.

Analysis			Report		
Operator:	autosorb	Date:2023/04/26	Operator:	autosorb	Date:2023/05/02
Sample ID:	MJ2320-O-D(25.04.23)	Filename:	MJ2320-O-D (26.04.2023).qps		
Sample Desc:	Station 3-Cell2	Comment:	Station 3 - Cell 2		
Sample Weight:	0.0227 g	Instrument:	Autosorb iQ Station 3		
Approx. Outgas Time:	13.0 hrs	Final Outgas Temp.:	150 °C	Extended Info:	Available
Analysis gas:	Nitrogen	Non-ideality:	6.58e-05 1/Torr	CellType:	6mm
Analysis Time:	84:21 hr:min	Bath temp.:	77.35 K	VoidVol Remeasure:	off
Analysis Mode:	Standard	Cold Zone V:	1.17023 cc	Warm Zone V:	11.0435 cc
VoidVol. Mode:	He Measure				

#### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<u>Adsorbate model</u>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature 77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å <sup>2</sup>	Liquid Density: 0.808 g/cc

#### Multi-Point BET Data

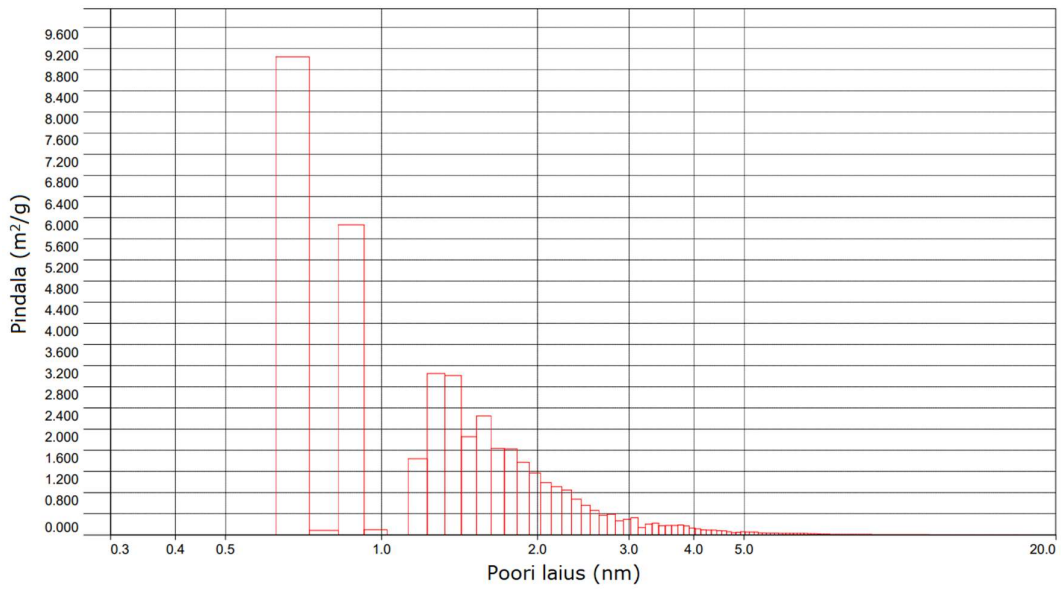
Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]
7.04785e-03	288.9292	1.9656e-02	1.00440e-02	291.7207	2.7828e-02
8.11026e-03	290.0567	2.2555e-02	2.14366e-02	296.7693	5.9062e-02
9.01347e-03	290.9215	2.5015e-02	3.08077e-02	299.3064	8.4975e-02

#### BET summary

Slope =	2.748 1/g
Intercept =	2.461e-04 1/g
Correlation coefficient, r =	0.999998
C constant =	11166.339
Surface Area =	1267.080 m <sup>2</sup> /g

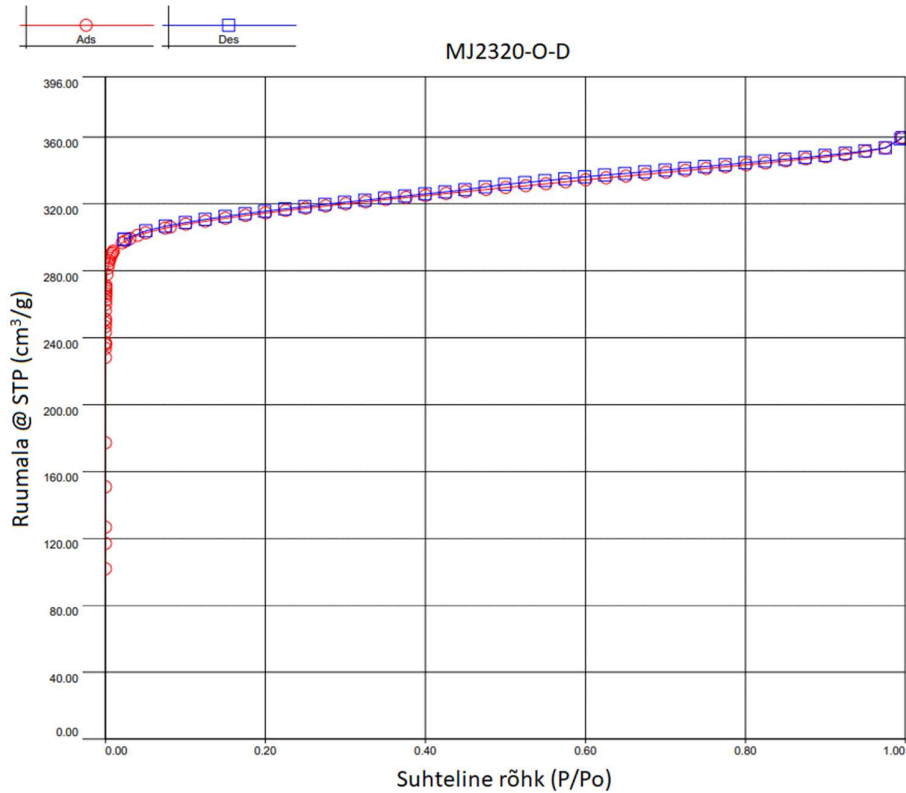
Joonis 3.4 Geeli MJ2320-O-D BET pindala analüüsi raport

Geeli MJ2320-O-D pooride jaotuse histogrammil (vt Joonis 3.5) on näha kõige rohkem poore suuruses 0,6 - 0,7 ja 0,8 - 0,9 nm. Samuti esineb proovis poore suuruses 1,2 - 5,0 nm, kuigi arvult vähem. Seega on geel mesopoorne.



Joonis 3.5 Geeli MJ2320-O-D poride jaotuse histogram

MJ2320-O-D lämmastiku adsorptsiooni ja desorptsiooni isothermide põhjal adsorbeerib geel lämmastiku maksimaalselt 360 cm<sup>3</sup>/g, ehk 60% MJ23808-2 poolt adsorbeeritud N<sub>2</sub> kogusest. Graafik vastab I tüüpi adsorptsiooni isothermile (vt Joonis 3.6).

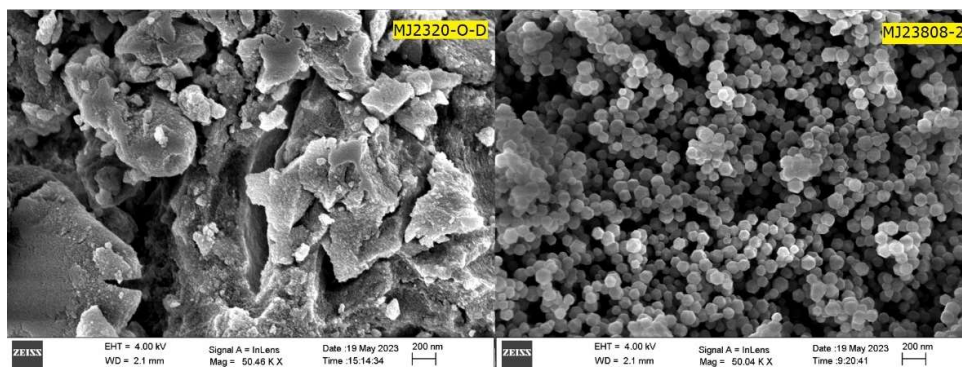


Joonis 3.6 Geeli MJ2320-O-D lämmastiku adsorptsiooni ja desorptsiooni isothermid 77 K juures

Ülejäänud geelide füsisorptsiooni analüüside tulemused on välja toodud L5.3 – 5.17.

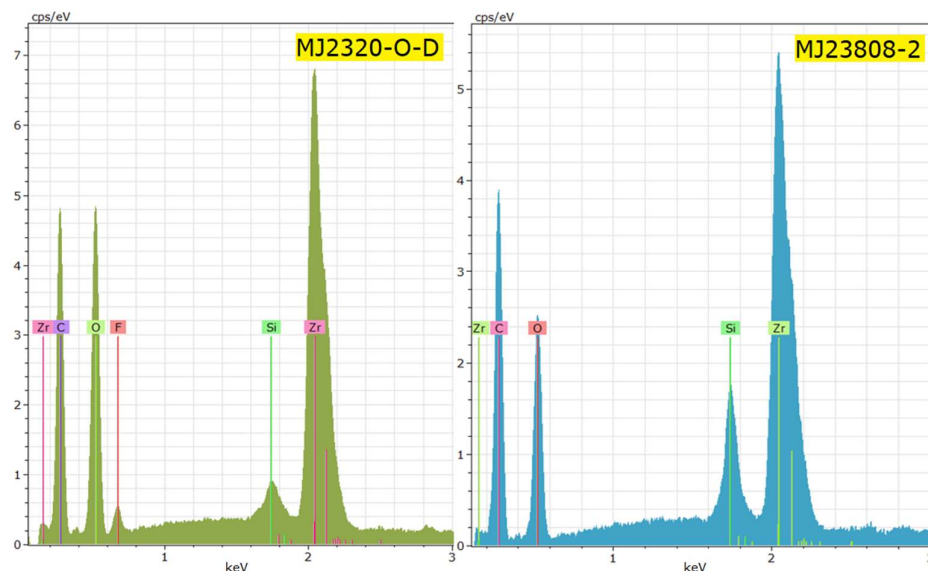
### 3.6 Skaneeriva elektronmikroskoobi tulemused

Joonisel 3.7 on võrdluseks toodud geeli MJ2320-O-D ja solvotermilise MOF-808 MJ23808-2 50 000 kordse suurendusega SEM pildid. MJ23808-2 sisaldab MOF-808-le omase oktaeedrilise kujuga kristalle suuruses  $\sim 100$  nm. Geelide SEM piltidel ei ole võimalik eristada konkreetseid MOF-i kristalle, sest proovid sisaldavad erinevas suurusjaotuses osakesi. Geelide proove oleks vajalik analüüsida TEM-is, et välja selgitada nanokristallide olemasolu.



Joonis 3.7 Proovide MJ2320-O-D ja MJ23808-2 SEM pildid

Joonisel 3.8 on kujutatud MJ2320-O-D ja MJ23808-2 EDS graafikuid. Huvitaval kombel tuvastab detektor nii geelide kui MOF-808 proovides räni. Selle põhjust ei oska autor selgitada. Elementide C, O ja Zr sisaldus on geelide proovides suuremad. Geelide proovides on näha ka elemendi F piiki, mis on põhjustatud trifluoroäädikhape kasutamisest geelide sünteesis.



Joonis 3.8 Proovide MJ23808-2 ja MJ2320-O-D SEM pildid

Ülejäänud geelide SEM pildid ja EDS graafikud on välja toodud Lisas 6 ning L6.1 – L6.9.

## KOKKUVÕTE

Käesoleva diplomitöö eesmärgiks oli uurida tsirkooniumil ja trimesiinhappel põhinevate koordinatsioonipolümeeride geele. Uurimustöö idee kujunes välja käimasolevast teadustööst, mis uuris mehhanokeemilist sünteesi viisi metall-orgaanilise võrestruktuuri MOF-808 tootmiseks. MOF-e on ulatuslikult uuritud nende väga korrastatud poorse struktuuri ja kõrge eripinna tõttu. Samuti on need atraktiivsed lõputute disaini viiside tõttu, mis lubab neid kohandada erinevate rakenduste jaoks. Sinna hulka kuuluvad gaaside ladustamine ja separeerimine, katalüüs, ravimite sihikindel kohaletoimetamine organismis, kemikaalide tuvastamine jt. MOF-808 on siia maani sünteesitud solvotermilisel meetodil, mille asendamine keskkonna sõbralikuma viisiga võimaldaks vähendada kallite ja keskkonnaohtlike lahustite kulu.

Kasutades mehhanokeemilist lähenemist oli võimalik trimesiinhappe,  $Zr_{12}$  atsetaatklastri, trifluoräädikhappe ja dimetüülformamiidiga sünteesida MOF-808-le sarnaste karakteristikatega koordinatsioonipolümeeride geele. Pestes geeli väikese koguse solventidega kõrgendatud temperatuuridel, suudeti saavutada MOF-i monoliit, mille eripind oli  $1267 \text{ m}^2/\text{g}$  ja  $N_2$  maksimaalne adsorptsioon oli  $360 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Monoliit oli mikroporne, sisaldades enamjaolt  $0,6 - 0,9 \text{ nm}$  suuruseid poore. PXRD tulemused viitavad nanokristallide olemasolule. TGA tulemuste põhjal oli sünteesitud geeli monoliit termiliselt stabiilsem kui tema solvotermiline analoog, kuna linkerite lagunemist oli näha alles  $265 \text{ }^\circ\text{C}$  juures.

Geelide uurimistööd tuleks jätkata, kuna MOF-808-le lähedane eripind ja  $N_2$  maksimaalne adsorptsioon jäid saavutamata. MOF-i geelidest monoliitide moodustamine võib olla samm keskkonnasõbralikuma sünteesiviisi poole.

## SUMMARY

Problems such as the high cost of building and maintaining gas purification systems and the scarcity of inexpensive yet effective catalysts hinder the development of the chemical industry. Metal-organic frameworks (MOFs) may provide solutions to these obstacles. These porous and high-surface-area materials have demonstrated the ability to store and separate gases without sacrificing their stability. MOFs can be designed with diverse functionalities by choosing different metal ions and organic ligands. Therefore, they are highly tunable, allowing chemical engineers to design catalysts with specific properties for a given process. Until now, MOFs with the highest porosity and surface area have been synthesized using the solvothermal method, which relies on the use of large quantities of the expensive and hazardous solvent dimethylformamide. The mechanochemical approach has shown promise in MOF synthesis, offering a notable advantage in terms of reduced solvent consumption or even solvent-free synthesis.

The aim of the thesis evolved from the initial research on mechanochemical synthesis of MOF-808. Coordination polymer gels, discovered serendipitously, garnered enough attention to determine their formation conditions and explore their characterization possibilities. By employing mechanochemical approach, it was possible to synthesize coordination polymer gels with characteristics similar to MOF-808 using trimesic acid,  $Zr_{12}$  acetate cluster, trifluoroacetic acid, and dimethylformamide. By washing the gel with a small amount of solvents at elevated temperatures, a monolith of MOF with a surface area of  $1267 \text{ m}^2/\text{g}$  and a  $N_2$  uptake of  $360 \text{ cm}^3/\text{g}$  was achieved. The monolith was microporous, predominantly containing pores with sizes of  $0.6 - 0.9 \text{ nm}$ . PXRD results indicated the presence of nanocrystals. Based on TGA results, the synthesized gel monolith showed better thermal stability than its solvothermal analog, as linker degradation was observed around  $265 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Further research on the gels should be continued since the desired surface area and maximum  $N_2$  uptake similar to MOF-808 were not achieved. Forming monoliths from MOF gels could be a step towards a more environmentally friendly synthesis approach.



