

ORGAANISET JA METALLO-ORGAANISET EPÄLINEAARISET OPTISET MATERIAALIT

Pro gradu-tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen kemian osasto

23.2.2017

Esa Kukkonen

Tiivistelmä

Tässä tutkielmassa on perehdytty kirjallisuudessa raportoituihin orgaanisiin ja metallo-
orgaanisiin epälineaarisiin optisiin (NLO) materiaaleihin sekä tutkittu mahdollisuutta
valmistaa niitä yksinkertaisista orgaanisista molekyyleistä. Työn kirjallisessa osassa
luodaan lyhyt katsaus NLO-teoriaan sekä käydään läpi orgaanisten ja metallo-
orgaanisten NLO-yhdisteiden lisäksi erilaisia toisen harmonisen säteilyn (SHG)
mittaustekniikoita sekä erilaisia kiteytystekniikoita. Kokeellisessa osuudessa on
valmistettu polaarista molekyyleistä heikoilla vuorovaikutuksilla sitoutuneita
yhdisteitä, joista osalla on havaittu olevan SHG-ominaisuuksia.

Esipuhe

Työn kokeellinen osa on suoritettu Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla vuoden 2016 huhti- ja syyskuun välisenä aikana. Kirjallinen osuus on kirjoitettu vuoden 2016 lokakuun ja vuoden 2017 helmikuun välisenä aikana. Työssä käytetyn kirjallisuuden etsimiseen on käytetty pääasiassa Google Scholar-hakukonetta.

Haluan kiittää työtäni ohjannutta dosentti Jari Konua korvaamattomista neuvoista ja tuesta läpi koko graduprosessin sekä professori Matti Haukkaa kaikesta projektiin liittyneestä avusta. Lisäksi haluan kiittää laboratorioinsinööri Pasi Myllyperkiötä kokeelliseen osuuteen kuuluneiden lasermittausten suorittamisesta. Lopuksi haluan kiittää myös ystäviäni ja sukulaisiani kaikesta tuesta, joita olen heiltä läpi opintojeni saanut.

Jyväskylässä 23.2.2017

Esa Kukkonen

Sisällysluettelo

| | |
|---|------|
| Tiivistelmä | i |
| Esipuhe..... | ii |
| Sisällysluettelo | iii |
| Käytetyt lyhenteet | viii |
| 1 Johdanto | 1 |
| 2 Epälineaariset optiset materiaalit | 2 |
| 2.1 Teoreettinen tarkastelu | 2 |
| 2.2 Mittaustekniikoista | 4 |
| 2.2.1 Kurtz-Perry-pulverimenetelmä | 4 |
| 2.2.2 Muita menetelmiä | 6 |
| 2.3 Kiteytystekniikat | 7 |
| 2.3.1 Siemenkidettä hyödyntävät tekniikat..... | 8 |
| 3 Tavallisimmat kaupalliset NLO-materiaalit..... | 10 |
| 3.1 Kaliumdivetyfosfaatti (KDP) | 10 |
| 3.2 Urea | 11 |
| 3.3 Bariumboraatti (BBO) | 12 |
| 3.4 Muita kaupallisia NLO-materiaaleja | 12 |
| 4 Orgaaniset NLO-materiaalit..... | 13 |
| 4.1 Stilbeenijohdannaiset..... | 14 |
| 4.2 Aminohapot ja niiden suolat..... | 15 |
| 4.2.1 Aminohappojen orgaaniset suolat..... | 16 |
| 4.3 Kalkonijohdannaiset | 18 |
| 4.4 Orgaaniset polymeerit | 20 |
| 4.5 Muita orgaanisia NLO-materiaaleja | 21 |
| 5 Metallo-orgaaniset NLO-materiaalit..... | 26 |
| 5.1 d^{10} -metalleja sisältävät NLO-materiaalit..... | 27 |
| 5.2 Muita metalleja sisältävät NLO-materiaalit | 31 |