## KASUTATUD KIRJANDUS

1. James, S., L. Metal-organic frameworks. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/rr/b200393g> (01.03.2023).
2. Yaghi, O., M., O'Keeffe, M., Ockwig, N., W., Chae, H., K., Eddaoudi, M., Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. [Online] <https://www.nature.com/articles/nature01650> (01.03.2023).
3. Furukawa, H., Cordova, K., E., O'Keeffe, M., Yaghi, O., M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. [Online] <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1230444> (01.03.2023).
4. Czaja, A., U., Trukhan, N., Müller, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2009/cs/b804680h> (02.03.2023).
5. Ding, M., Cai, X., Jiang, H-L. Improving MOF stability: approaches and applications. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/sc/c9sc03916c> (02.03.2023).
6. Ha, J., Lee, J., H., Moon, H., R. Alterations to secondary building units of metal-organic frameworks for the development of new functions. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/qi/c9qi01119f> (02.03.2023).
7. Lu, W., Wei, Z., Gu, Z-Y., Liu, T-F., Park, J., Tian, J., Zhang, M., Zhang, Q., Gentle III, T., Bosch, M., Zhou, H-C. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cs/c4cs00003j> (09.03.2023).
8. Sharmin, E., Zafar, F. Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). [Online] <https://www.intechopen.com/chapters/52190#B2> (10.03.2023).
9. Lyle, S., J., Flaig, R., W., Cordova, K., Yaghi, O., M. Facilitating Laboratory Research Experience Using Reticular Chemistry. [Online] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.8b00265> (10.03.2023).
10. Zhang, X., Chen, Z., Liu, X., Hanna, S., L., Wang, X., Taheri-Ledari, R., Maleki, A., Li, P., Farha, O., K. A historical overview of the activation and porosity of metal-organic frameworks. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cs/d0cs00997k> (13.03.2023).

11. Kondo, M., Yoshitomi, T., Matsuzaka, H., Kitagawa, S., Seki, K. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules:  $\{[M_2(4, 4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$  (M = Co, Ni, Zn). [Online] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.199717251> (14.03.2023).
12. Bai, Y., Dou, Y., Xie, L-H., Rutledge, W., Li, J-R., Zhou, H-C. Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cs/c5cs00837a> (16.03.2023).
13. Strem. UiO-66 Zirconium Building Bricks for Stable Metal Organic Frameworks. [Online] <https://www.strem.com/uploads/resources/documents/uio-66.pdf> (18.03.2023).
14. Furukawa, H., Gándara, F., Zhang, Y-B., Jiang, J., Queen, W., L., Hudson, M., R., Yaghi, O., M. Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. [Online] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja500330a> (01.05.2023).
15. IUPAC Gold Book. Denticity. [Online] <https://goldbook.iupac.org/terms/view/D01594> (21.03.2023).
16. Han, Y., Yang, H., Guo, X. Synthesis Methods and Crystallization of MOFs. [Online] <https://www.intechopen.com/chapters/71021> (25.03.2023).
17. Szczeńniak, B., Borysiuk, S., Choma, J., Jaroniec, M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/MH/D0MH00081G> (25.03.2023).
18. Głowniak, S., Szczeńniak, B., Choma, J., Jaroniec, M. Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal-organic frameworks. [Online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702121000092?via%3Dihub> (25.03.2023).
19. Hou, J., Sapnik, A., F., Bennett, T., D. Metal–organic framework gels and monoliths. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/SC/C9SC04961D> (04.04.2023).
20. Usman, K., A., S, Maina, J., W., Seyedin, S., Conato, M., T., Payawan Jr., L., M., Dumée, L., F., Razal, J., M. Downsizing metal-organic frameworks by bottom-up and top-down methods. [Online] <https://www.nature.com/articles/s41427-020-00240-5> (05.04.2023).
21. Bueken, B., Velthoven, N., v., Willhammar, T., Stassin, T., Stassen, I., Keen, D., A., Baron, G., V., Denayer, J., F., M., Ameloot, R., Bals, S., De Vos, D., Bennett, T., D. Gel-based morphological design of zirconium metal–organic frameworks. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/SC/c6sc05602d> (05.04.2023).

22. Hirschle, P., Preiß, T., Auras, F., Pick, A., Völkner, J., Valdepérez, D., Witte, G., Parak, W., J., Rädler, J., O., Wuttke, S. Exploration of MOF nanoparticle sizes using various physical characterization methods – is what you measure what you get? [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/CE/C6CE00198J> (26.03.2023).
23. Wu, S., Wang, L., Zhu, H., Liang, J., Ge, L., Li, C., Miao, T., Li, J., Cheng, Z. Catalytic degradation of CWAs with MOF-808 and PCN-222: Toward practical application. [Online] <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/17475198221138061> (26.03.2023).
24. LibreTexts Chemistry. Powder X-ray Diffraction. [Online] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Instrumentation\\_and\\_Analysis/Diffraction\\_Scattering\\_Techniques/Powder\\_X-ray\\_Diffraction](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumentation_and_Analysis/Diffraction_Scattering_Techniques/Powder_X-ray_Diffraction) (27.03.2023).
25. Howarth, A., J., Peters, A., W., Vermeulen, N., A., Wang, T., C., Hupp, J., T., Farha, O., K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal-Organic Frameworks. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.6b02626> (31.03.2023).
26. Lázaro, I., A. A Comprehensive Thermogravimetric Analysis Multifaceted Method for the Exact Determination of the Composition of Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. [Online] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.202000656> (27.03.2023).
27. LibreTexts Chemistry. How an FTIR Spectrometer Operates. [Online] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Infrared\\_Spectroscopy/How\\_an\\_FTIR\\_Spectrometer\\_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates) (27.03.2023).
28. Feng, J., Zhong, Y., Xie, M., Jiang, S. Using MOF-808 as a Promising Support to Immobilize Ru for Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone. [Online] <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-020-03277-x> (27.03.2023).
29. Puchberger, M., Kogler, F., R., Jupa, M., Gross, S., Fric, H., Kickelbick, G., Schubert, U. Can the Clusters  $Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}$  and  $[Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}]_2$  Be Converted into Each Other? [Online] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.200600348> (12.04.2023).

30. Fidelli, A., M., Karadeniz, B., Howarth, A., J., Huskić, I., Germann, L., S., Halasz, I., Etter, M., Moon, S-Y., Dinnebier, R., E., Stilinović, V., Farha, O., K., Friščić, T., Užarević, K. Green and rapid mechanosynthesis of high-porosity NU- and UiO-type metal-organic frameworks. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/cc/c8cc03189d> (12.04.2023).
31. Bezrukov, A., A., Törnroos, K., W., Roux, E., L., Dietzel, P., D., C. Incorporation of an intact dimeric Zr<sub>12</sub> oxo cluster from a molecular precursor in a new zirconium metal-organic framework. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/c/c8cc00507a> (12.04.2023).
32. Užarević, K., Wang, T., C., Moon, S-Y., Fidelli, A., M., Hupp, J., T., Farha, O., K., Friščić, T. Mechanochemical and solvent-free assembly of zirconium-based metal-organic frameworks. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/CC/C5CC08972G> (09.04.2023).
33. Friščić, T., Childs, S., L., Rizvi, S., A., A., Jones, W. The role of solvent in mechanochemical and sonochemical cocrystal formation: a solubility-based approach for predicting cocrystallisation outcome. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/CE/B815174A> (09.04.2023).
34. Mohamed, S., A., Kim, Y., Lee, J., Choe, W., Kim, J. Understanding the Structural Collapse during Activation of Metal–Organic Frameworks with Copper Paddlewheels. [Online] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.2c01171> (18.04.2023).
35. Fritsch International. Planetary Mono Mill Pulverisette 6 classic line. [Online] <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-6-classic-line/> (19.04.2023).
36. Dai, S., Simms, C., Dovgaliuk, I., Patriarche, G., Tissot, A., Parac-Vogt, T., N., Serre, C. Monodispersed MOF-808 Nanocrystals Synthesized via a Scalable Room-Temperature Approach for Efficient Heterogeneous Peptide Bond Hydrolysis. [Online] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.1c02174> (19.04.2023).
37. Healey, K., Liang, W., Southon, P., D., Church, T., L., D'Alessandro, D., M. Photoresponsive spiropyran-functionalised MOF-808: postsynthetic incorporation and light dependent gas adsorption properties. [Online] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/TA/C6TA04160D> (13.05.2023).

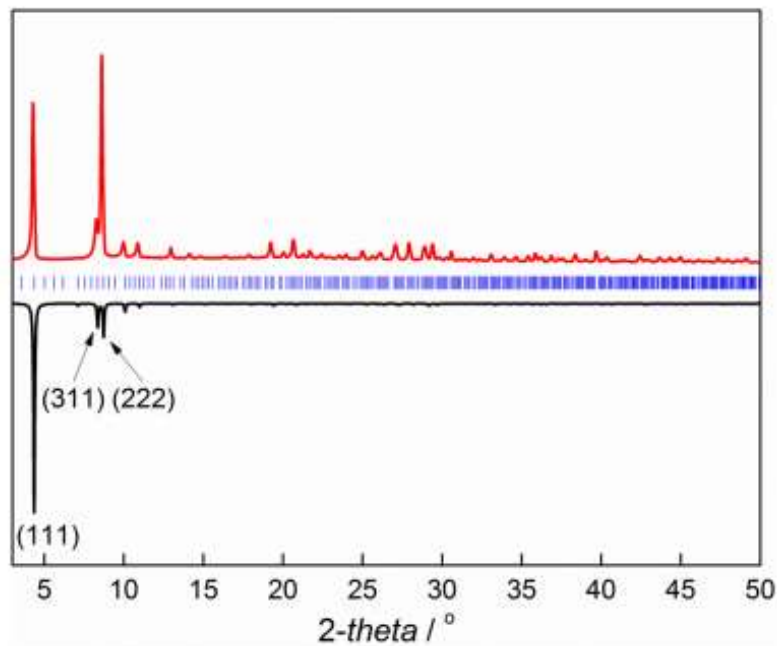
38. Sigma Aldrich. IR Spectrum Table & Chart. [Online] <https://www.sigmaaldrich.com/EE/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (15.05.2023).
39. Bruker Corporation. What is PDF? [Online] <https://www.youtube.com/watch?v=mQAQ-nozMFA> (14.05.2023).
40. Kecili, R., Hussain, C., M. Chapter 4 - Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. [Online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128127926000042?via%3Dihub> (13.05.2023).
41. Gaston, B., Protter, C. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). [Online] [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive\\_X-ray\\_Spectroscopy\\_\(EDS\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_(EDS)) (21.05.2023).

# LISAD

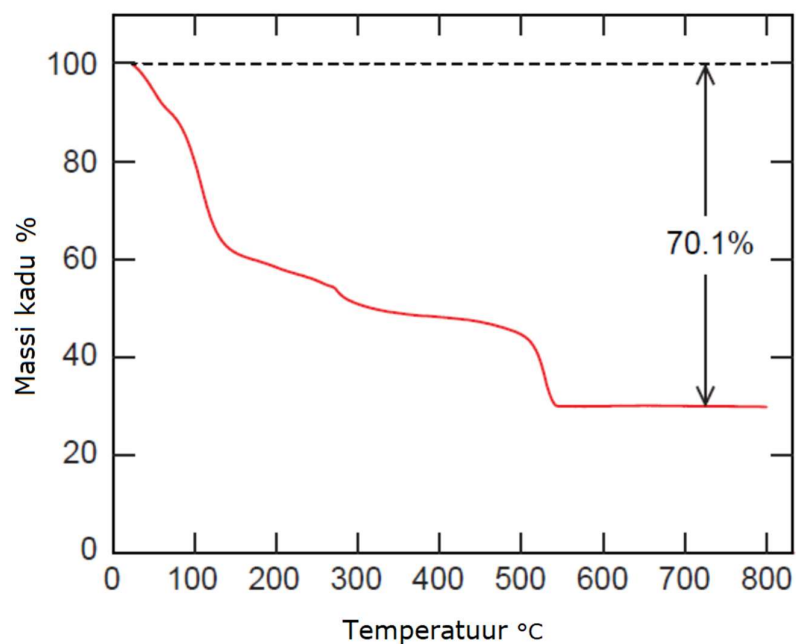
## Lisa 1 MOF-808 kristallide analüüside tulemused [14: 4373]

Materjal	Pindala, $\text{m}^2\text{g}^{-1}$		Pooride maht $V_p$ , $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	Kristalli tihedus $d_{\text{kristall}}$ , $\text{g cm}^{-3\text{a}}$	Pooride diameeter, $\text{\AA}^{\text{b}}$
	BET	Langmuir			
MOF-808	2060	2390	0.84	0.86	18.4

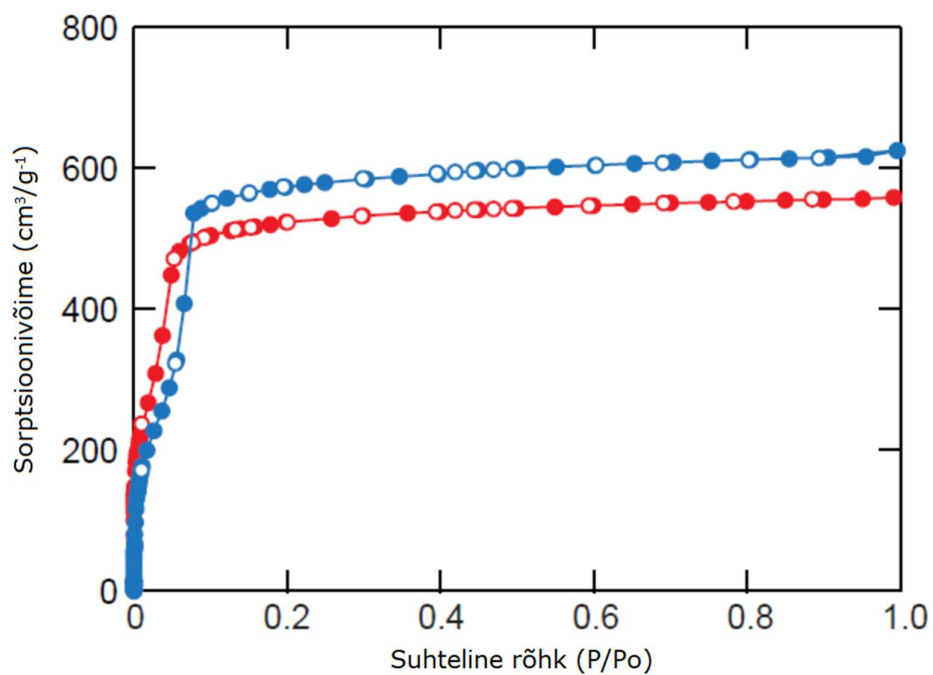
### L1.1 MOF-808 kristallide ja tema simuleeritud PXRD spektrid [14: S33]



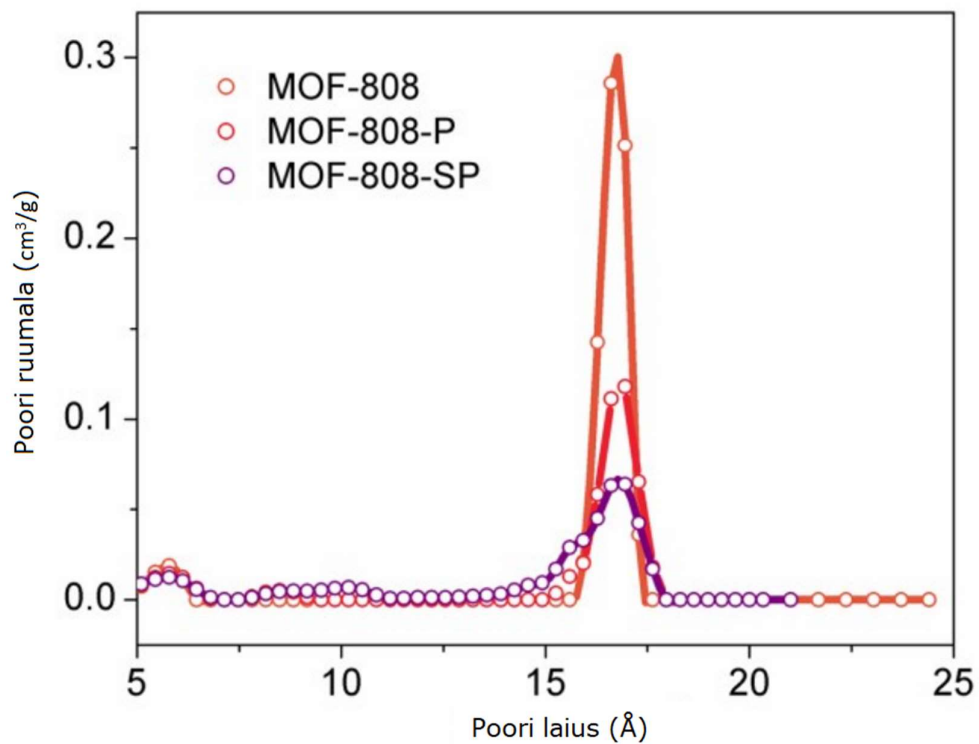
### L1.2 MOF-808 TGA graafik, kuumutuskiirusega $5^\circ\text{C min}^{-1}$ õhu käes [14: S44]



**L1.3 MOF-808 N<sub>2</sub> ning Ar adsorptsiooni isoterimid temperatuuridel vastavalt 77 K ja 87 K [14: S49]**

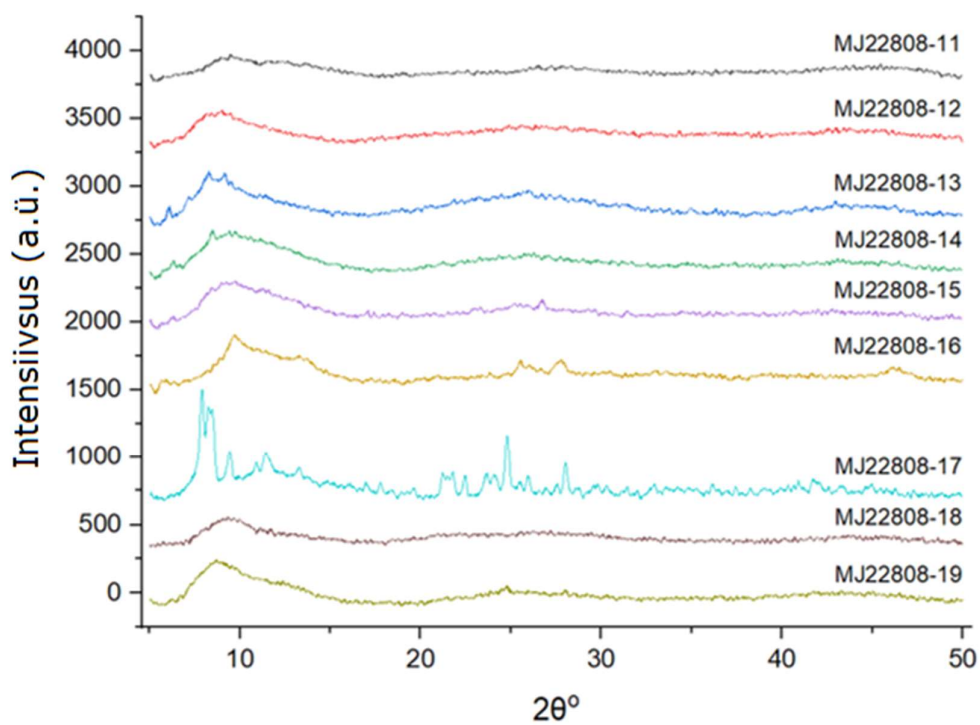


**L1.4 MOF-808 pooride suuruse jaotuse diagramm [37: S12]**



## Lisa 2 Mehhanokeemiline MOF-808 katseseeria 2 koos PXRD tulemustega

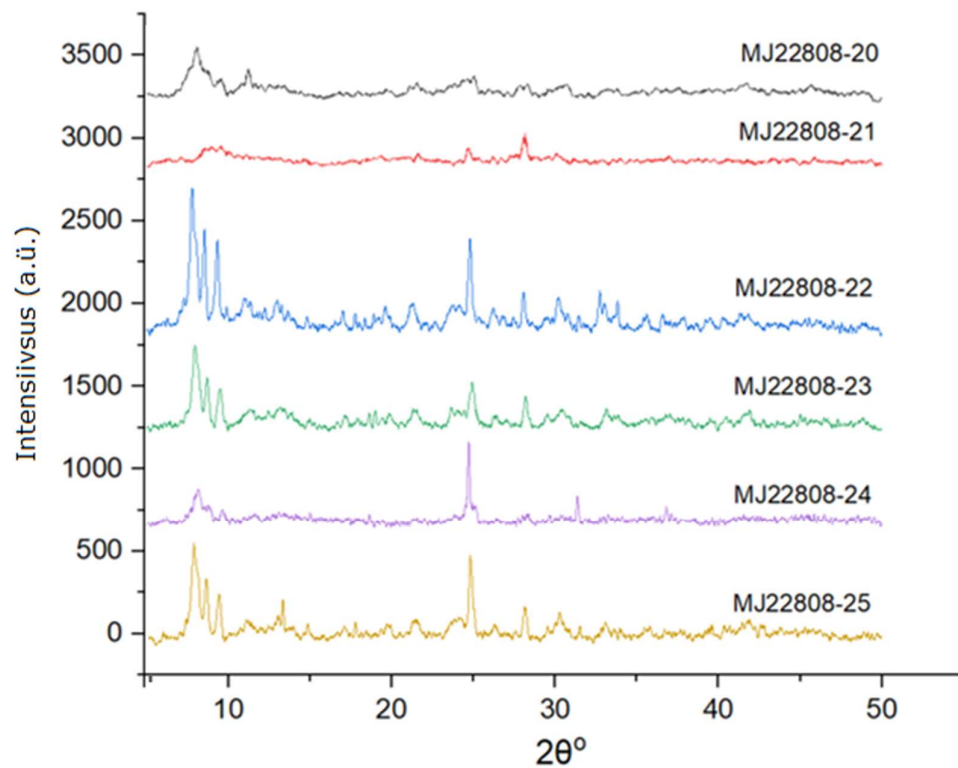
Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiinhape, mg	Lisand	Lisand, mL	Jahvatamise aeg, min	Kommentaar
MJ22808-11	280	126	Vesi	0.27	180	5 ZrO2 Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm (ligikaudu 5,4g); HDPE, 15 ml
MJ22808-12			Metanool			
MJ22808-13			Etanool			
MJ22808-14			Atsetoon			
MJ22808-15			Äädikhape			
MJ22808-16			Sipelghape			
MJ22808-17			TFA			
MJ22808-18			DMF			
MJ22808-19			-			





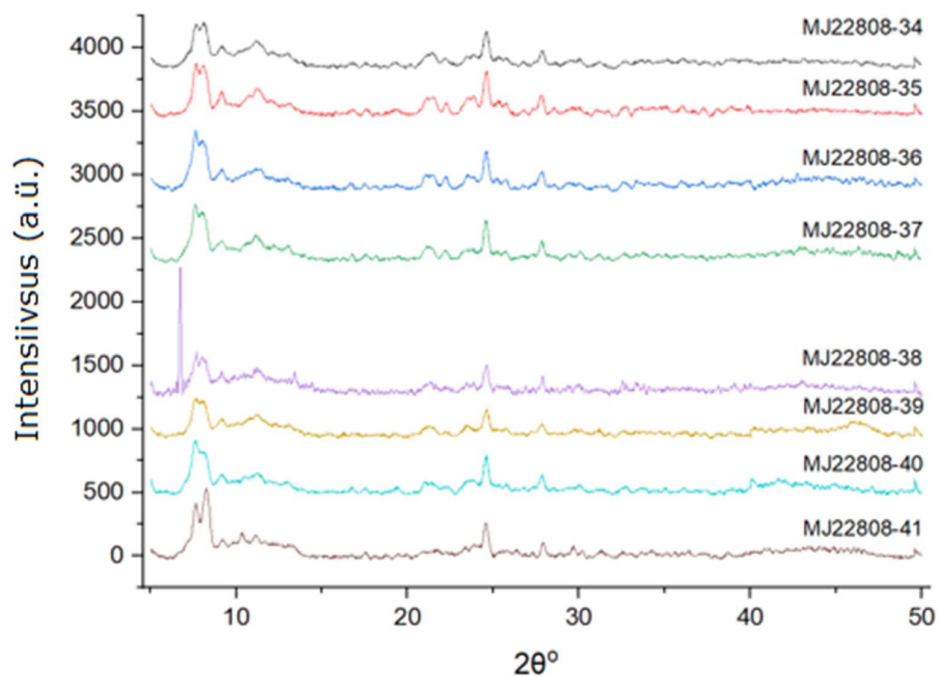
## L2.1 Mehhanokeemiline MOF-808 katseseeria 3 koos PXRD tulemustega

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiinhape, mg	Lisand	Lisand, mL	Jahvatamise aeg, min	Kommentaar
MJ22808-20	280	126	TFA	0.27	30	5 ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm (ligikaudu 5,4g); DWK Life Sciences, PET, 20 ml
MJ22808-21					60	
MJ22808-22					90	
MJ22808-23					180	
MJ22808-24					240	
MJ22808-25					360	



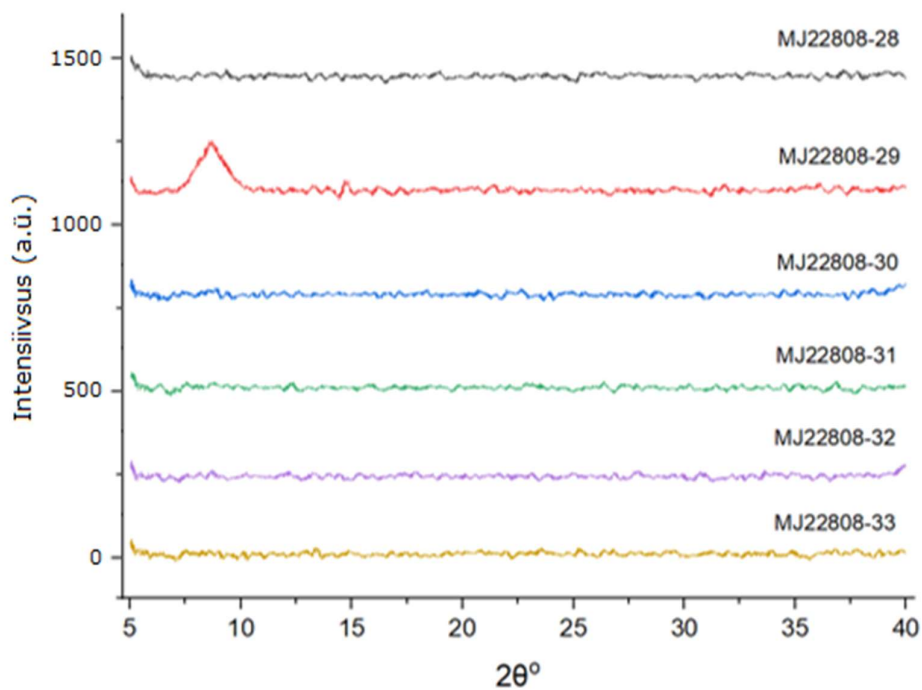
## L2.2 Mehhanokeemiline MOF-808 katseseeria 4 koos PXRD tulemustega

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiinhape, mg	Lisand	Lisand, mL	Jahvatamise aeg, min	Kommentaar
MJ22808-34	280	126	TFA	0.27	180	5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 1.0-1.2 mm; narrow-mouth bottle, HDPE, 15 ml
MJ22808-35						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 1.8-2.0 mm; narrow-mouth bottle, HDPE, 15 ml
MJ22808-36						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 3.0-3.3 mm; narrow-mouth bottle, HDPE, 15 ml
MJ22808-37						5 ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm (ligikaudu 5,4g); narrow-mouth bottle, HDPE, 15 ml
MJ22808-38						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 1.0-1.2 mm; DWK Life Sciences, PET, 20 ml
MJ22808-39						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 1.8-2.0 mm; DWK Life Sciences, PET, 20 ml
MJ22808-40						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 3.0-3.3 mm; DWK Life Sciences, PET, 20 ml
MJ22808-41						5 ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm (ligikaudu 5,4g); DWK Life Sciences, PET, 20 ml



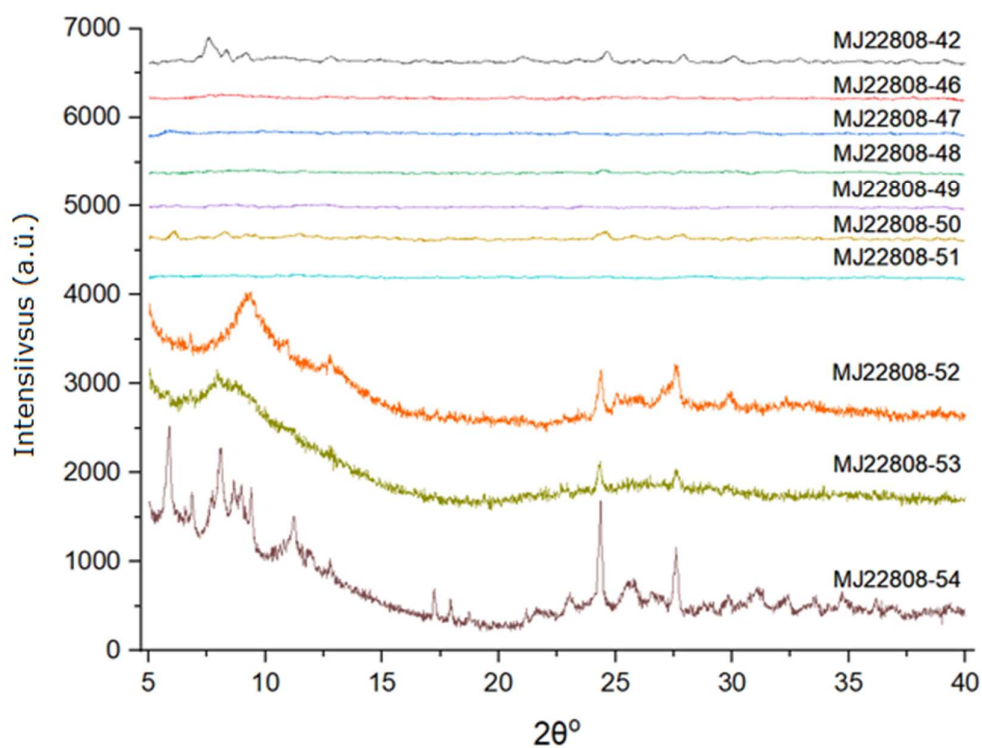
## L2.3 Mehhanokeemiline MOF-808 katseseeria 5 koos PXRD tulemustega

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiinhape, mg	Lisand	Lisand, mL	Jahvatamise aeg, min	Kommentaar
MJ22808-28	280	126	TFA	0.27	180	5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 1.0-1.2 mm; narrow-mouth bottle, HDPE, 15 ml; pesti 50 mL metanooliga
MJ22808-29						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 1.8-2.0 mm; narrow-mouth bottle, HDPE, 15 ml; pesti 50 mL metanooliga
MJ22808-30						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 3.0-3.3 mm; narrow-mouth bottle, HDPE, 15 ml; pesti 50 mL metanooliga
MJ22808-31						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 1.0-1.2 mm; DWK Life Sciences, PET, 20 ml; pesti 50 mL metanooliga
MJ22808-32						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 1.8-2.0 mm; DWK Life Sciences, PET, 20 ml; pesti 50 mL metanooliga
MJ22808-33						5,4g ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 3.0-3.3 mm; DWK Life Sciences, PET, 20 ml; pesti 50 mL metanooliga