| | |
|---|----|
| 5.3 Tioureaa sisältävät metallikompleksit | 34 |
| 5.4 Aminohappoihin perustuvat hybridimateriaalit..... | 36 |
| 5.4.1 Aminohappojen metallikompleksit..... | 36 |
| 5.4.2 Aminohappojen ja epäorgaanisten happojen muodostamat suolat | 37 |
| 6 Yhteenveto | 40 |
| KOKEELLINEN OSA | |
| 7 Työn tarkoitus | 43 |
| 8 Käytetyt reagenssit ja laitteet | 44 |
| 8.1 Käytetyt laitteet | 45 |
| 9 Käytetyt menetelmät | 46 |
| 9.1 Yleinen reaktiokuvaus | 46 |
| 9.2 Muita reaktiometodeja..... | 46 |
| 9.3 Pylväskromatografia..... | 47 |
| 9.4 Lasermittauksista..... | 47 |
| 10 Työn suoritus ja tulokset | 48 |
| 10.1 Yleiskuvaus suoritetuista reaktioista | 48 |
| 10.2 Työn tulokset..... | 51 |
| 10.2.1 Jodofenolin, -aniliinin, -fluorobentseenin ja –anisolin sarjat | 51 |
| 10.2.2 Aromaattiset hapot..... | 58 |
| 10.2.3 Muut sarjat | 64 |
| 11 Yhteenveto | 67 |
| 12 Valmistetut yhdisteet..... | 69 |
| 13 Synteesiohjeet | 70 |
| 13.1 Jodofenolireaktiot | 71 |
| 13.1.1 4-jodofenoli ja 4-nitroaniliini..... | 71 |
| 13.1.2 4-jodofenoli ja N-metyyli-4-nitroaniliini..... | 71 |
| 13.1.3 4-jodofenoli ja N-metyyli-4-nitrosoaniliini | 72 |
| 13.1.4 4-jodofenoli ja 4-aminobentsonitriili (Yhdiste 82)..... | 72 |

| | |
|--|----|
| 13.1.5 4-jodofenoli ja N-metyyli-4-aminobentsonitriili | 74 |
| 13.1.6 4-jodofenoli ja 4-aminopyridiini (Yhdiste 83)..... | 74 |
| 13.1.7 4-jodofenoli ja N-metyyli-4-aminopyridiini | 75 |
| 13.1.8 4-jodofenoli ja 4-merkaptopyridiini..... | 75 |
| 13.2 Jodoaniliinireaktiot | 76 |
| 13.2.1 4-jodoaniliini ja 4-nitroaniliini | 76 |
| 13.2.2 4-jodoaniliini ja 4-aminobentsonitriili | 77 |
| 13.2.3 4-jodoaniliini ja 4-aminopyridiini..... | 77 |
| 13.2.4 4-jodoaniliini ja 4-merkaptopyridiini (Yhdiste 84) | 77 |
| 13.2.5 4-jodoaniliini ja 4-merkaptopyridiini (1:2)..... | 78 |
| 13.2.6 4-jodoaniliini ja N-metyyli-4-nitrosoaniliini | 78 |
| 13.2.7 4-jodoaniliini ja 4-jodofenoli | 79 |
| 13.3 Fluorattujen jodobentseenien reaktiot | 79 |
| 13.3.1 Pentafluorojodobentseeni ja 4-aminopyridiini..... | 79 |
| 13.3.2 Pentafluorojodobentseeni ja 4-nitroaniliini | 79 |
| 13.3.3 1,4-dijodotetrafluorobentseeni ja 4-aminopyridiini (Yhdiste 85)..... | 80 |
| 13.3.4 1,4-dijodotetrafluorobentseeni ja 4-nitroaniliini..... | 80 |
| 13.3.5 1,4-dijodotetrafluorobentseeni ja 4-aminobentsonitriili | 81 |
| 13.3.6 1,4-dijodotetrafluorobentseeni ja 4-merkaptopyridiini (Yhdiste 86)..... | 81 |
| 13.4 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin ja 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin synteesit | 82 |
| 13.4.1 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin ensimmäinen synteesi..... | 82 |
| 13.4.2 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin toinen synteesi | 82 |
| 13.4.3 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin kolmas synteesi..... | 83 |
| 13.4.4 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin neljäs synteesi | 84 |
| 13.4.5 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin viides synteesi..... | 84 |
| 13.4.6 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin ensimmäinen synteesi..... | 85 |
| 13.4.7 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin toinen synteesi..... | 85 |
| 13.5 Reaktiot 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin kanssa | 86 |