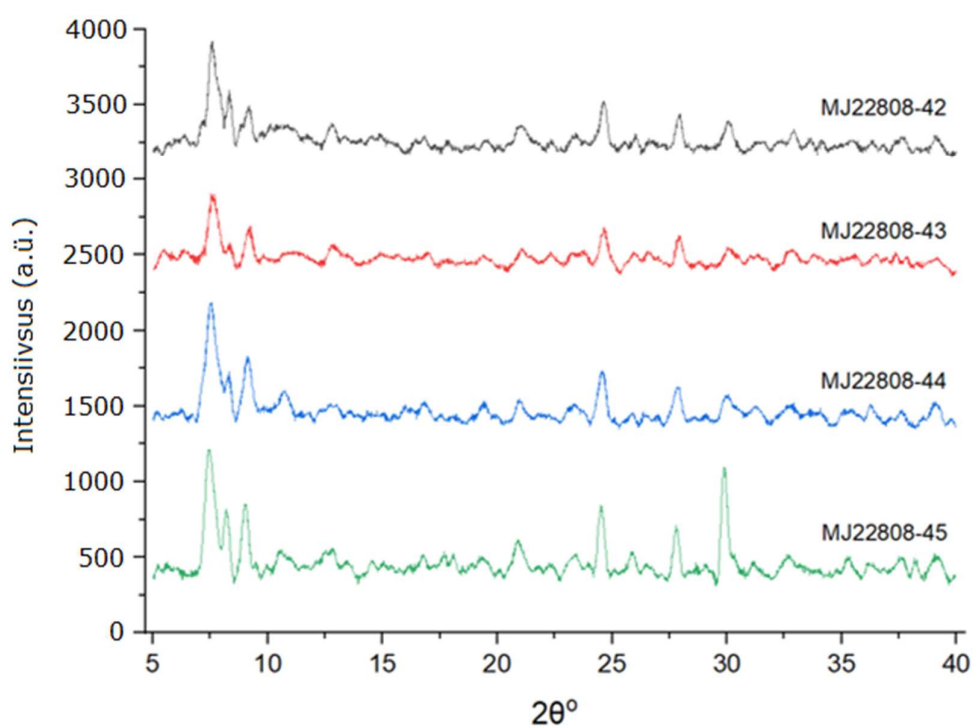
## L2.4 Mehhanokeemiline MOF-808 katseseeria 6 koos PXRD tulemustega

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiinhape, mg	Lisand	Lisand, mL	Jahvatamise aeg, min	Kommentaar
MJ22808-42	280	126	TFA	0.27	180	5 ZrO <sub>2</sub> Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm (ligikaudu 5,4g); Fritsch jahvatusanum ZrO <sub>2</sub> 12 ml
MJ22808-46			-			
MJ22808-47			DMF			
MJ22808-48			Diklorometaan			
MJ22808-49			Vesi			
MJ22808-50			Metanool			
MJ22808-51			Etanool			
MJ22808-52			Atsetoon			
MJ22808-53			Äädikhape			
MJ22808-54			Sipelghape			



## L2.6 Mehhanokeemiline MOF-808 katseseeria 7 koos PXRD tulemustega

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiinhape, mg	Lisand	Lisand, mL	Jahvatamise aeg, min	Kommentaar
MJ22808-42	280	126	TFA	0.27	180	5 ZrO2 Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm (ligikaudu 5,4g); Fritsch jahvatusanum ZrO2 12 ml
MJ22808-43						5,4g ZrO2 Silibeads ZY-P 3.0-3.3 mm; Fritsch jahvatusanum ZrO2 12 ml
MJ22808-44						5,4g ZrO2 Silibeads ZY-P 1.8-2.0 mm; Fritsch jahvatusanum ZrO2 12 ml
MJ22808-45						5,4g ZrO2 Silibeads ZY-P 1.0-1.2 mm; Fritsch jahvatusanum ZrO2 12 ml



### Lisa 3 Geelide MJ23-2 ja MJ23-3 katsekäik

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiin hape, mg	Lisand	Lisand, mL	Solvent	Solvent, mL	Kommentaar
MJ23-2	280	126	TFA	0.41	DMF	1	15 ml klaasviaali lisati klaster, linker ja TFA. Lisati 0.5 mL kaupa DMF-I ning sonikeeriti 10 minutit peale igat lisamist. Reagendid ei lahustunud täielikult peale viimast DMF-i koguse lisamist ning 20 minutitist sonikeerimist. Geeli ei tekkinud.
MJ23-3						1.5	15 ml klaasviaali lisati klaster, linker ja DMF ning sonikeeriti 30 minutit - reagendid olid viaali põhjas kinni. Lisati kaks kolmandikku TFA-st ning peale sonikeerimist olid reagendid ikka veel viaali põhjas kinni. Lisati viimane kolmandik TFA-st ning sonikeeriti. Geeli ei tekkinud

### L3.1 Geelide MJ23-10 ja MJ23-11 katsekäik

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiin hape, mg	Lisand	Lisand, mL	Solvent	Solvent, mL	Kommentaar
MJ23-10	280	126	TFA	0.06	DMF	3	15 mL klaasviaalis moodustati DMF-i ja klastri suspensioon. TFA-d lisati 0.01 mL haaval. 0.06 mL TFA lisamisel lahustus klaster. Linker lisati sonikeerimise ajal viaali. Lahus muutus koheselt geeliks.
MJ23-11						1	15 mL klaasviaali lisati 2 mL DMF-i, klaster ja TFA. Linker lahustati 1 mL DMF-is ning see lisati klastri lahusele samal ajal kui see oli sonikaatoril. Lahus muutus koheselt geeliks

### L3.2 Geelide MJ23-4 ja MJ23-5 katsekäik

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiin hape, mg	Lisand	Lisand, mL	Solvent	Solvent, mL	Kommentaar
MJ23-4	280	126	TFA	0.27	DMF	1	12 mL Fritschi ZrO2 jahvatusanumasse lisati klaster, linker ning 5 ZrO2 Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm. Tahkeid reagente segati kuulveskis 5 minutit 100 rpm juures. Lisati TFA ja DMF ning jahvatati 30 minutit 650 rpm juures. Peale jahvatamist olid anumaski väike reagentide klomp ning viskoosne läbipaistev vedelik, mis jäeti eppendorf viaali. Järgmine päev oli vedelik muutunud geeliks
MJ23-5						1.5	12 mL Fritschi ZrO2 jahvatusanumasse lisati klaster, linker ning 5 ZrO2 Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm. Tahkeid reagente segati kuulveskis 5 minutit 100 rpm juures. Lisati TFA ja DMF ning jahvatati 30 minutit 650 rpm juures. Peale jahvatamist oli anumaski väga viskoosne läbipaistev vedelik, mis jäeti eppendorf viaali. Vedelik ei muutunud geeliks ka peale nädalast seismist.

### L3.3 Geeli MJ23-18 katsekäik

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiin hape, mg	Lisand	Lisand, mL	Solvent	Solvent, mL	Kommentaar
MJ23-18	1400	630	TFA	0.3	DMF	9.5	45 mL Fritschi ZrO2 jahvatusanumasse lisati klaster, TFA, 4.5 mL DMF ning 15 ZrO2 Silibeads ZY-P 6.5-7.5 mm. Segati kuulveskis 5 minutit 100 rpm juures - klaster oli lahustunud. Linker lahustati sonikaatoril 5 mL DMF-is ning lisati klastri lahusele. Segati jahvatati 30 minutit 650 rpm juures. Peale jahvatamist tekkis pehme poolläbipaistev geel.

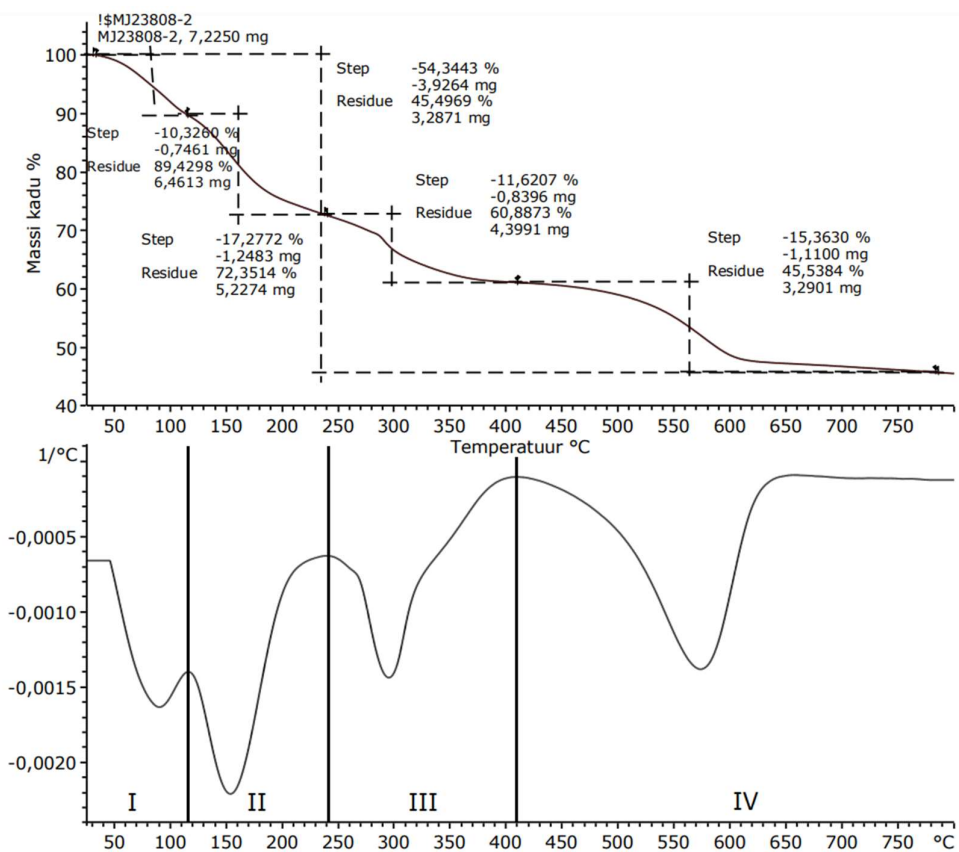
### L3.4 Geeli MJ23-16 katsekäik

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiin hape, mg	Lisand	Lisand, mL	Solvent	Solvent, mL	Kommentaar
MJ23-16	1400	630	TFA	0.3	DMF	7.5	45 mL Fritschi ZrO2 jahvatusanumasse lisati klaster, linker ning 15 ZrO2 Siliibeads ZY-P 6.5-7.5 mm. Tahkeid reagente segati kuulveskis 5 minutit 100 rpm juures. Lisati TFA ja DMF ning jahvatati 30 minutit 650 rpm juures. Peale jahvatamist tekkis tugev ja tihke geel. Osa reagentidest oli moodustanud klombi anuma põhja.

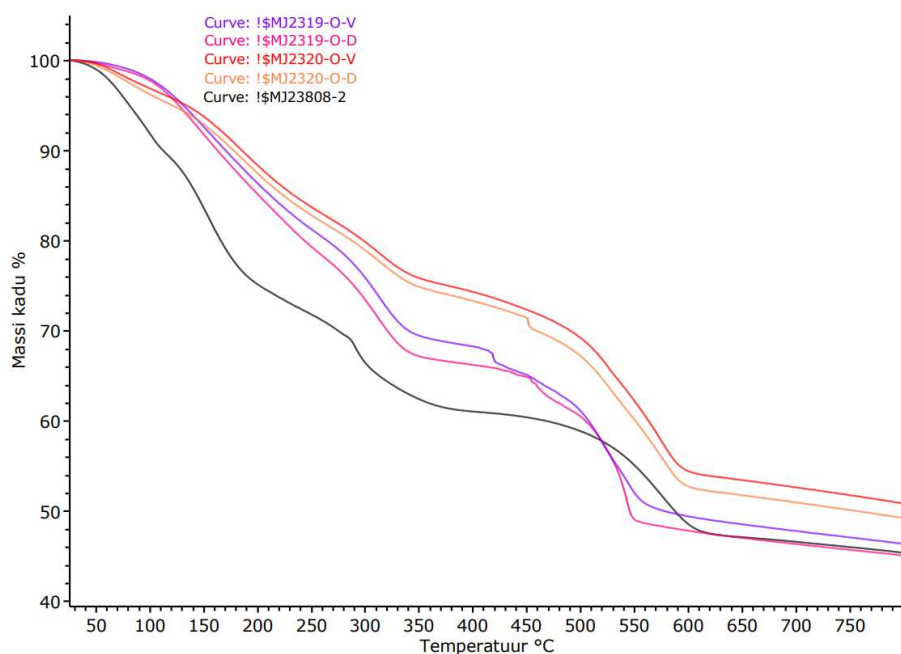
### L3.5 Geeli MJ23-20 katsekäik

Katse nimetus	Klaster, mg	Trimesiin hape, mg	Lisand	Lisand, mL	Solvent	Solvent, mL	Kommentaar
MJ23-20	1400	630	TFA	0.3	DMF	7.5	45 mL Fritschi ZrO2 jahvatusanumasse lisati klaster, TFA, 2.5 mL DMF ning 15 ZrO2 Siliibeads ZY-P 6.5-7.5 mm. Segu segati kuulveskis 5 minutit 100 rpm juures - klaster oli lahustunud. Linker lahustati sonikaatoril 5 mL DMF-is ning lisati klasteri lahusele. Segu jahvatati 120 minutit 650 rpm juures. Peale jahvatamist tekkis tihke valge geel. 10 g geeli pesti DMF-is 3x 80 °C juures ja metanoolis 3x 40 °C juures. Proovid kuivatati eksikaatoril ning rootoraurustil @50 mbar ja 60 °C.

### Lisa 4 MJ23808-2 TGA kõver koos esimese tuletisega

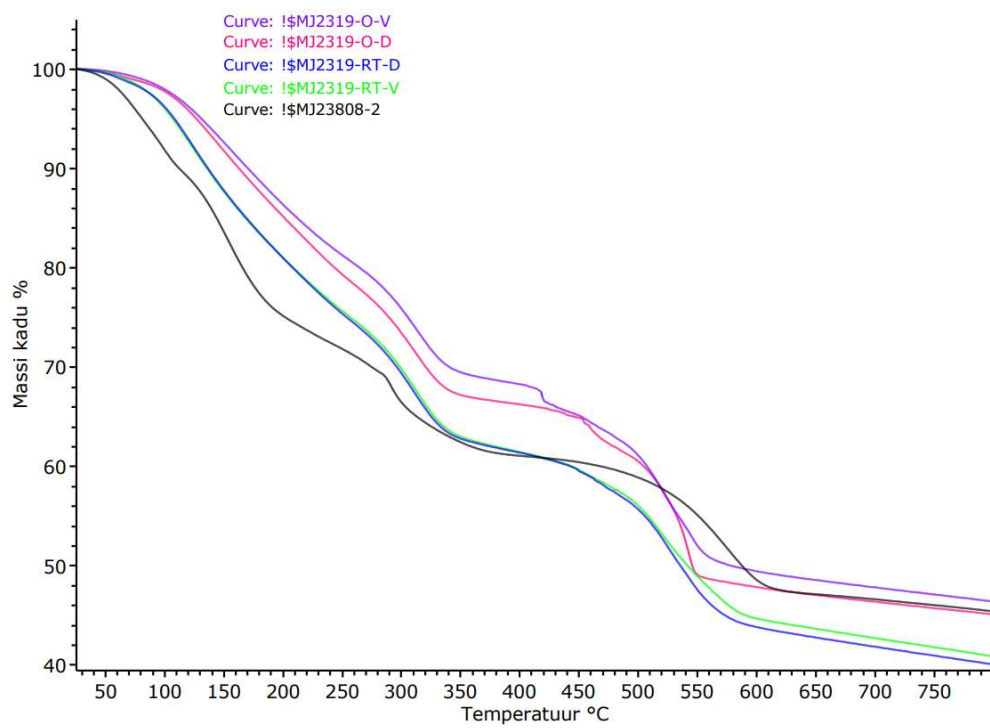


### L4.1 MJ2319-O, MJ2320-O seeriaste ja MJ23808-2 TGA kõverad





## L4.2 MJ2319 seeria ja MJ23808-2 TGA kõverad



## Lisa 5 MJ23808-2 BET pindala analüüsi raport

**Analysis**

Operator: autosorb  
 Sample ID: MJ23808-2  
 Sample Desc: Station 1 - Cell 7  
 Sample Weight: 0.0311 g  
 Approx. Outgas Time: 13.2 hrs  
 Analysis gas: Nitrogen  
 Analysis Time: 43:39 hr:min  
 Analysis Mode: Standard  
 VoidVol. Mode: He Measure

Date: 2023/04/04

Filename: MJ23808-2.qps  
 Comment: Station 1 - Cell 7  
 Instrument: Autosorb iQ Station 1  
 Final Outgas Temp.: 175 °C  
 Non-ideality: 6.58e-05 1/Torr  
 Bath temp.: 77.35 K

**Report**

Operator: autosorb  
 Sample ID: MJ23808-2.qps  
 Sample Desc: Station 1 - Cell 7  
 Sample Weight: 0.0311 g  
 Date: 2023/05/02  
 Extended info: Available  
 CellType: 6mm  
 VoidVol Remeasure: off  
 Warm Zone V: 6.43131 cc

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<u>Adsorbate mode</u>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature: 77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å <sup>2</sup>	Liquid Density: 0.806 g/cc

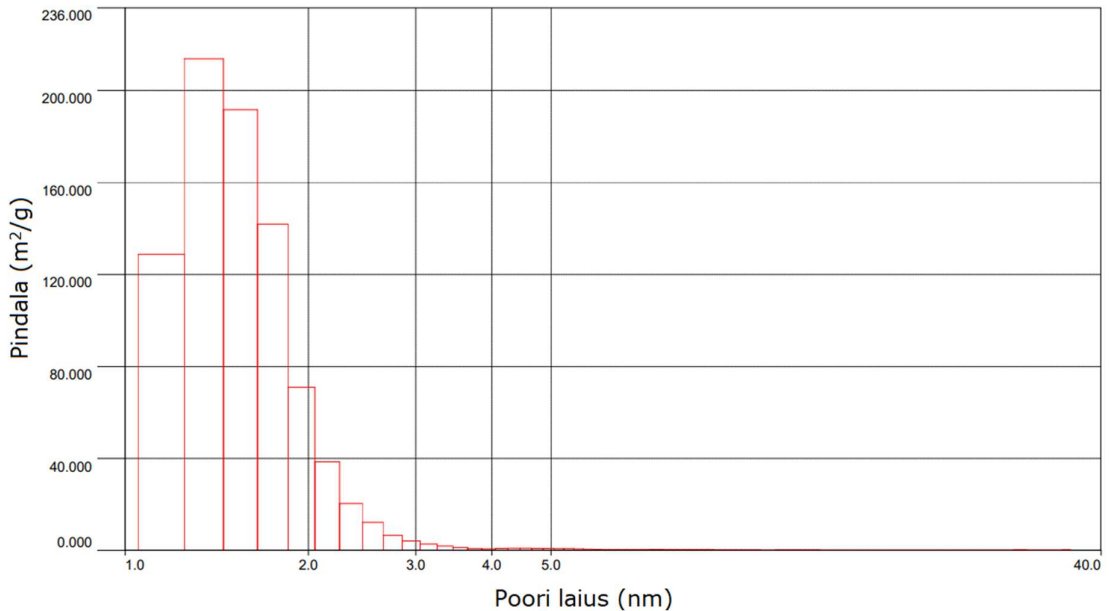
#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]
7.00339e-03	216.9012	2.6016e-02	2.02365e-02	272.3118	6.0687e-02
8.02553e-03	222.1524	2.9139e-02	2.51502e-02	290.9224	7.0954e-02
9.03093e-03	227.0396	3.2116e-02	2.90947e-02	306.4862	7.8231e-02
1.00681e-02	231.7963	3.5106e-02			

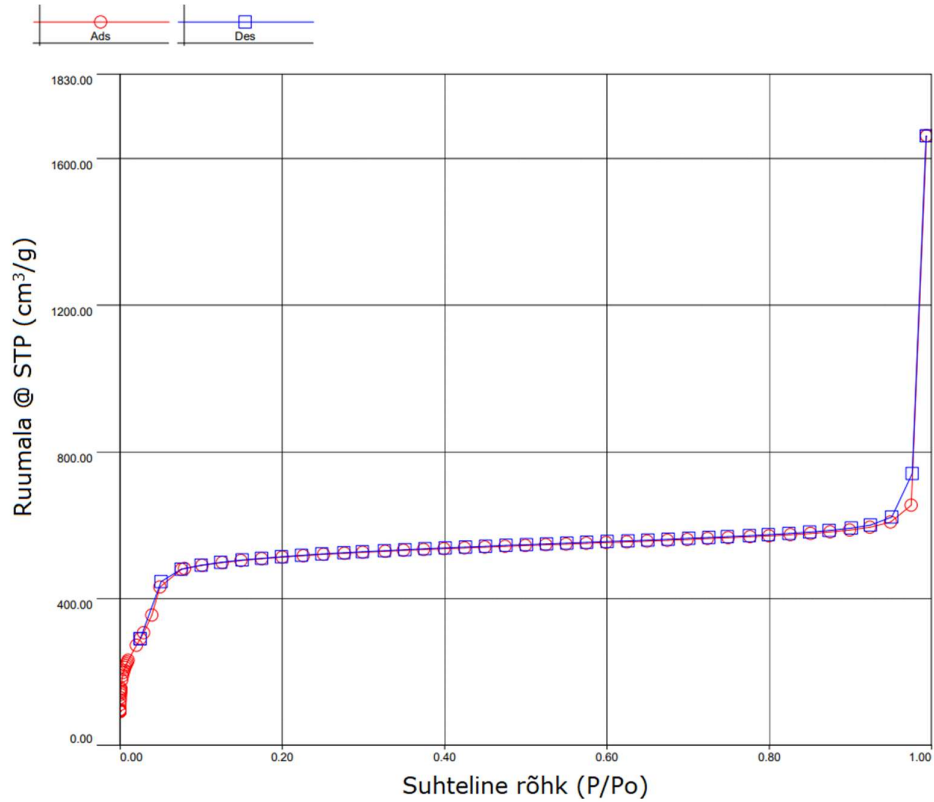
#### BET summary

Slope = 2.387 1/g  
 Intercept = 1.042e-02 1/g  
 Correlation coefficient, r = 0.998480  
 C constant = 230.064  
 Surface Area = 1452.373 m<sup>2</sup>/g

### L5.1 MJ23808-2 poorde jaotuse histogram



## L5.2 MJ23808-2 lämmastiku adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid 77 K juures



## L5.3 MJ2319-RT-D BET pindala analüüsi raport

<b>Analysis</b>		<b>Report</b>					
Operator:	autosorb	Date:	2023/03/29	Operator:	autosorb	Date:	2023/05/02
Sample ID:	MJ2319-RT-D	Filename:	MJ2319-RT-D.qps				
Sample Desc:	Station 1- Cell 1	Comment:	ST1-CELL1				
Sample Weight:	0.0392 g	Instrument:	Autosorb iQ Station 1	Extended info:	Available		
Approx. Outgas Time:	12.9 hrs	Final Outgas Temp.:	135 °C	CellType:	6mm		
Analysis gas:	Nitrogen	Non-ideality:	6.58e-05 1/Torr	VoidVol Remeasure:	off		
Analysis Time:	25:23 hr:min	Bath temp.:	77.35 K	Warm Zone V:	6.38957 cc		
Analysis Mode:	Standard						
VoidVol. Mode:	He Measure	Cold Zone V:	1.18959 cc				

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<u>Adsorbate model</u>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature 77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å²	Liquid Density: 0.806 g/cc

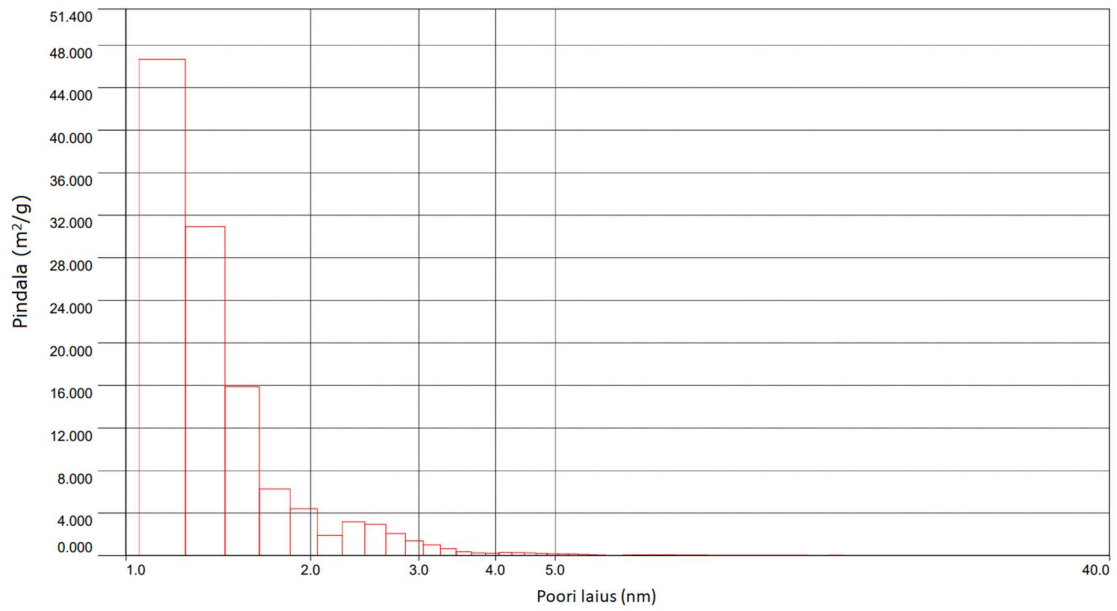
#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]
7.00763e-03	81.8208	6.9010e-02	1.01048e-02	84.6606	9.6473e-02
8.01443e-03	82.9074	7.7969e-02	2.04086e-02	89.6279	1.8598e-01
9.00788e-03	83.8668	8.6719e-02	3.03401e-02	93.0989	2.6891e-01

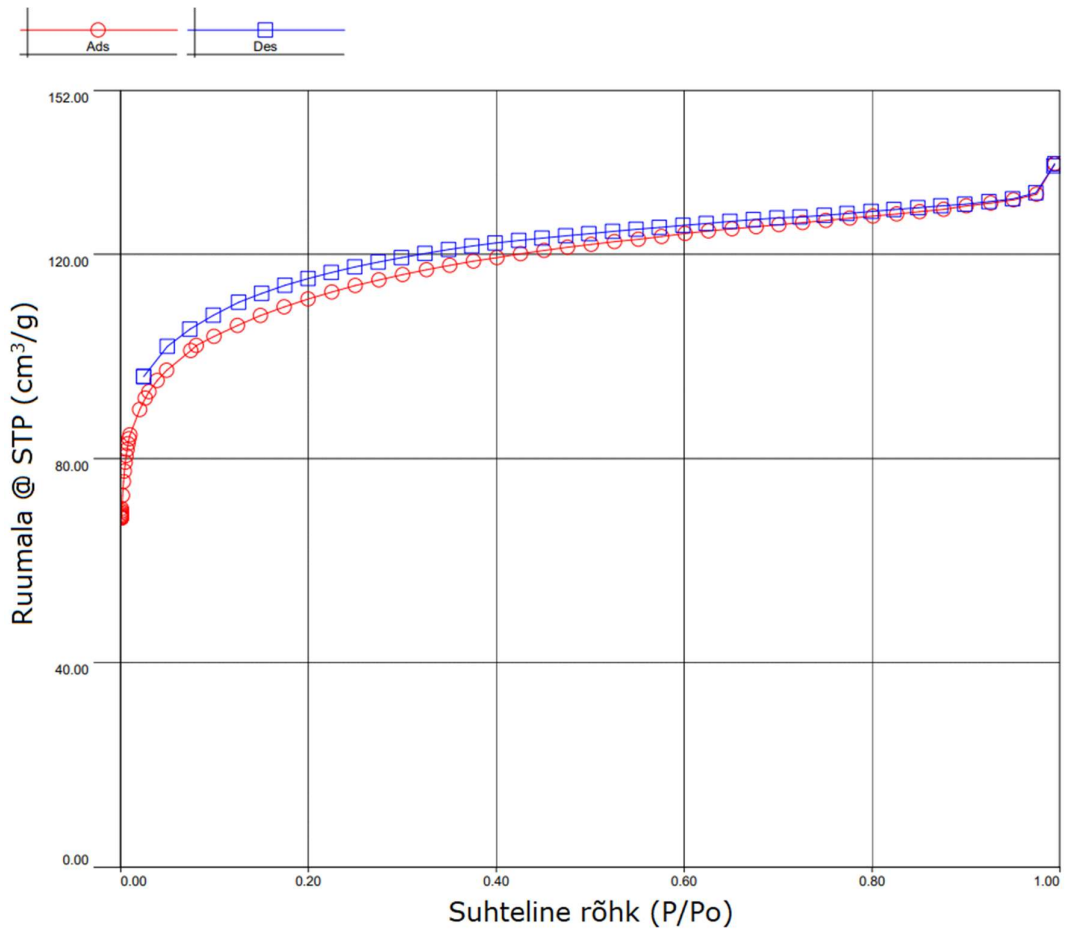
#### BET summary

Slope = 8.578 1/g  
 Intercept = 9.482e-03 1/g  
 Correlation coefficient, r = 0.999949  
 C constant = 905.693  
 Surface Area = 405.512 m²/g

### L5.4 MJ2319-RT-D pooride jaotuse histogram



### L5.5 MJ2319-RT-D lämmastiku adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid 77 K juures



## L5.6 MJ2319-RT-V BET pindala analüüsi raport

### Analysis

Operator: autosorb  
 Sample ID: MJ2319-RT-V  
 Sample Desc: Station 3 - Cell 2  
 Sample Weight: 0.0492 g  
 Approx. Outgas Time: 12.9 hrs  
 Analysis gas: Nitrogen  
 Analysis Time: 25:24 hr:min  
 Analysis Mode: Standard  
 VoidVol. Mode: He Measure

Date: 2023/03/29

Filename: MJ2319-RT-V.qps  
 Comment: St3-Cell 2  
 Instrument: Autosorb iQ Station 3  
 Final Outgas Temp.: 135 °C  
 Non-ideality: 6.58e-05 1/Torr  
 Bath temp.: 77.35 K

### Report

Operator: autosorb  
 Sample ID: MJ2319-RT-V.qps  
 Comment: St3-Cell 2  
 Instrument: Autosorb iQ Station 3  
 Final Outgas Temp.: 135 °C  
 Non-ideality: 6.58e-05 1/Torr  
 Bath temp.: 77.35 K

Date: 2023/05/02

Extended info: Available  
 CellType: 6mm

VoidVol Remeasure: off  
 Warm Zone V: 10.9668 cc

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate model</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature: 77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å <sup>2</sup>	Liquid Density: 0.806 g/cc

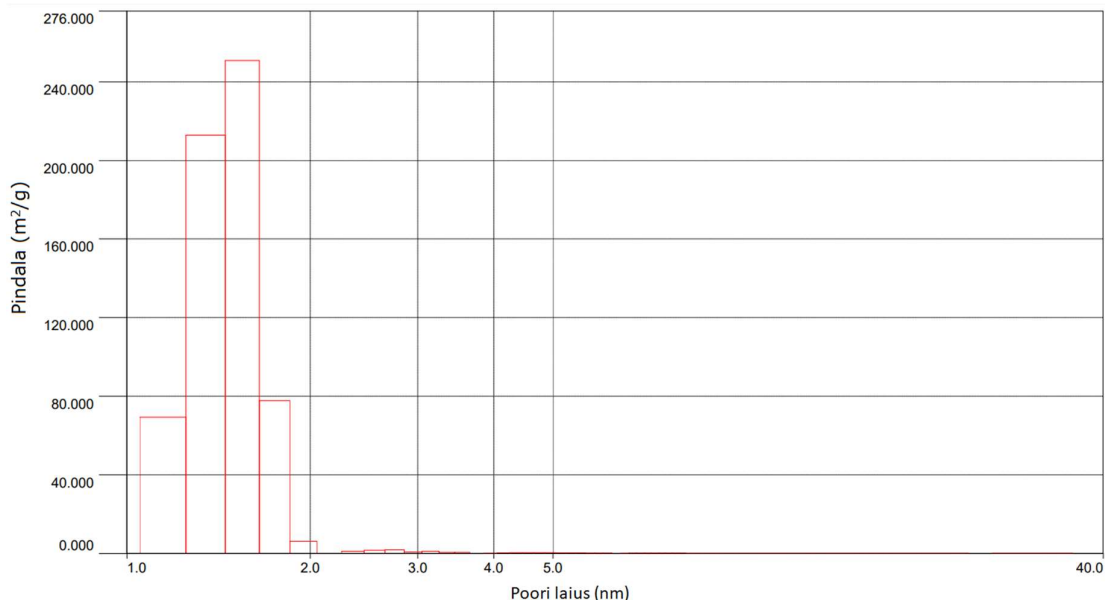
#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]
7.02366e-03	133.8737	4.2275e-02	2.01122e-02	170.3198	9.6420e-02
8.03357e-03	137.3293	4.7184e-02	2.52279e-02	183.5776	1.1280e-01
9.06219e-03	140.6601	5.2020e-02	2.91208e-02	193.8624	1.2379e-01
1.00592e-02	143.7064	5.6576e-02			