| | |
|--|----|
| 13.5.1 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-nitroaniliini..... | 86 |
| 13.5.2 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-aminobentsonitriili | 86 |
| 13.5.3 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-aminopyridiini..... | 87 |
| 13.5.4 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-merkaptopyridiini..... | 87 |
| 13.5.5 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-jodofenoli | 87 |
| 13.6 Isonikotiinihapporeaktiot..... | 88 |
| 13.6.1 Isonikotiinihappo ja 4-jodofenoli | 88 |
| 13.6.2 Isonikotiinihappo ja 4-jodoaniliini | 88 |
| 13.6.3 Isonikotiinihappo ja 4-jodobentsoehappo | 89 |
| 13.6.4 Isonikotiinihappo ja 4-aminobentsonitriili | 89 |
| 13.7 Jodobentsoehapporeaktiot | 89 |
| 13.7.1 4-jodobentsoehappo ja 4-aminopyridiini (Yhdiste 87)..... | 89 |
| 13.7.2 4-jodobentsoehappo ja 4-merkaptopyridiini (Yhdiste 88)..... | 90 |
| 13.7.3 4-jodobentsoehappo ja 4-merkaptopyridiini (1:2)..... | 90 |
| 13.7.4 4-jodobentsoehappo ja 4-aminobentsonitriili | 91 |
| 13.8 Syanobentsoehapporeaktiot..... | 92 |
| 13.8.1 4-syanobentsoehappo ja 4-aminopyridiini..... | 92 |
| 13.8.2 4-syanobentsoehappo ja isonikotiiniamidi (Yhdiste 89) | 92 |
| 13.8.3 4-syanobentsoehappo ja 4-pyridiinitioamidi | 93 |
| 13.8.4 4-syanobentsoehappo ja 4-hydroksipyridiini (Yhdiste 90)..... | 93 |
| 13.8.5 4-syanobentsoehappo ja 4-aminobentsonitriili | 94 |
| 13.9 Ammoniakki-boraani-kompleksin reaktiot | 95 |
| 13.9.1 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-aminobentsonitriili | 95 |
| 13.9.2 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-aminopyridiini | 95 |
| 13.9.3 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-aminofenoli | 95 |
| 13.9.4 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-merkaptopyridiini | 96 |
| 13.9.5 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja isonikotiinihappo | 96 |
| 13.9.6 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja isonikotiiniamidi (Yhdiste 91)..... | 97 |

| | |
|--|-----|
| 13.9.7 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-hydroksipyridiini (Yhdiste 92)..... | 97 |
| 13.9.8 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-syanopyridiini..... | 98 |
| 13.10 Reaktiot (R)-(-)-1-amino-2-propanolin kanssa..... | 98 |
| 13.10.1 R(-)-1-amino-2-propanoli ja 4-aminobentsonitriili | 98 |
| 13.10.2 R(-)-1-amino-2-propanoli ja 4-aminopyridiini..... | 99 |
| 13.10.3 R(-)-1-amino-2-propanoli ja 4-hydroksipyridiini..... | 100 |
| 13.10.4 R(-)-1-amino-2-propanoli ja isonikotiiniamidi..... | 101 |
| 13.10.5 R(-)-1-amino-2-propanoli ja 4-pyridiinitioamidi | 101 |
| 13.11 Aminobentsonitriilireaktiot | 102 |
| 13.11.1 4-aminobentsonitriili ja 4-aminopyridiini..... | 102 |
| 13.11.2 4-aminobentsonitriili ja 4-merkaptopyridiini..... | 102 |
| 13.11.3 4-aminobentsonitriili ja tert-butanoli | 102 |
| 14 Kirjallisuusluettelo | 103 |
| Liitteet | 112 |