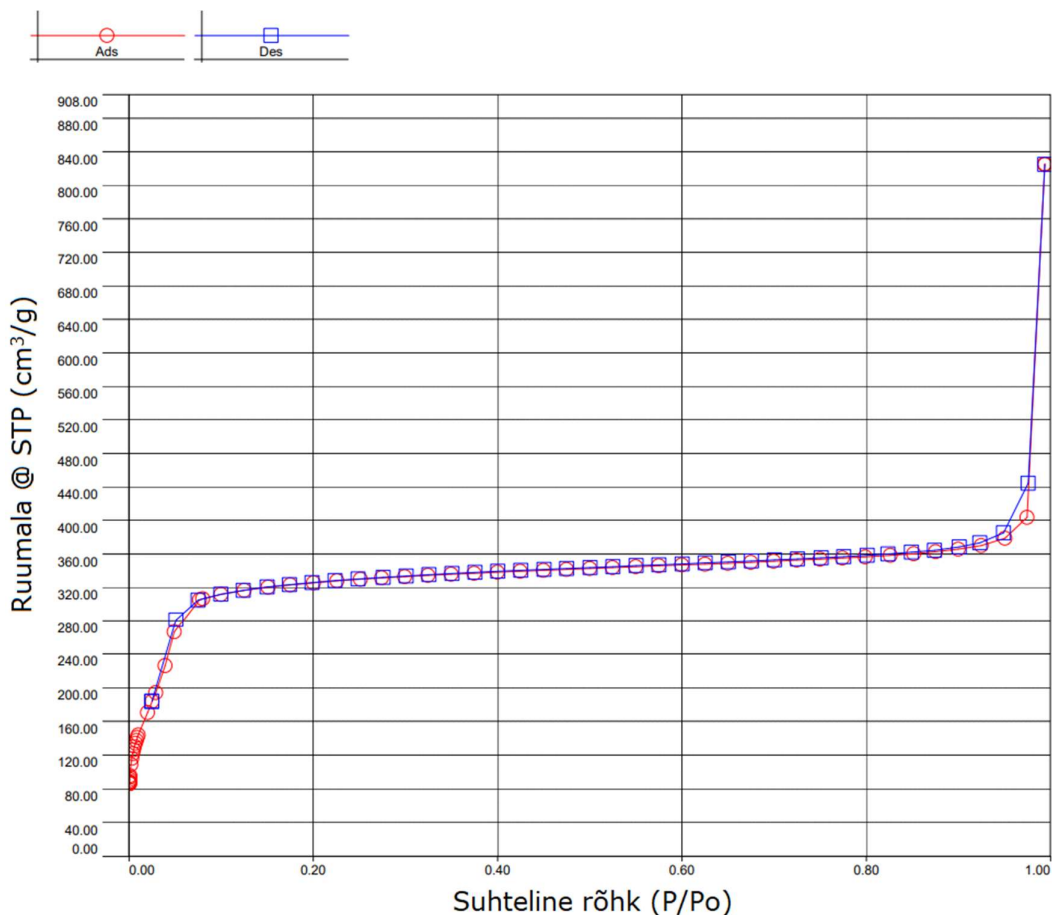
#### BET summary

Slope = 3.728 1/g  
 Intercept = 1.801e-02 1/g  
 Correlation coefficient, r = 0.998169  
 C constant = 208.004  
 Surface Area = 929.672 m<sup>2</sup>/g

## L5.7 MJ2319-RT-V pooride jaotuse histogram



## L5.8 MJ2319-RT-V lämmastiku adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid 77 K juures



## L5.9 MJ2319-O-D BET pindala analüüsi raport

<b>Analysis</b>		<b>Date:</b> 2023/03/16		<b>Report</b>		<b>Date:</b> 2023/05/02	
<b>Operator:</b>	autosorb	<b>Filename:</b>	MJ2319-O-D.qps	<b>Operator:</b>	autosorb		
<b>Sample ID:</b>	MJ2319-O-D	<b>Comment:</b>	Station 1-Cell 6				
<b>Sample Desc:</b>		<b>Instrument:</b>	Autosorb iQ Station 1				
<b>Sample Weight:</b>	0.0402 g	<b>Final Outgas Temp.:</b>	135 °C	<b>Extended info:</b>	Available		
<b>Approx. Outgas Time:</b>	12.9 hrs	<b>Non-ideality:</b>	6.58e-05 1/Torr	<b>CellType:</b>	6mm		
<b>Analysis gas:</b>	Nitrogen	<b>Bath temp.:</b>	77.35 K	<b>VoidVol Remeasure:</b>	off		
<b>Analysis Time:</b>	14:18 hr:min	<b>Cold Zone V:</b>	1.12327 cc	<b>Warm Zone V:</b>	6.39018 cc		
<b>Analysis Mode:</b>	Standard						
<b>VoidVol. Mode:</b>	He Measure						

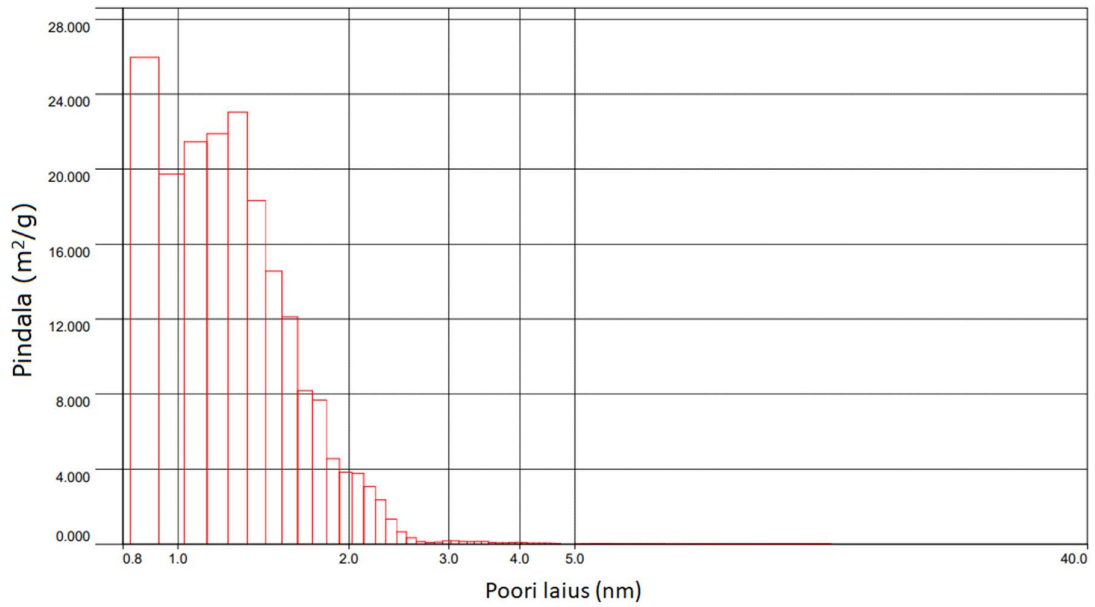
### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

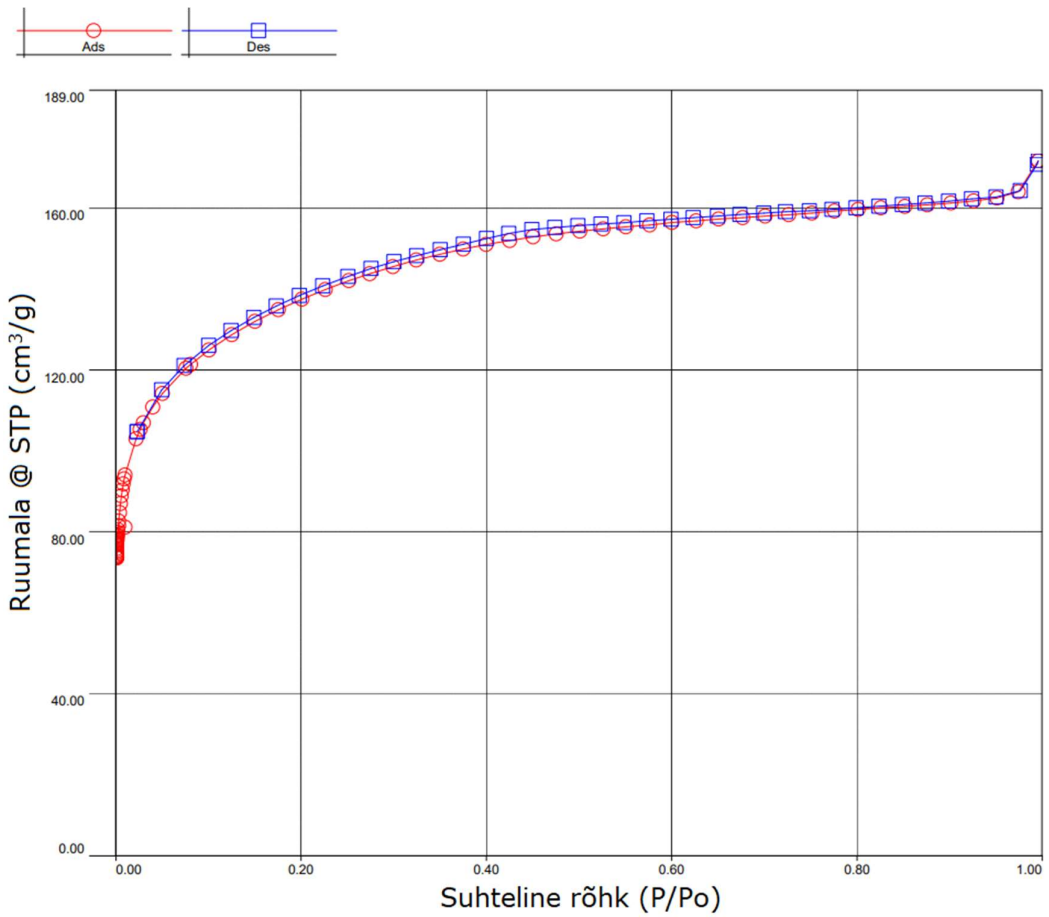
<b>Adsorbate model</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature 77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc

BET summary	
Slope =	142.603 1/g
Intercept =	-2.278e+01 1/g
Correlation coefficient, r =	0.379013
C constant =	-5.259
Surface Area =	29.065 m²/g

## L5.10 MJ2319-O-D poorde jaotuse histogram



**L5.11 MJ2319-O-D lämmastiku adsorptsiooni ja desorptsiooni isothermid 77 K juures**



**L5.12 MJ2319-O-V BET pindala analüüsi raport**

**Analysis**

Operator: autosorb  
 Sample ID: MJ2319-O-V  
 Sample Desc: Station 3-Cell 8  
 Sample Weight: 0.0372 g  
 Approx. Outgas Time: 12.9 hrs  
 Analysis gas: Nitrogen  
 Analysis Time: 18:10 hr:min  
 Analysis Mode: Standard  
 VoidVol. Mode: He Measure

Date: 2023/03/21

**Report**  
 Operator: autosorb  
 Filename: MJ2319-O-V.qps  
 Comment: Station 3- Cell 8  
 Instrument: Autosorb IQ Station 3  
 Final Outgas Temp.: 135 °C  
 Non-ideality: 6.58e-05 1/Torr  
 Bath temp.: 77.35 K

Date: 2023/05/02

Extended info: Available  
 CellType: 6mm

VoidVol Remeasure: off  
 Warm Zone V: 11.0288 cc

Cold Zone V: 1.14018 cc

**Multi-Point BET****Data Reduction Parameters Data**

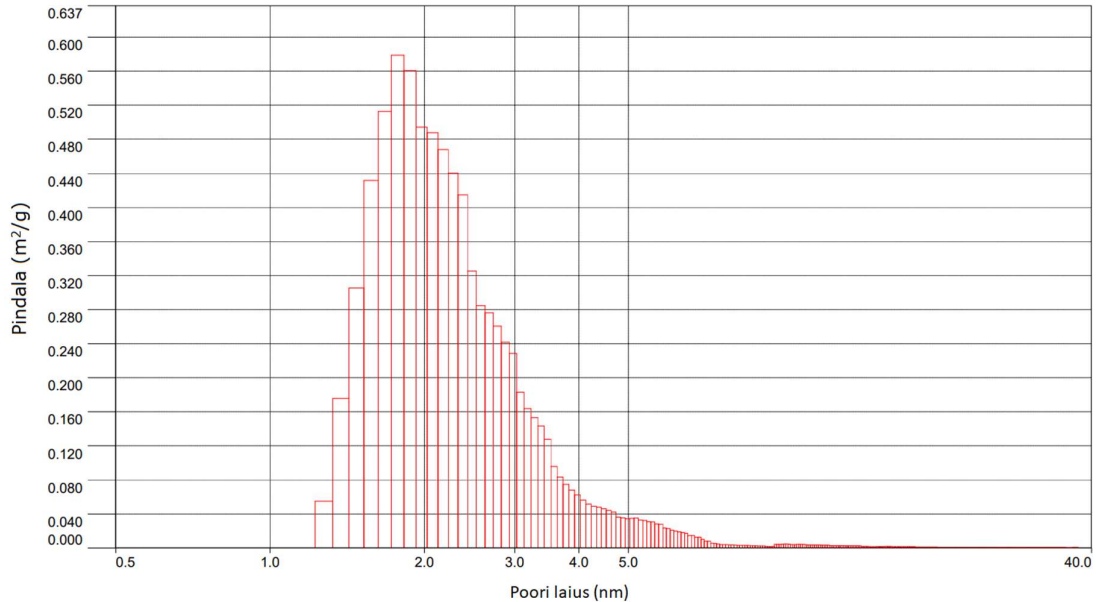
<b>Adsorbate model</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature 77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc

**Multi-Point BET Data**

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]
7.00459e-03	0.9285	6.0788e+00	1.00442e-02	0.9722	8.3500e+00
8.01858e-03	0.9429	6.8592e+00	2.01615e-02	1.0397	1.5836e+01
9.01137e-03	0.9581	7.5941e+00	3.17520e-02	1.1631	2.2559e+01

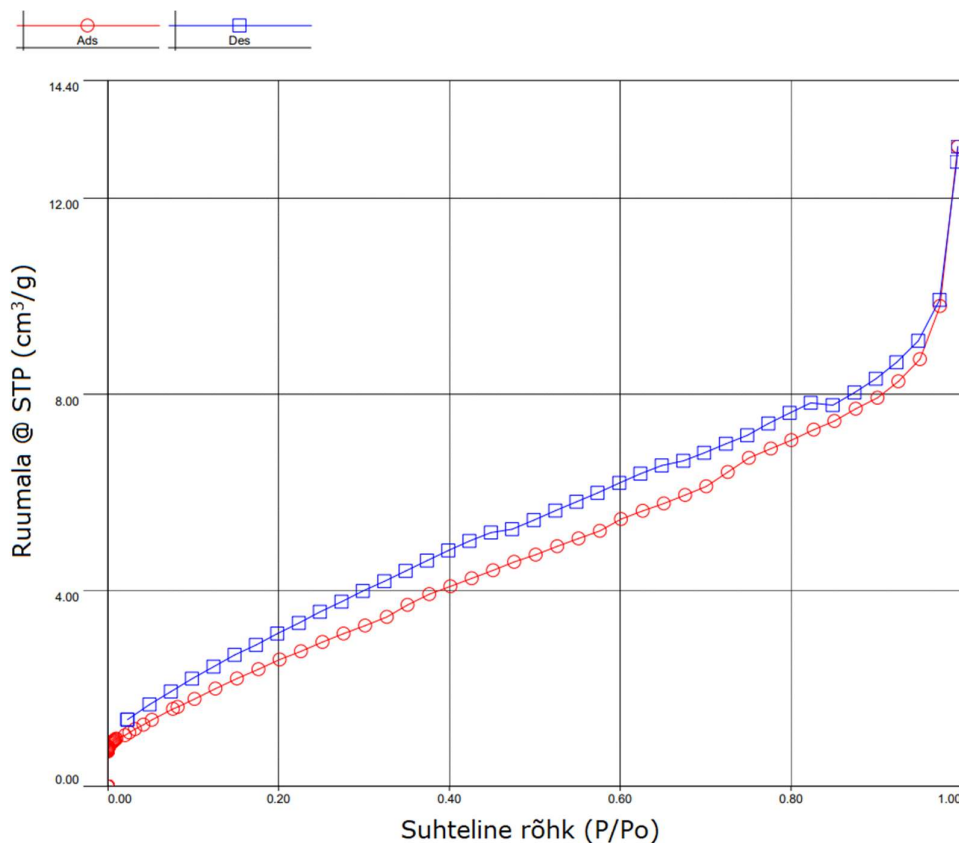
**BET summary**

Slope = 672.495 1/g  
 Intercept = 1.575e+00 1/g  
 Correlation coefficient, r = 0.998417  
 C constant = 428.078  
 Surface Area = 5.166 m²/g

**L5.13 MJ2319-O-V pooride jaotuse histogram**



## L5.14 MJ2319-O-V lämmastiku adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid 77 K juures



## L5.15 MJ2320-O-V BET pindala analüüsi raport

<b>Analysis</b>	operator: autosorb	Date: 2023/04/26	<b>Report</b>	operator: autosorb	Date: 2023/05/02
<b>Operator:</b>	MJ2320-O-V(25.04.23)	Filename: MJ2320-O-V (26.04.2023).qps	<b>Operator:</b>	Station 1 - Cell 1	
<b>Sample ID:</b>	Station 1-Cell 1	Comment: Autosorb IQ Station 1	<b>Sample ID:</b>		
<b>Sample Desc:</b>	0.0199 g	Instrument: Autosorb IQ Station 1	<b>Sample Desc:</b>		
<b>Sample Weight:</b>	13.0 hrs	Final Outgas Temp.: 150 °C	<b>Sample Weight:</b>		
<b>Approx. Outgas Time:</b>	Nitrogen	Non-ideality: 6.58e-05 1/Torr	<b>Approx. Outgas Time:</b>		
<b>Analysis gas:</b>	49:37 hr:min	Bath temp.: 77.35 K	<b>Analysis gas:</b>		
<b>Analysis Time:</b>	Standard	Cold Zone V: 1.12917 cc	<b>Analysis Time:</b>		
<b>Analysis Mode:</b>	He Measure		<b>Analysis Mode:</b>		
<b>VoidVol. Mode:</b>			<b>VoidVol. Mode:</b>		

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate model:</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature: 77.350K	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å²	

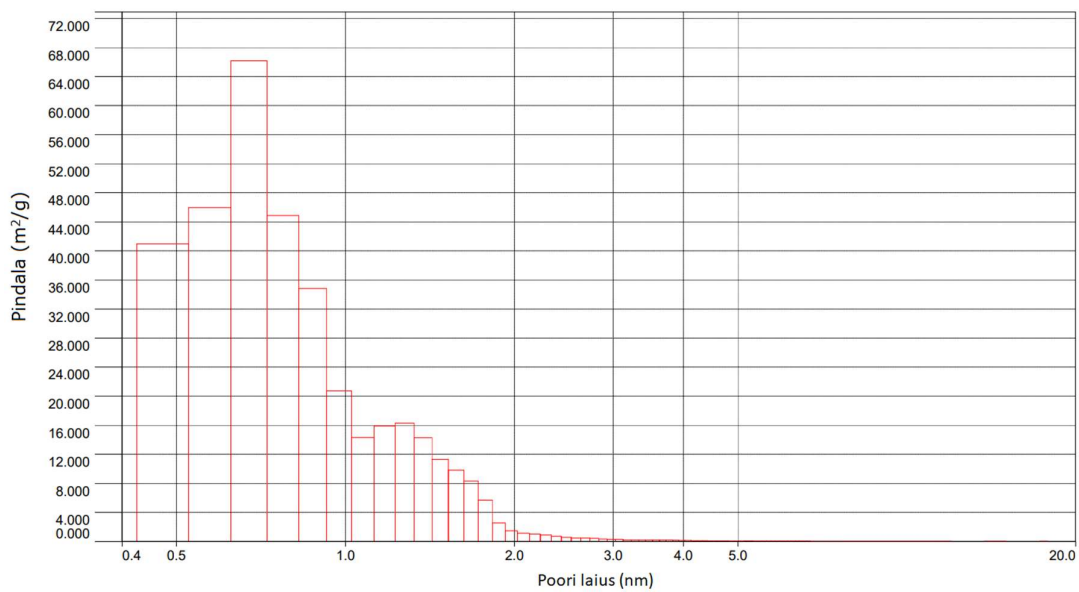
#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]
7.03718e-03	159.0673	3.5649e-02	1.01115e-02	165.9273	4.9257e-02
8.12028e-03	161.6615	4.0519e-02	2.21478e-02	181.5263	9.9833e-02
9.01973e-03	163.8073	4.4458e-02	2.98350e-02	188.8724	1.3028e-01

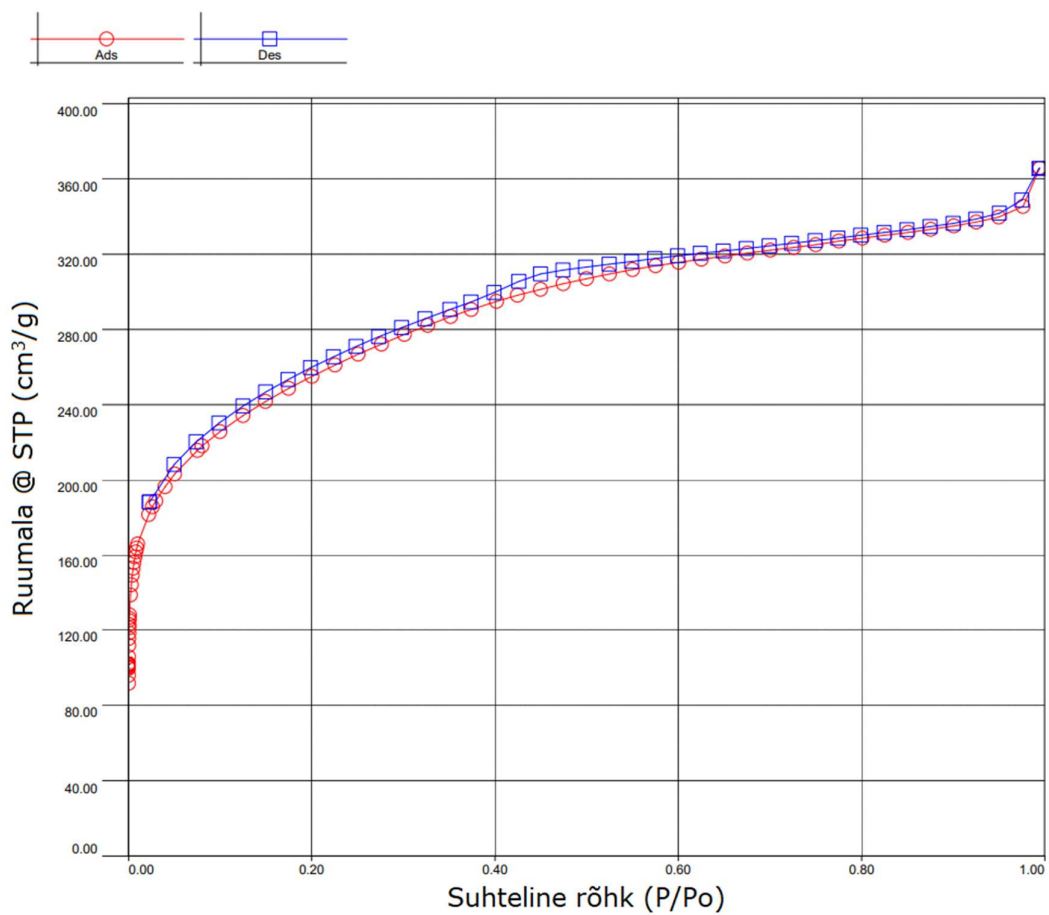
#### BET summary

Slope = 4.156 1/g  
 Intercept = 6.908e-03 1/g  
 Correlation coefficient, r = 0.999898  
 C constant = 602.616  
 Surface Area = 836.570 m²/g

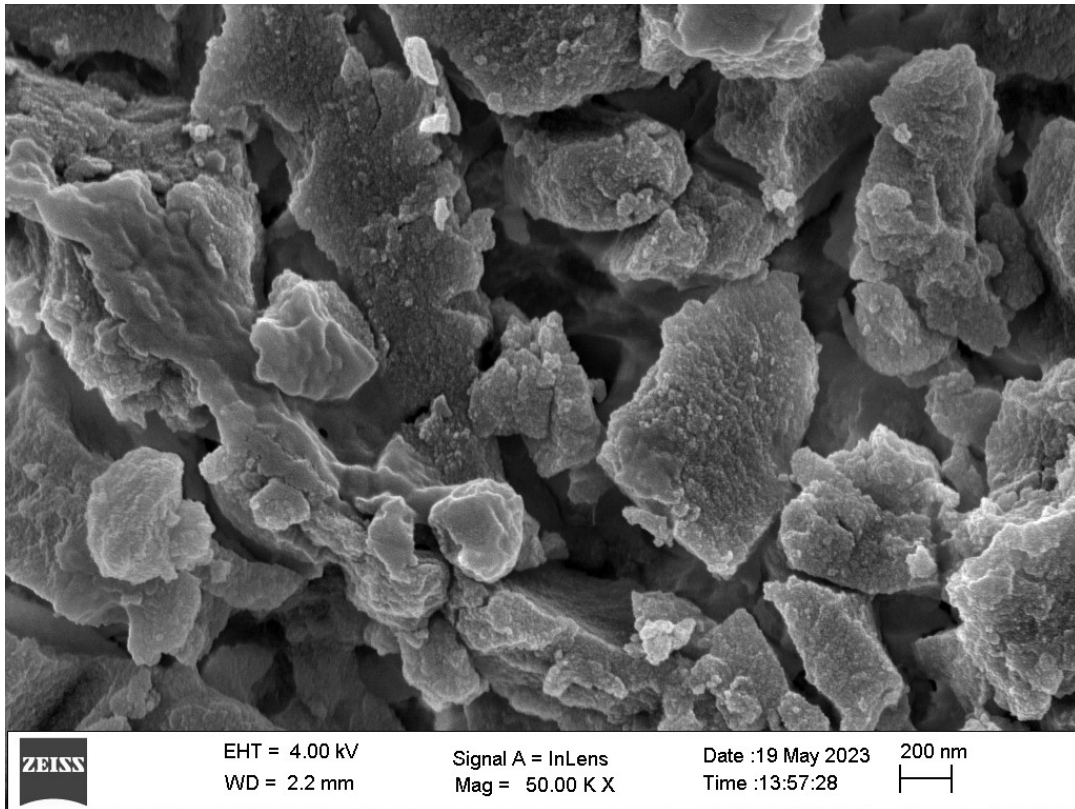
### L5.16 MJ2320-O-V pooride jaotuse histogram



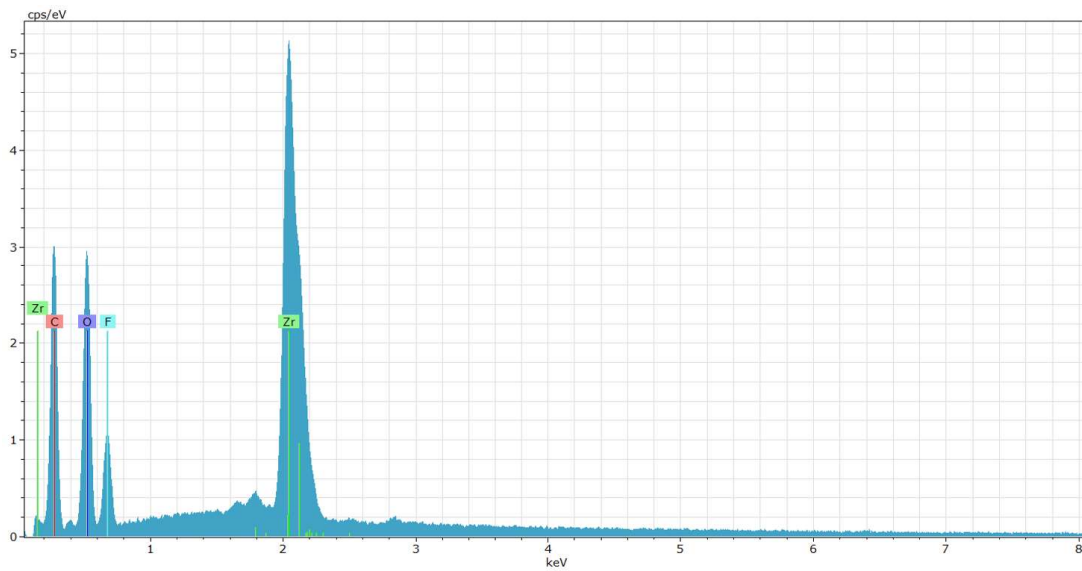
### L5.17 MJ2320-O-V lämmastiku adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid 77 K juures



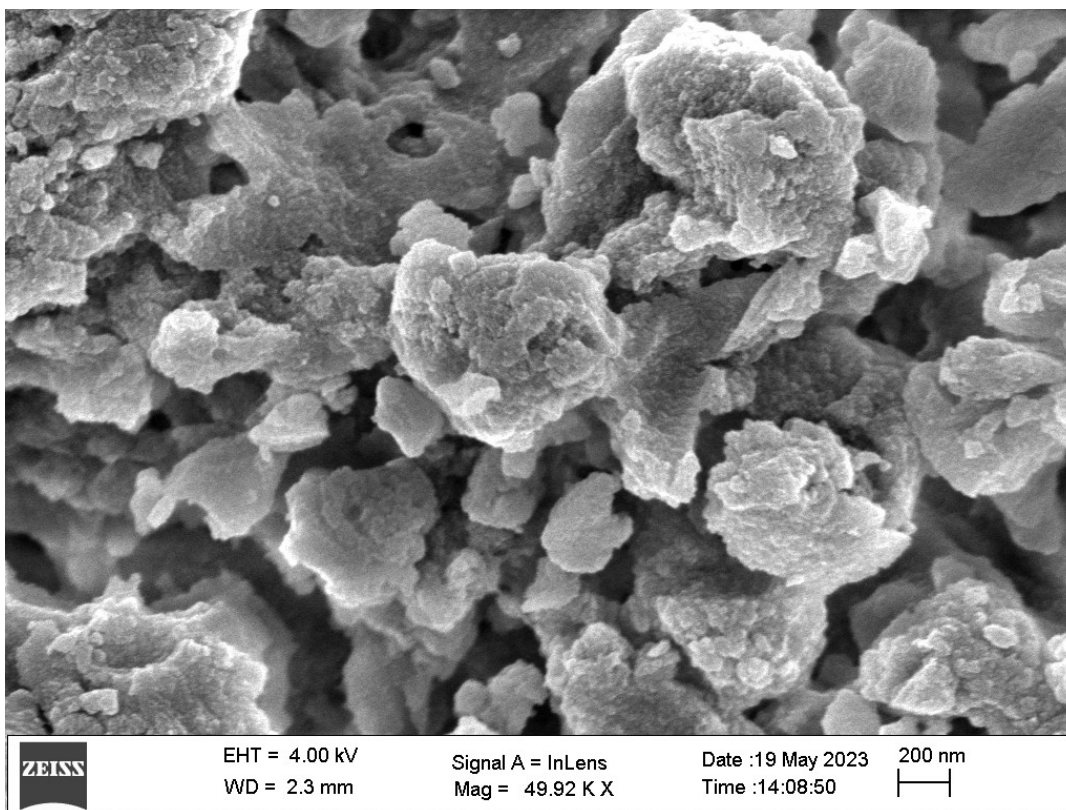
Lisa 6 MJ2319-RT-D SEM pilt 50 000 kordse suurendusega



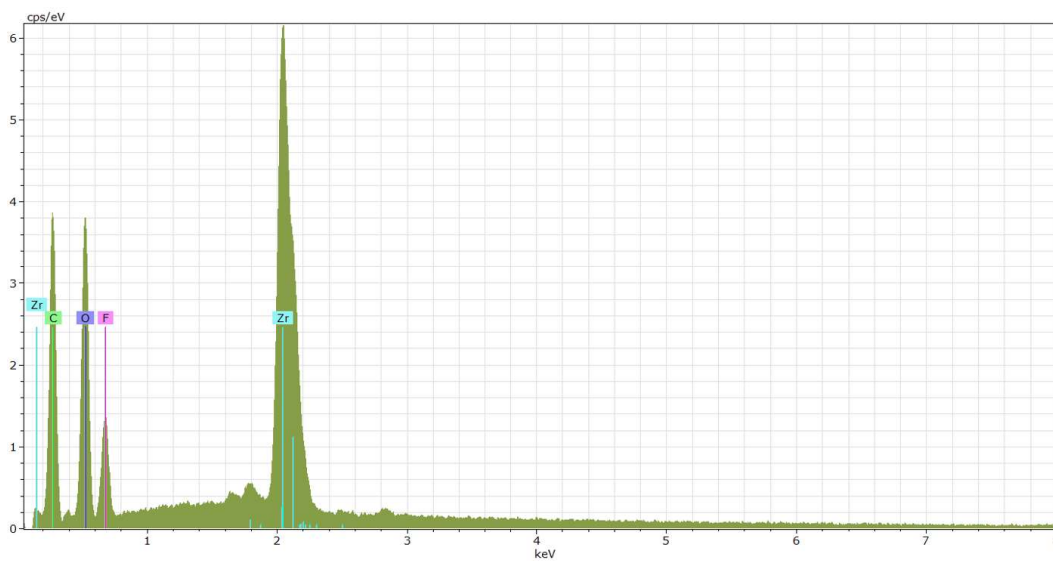
L6.1 MJ2319-RT-D EDS graafik



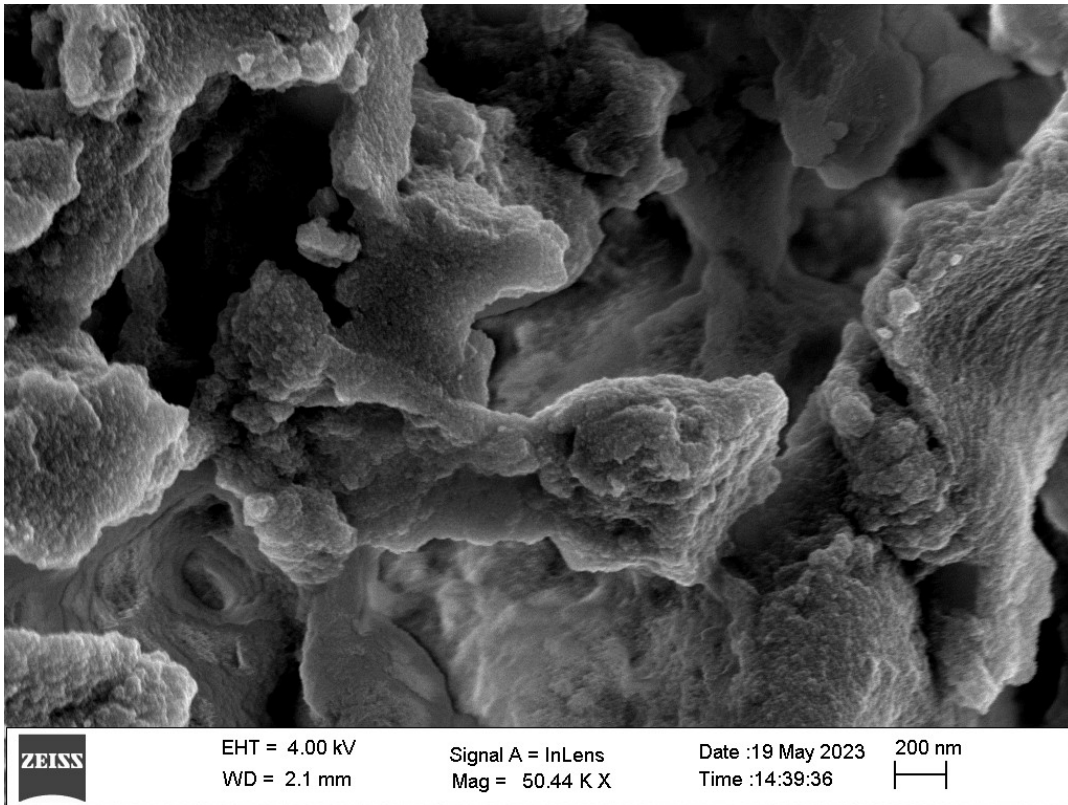
### L6.2 MJ2319-RT-V SEM pilt 50 000 kordse suurendusega



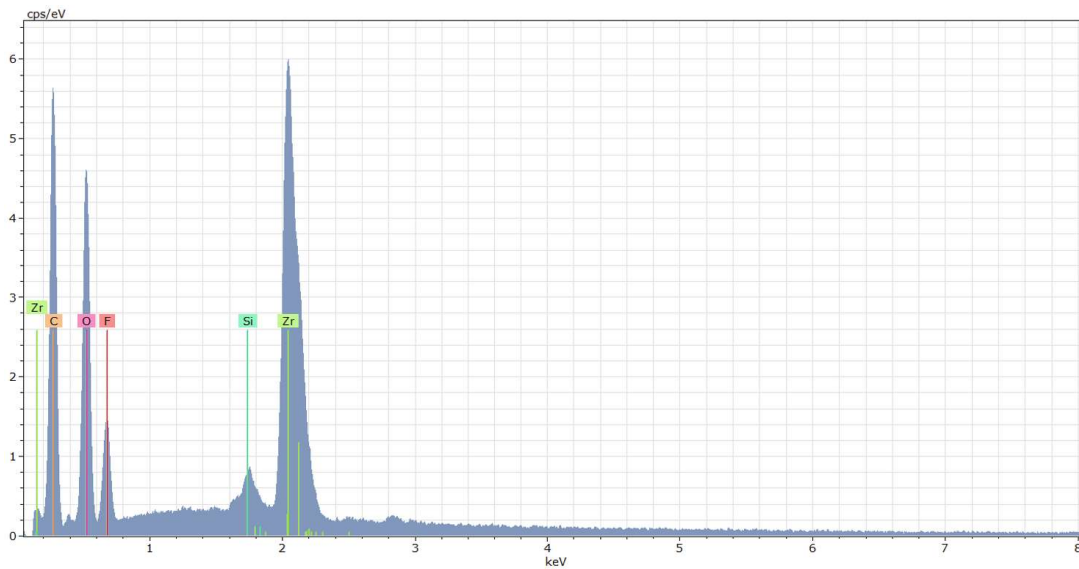
### L6.3 MJ2319-RT-V EDS graafik



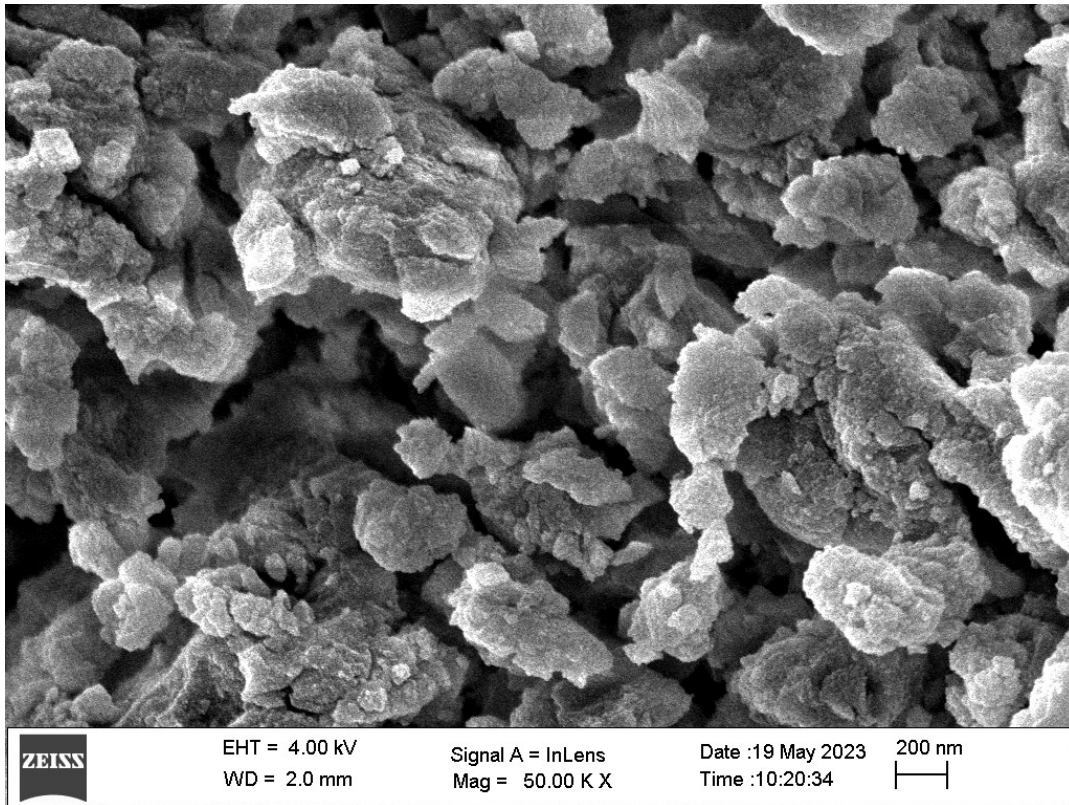
### L6.4 MJ2319-O-D SEM pilt 50 000 kordse suurendusega



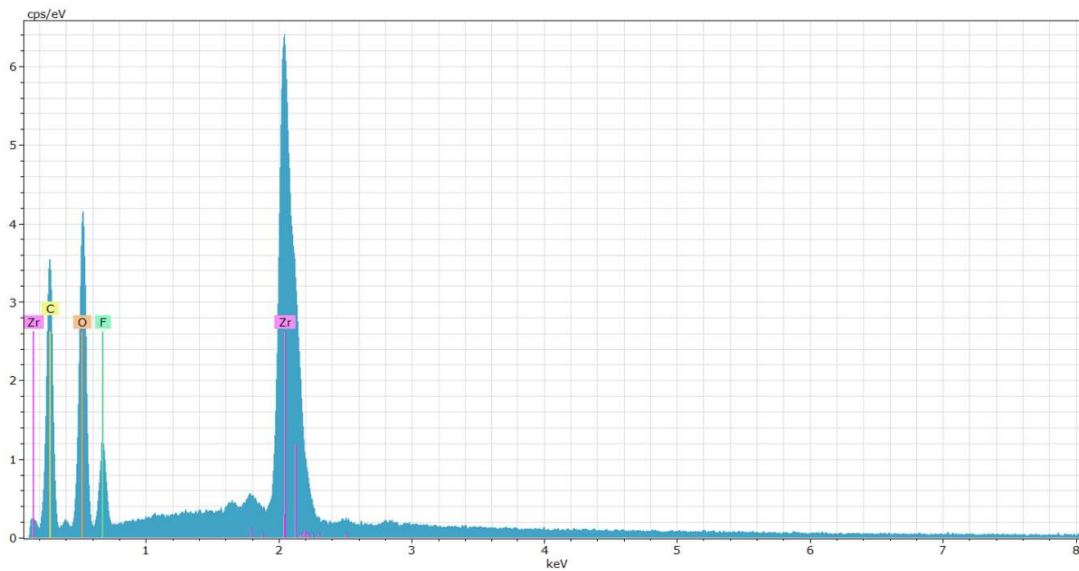
### L6.5 MJ2319-O-D EDS graafik



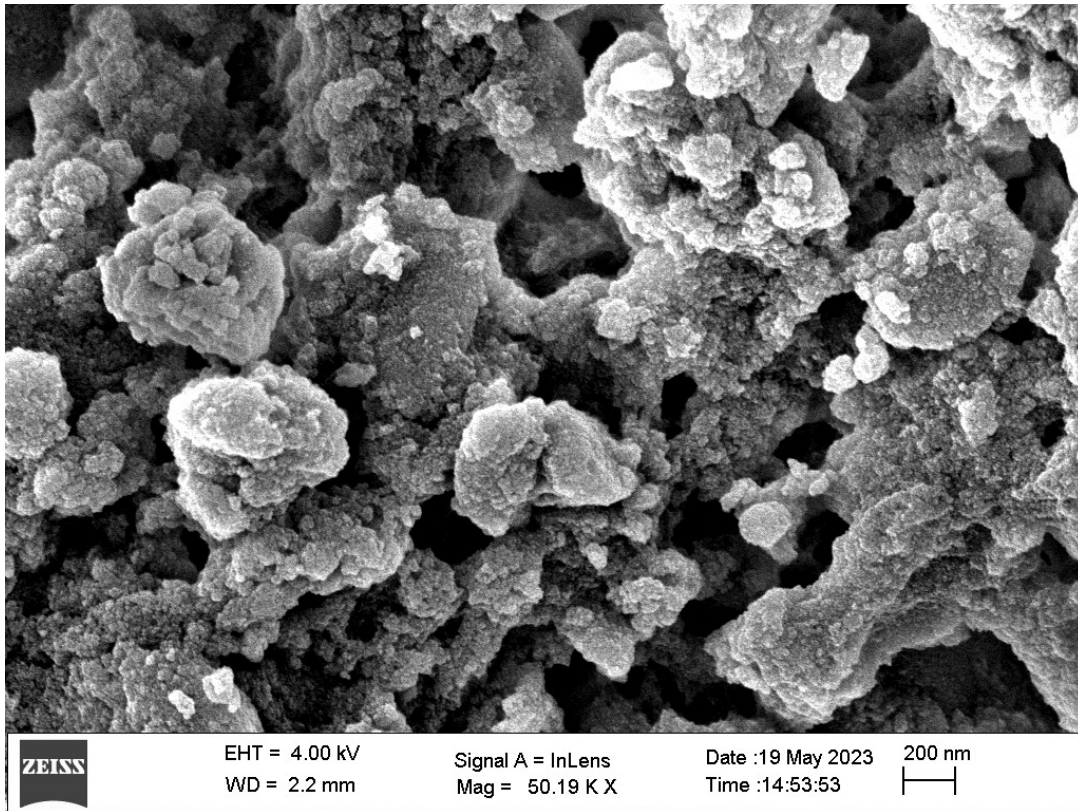
### L6.6 MJ2319-O-V SEM pilt 50 000 kordse suurendusega



### L6.7 MJ2319-O-V EDS graafik



### L6.8 MJ2320-O-V SEM pilt 50 000 kordse suurendusega



### L6.9 MJ2320-O-V EDS graafik