Käytetyt lyhenteet

| | |
|--------|--|
| 3-ptz | 5-(3-pyridyyli)tetratsolaatti |
| 4-ptz | 5-(4-pyridyyli)tetratsolaatti |
| ACN | Asetonitriili |
| ADP | Ammoniumdivetyfosfaatti |
| BBO | Bariumboraatti |
| BCDC | N,N'-bis(4-syanofenyli)-(1R,2R)-diaminosykloheksaani |
| bpp | 1,3-bis(4-pyridyyli)propaani |
| CSD | Cambridge Structural Database-rakennetietokanta |
| DAST | 4-N,N-dimetyyliamino-4'-N-metyylisilbatsoliumtosylaatti |
| DCM | Dikloorimetaani |
| DKDP | Deuteroitu kaliumdivetyfosfaatti |
| EFISHG | Electric field induced second harmonic generation, toisen harmonisen säteilyn mittaussuunnitelma |
| esu | Electrostatic unit, elektrostaattinen yksikkö |
| gly | glysiini |
| HNCP | 2-(4-karboksifenyyli)imidatso(4,5-f)(1,10)fenantroliniini |
| IR | Infrapuna |
| KDP | Kaliumdivetyfosfaatti |
| KTP | Kaliumtitanyylifosfaatti |
| LBO | Litiumtriboraatti |
| mal | maleaatti |
| MMONS | 3-metyyli-4-metoksi-4'-nitrotilbeeni |
| MOF | Metal-organic framework |
| NCP | ks. HNCP |
| NLO | Nonlinear optics, epälineaarinen optiikka |
| NMR | Nucleic magnetic resonance, ydinmagneettinen resonanssi |

| | |
|------|---|
| ox | oksalaatti |
| pikr | pikraatti |
| Ph | bentseeni |
| pht | 1,2-bentseenidikarboksylaatti |
| Py | pyridiini |
| SHG | Second harmonic generation, toinen harmoninen säteily |
| SSSG | Submerged seed solution growth, kiteenkasvatusmetodi |
| tar | tartraatti |
| THF | Tetrahydrofuraani |
| THG | Third harmonic generation, kolmas harmoninen säteily |
| TSSG | Top seeded solution growth, kiteenkasvatusmetodi |
| UV | Ultravioletti |
| ZTS | Sinkkitioureasulfaatti |

1 Johdanto

Tutkielman kirjallisessa osassa tehdään katsaus kirjallisuudessa tunnettuihin orgaanisiin ja metallo-orgaanisiin NLO-materiaaleihin, kiinnittäen erityistä huomiota niiden SHG-ominaisuuksiin. Alkuun käydään lyhyesti läpi NLO:n teoreettista perustaa, mistä siirrytään käsittelemään erilaisia SHG-mittausmenetelmiä ja kiteytystekniikoita. Seuraavassa kappaleessa käsitellään tavallisimpia kaupallisesti saatavia NLO-materiaaleja ja niiden käyttökohteita. Lopuksi käydään läpi joitakin kirjallisuudessa raportoituja orgaanisia sekä metallo-orgaanisia NLO-materiaaliryhmiä, joita on tutkittu laajalti tai joilla on tieteellisesti kiinnostavia ominaisuuksia.

Tutkielman kokeellisen osan tarkoituksena oli selvittää onko yksinkertaisista polaarista orgaanisista molekyyleistä mahdollista valmistaa SHG-aktiivisia NLO-materiaaleja. Tavoitteena oli saada aikaan heikoilla vuorovaikutuksilla sitoutuneita yhdisteitä, joiden kiderakenteessa yksittäisten molekyylien polaarisuudet vahvistaisivat toisiaan ja vahvistaisivat mahdollisia SHG-ominaisuuksia. Saaduista tuotteista kiteytettiin kiteitä, joista määritettiin rakenne yksikideröntgenkristallografisesti ja tutkittiin mahdollisten SHG-ominaisuuksien olemassaoloa laserin avulla. Tuloksena saatiin 11 uutta rakennetta, joista osalla havaittiin olevan SHG-aktiivisuutta.

2 Epälineaariset optiset materiaalit

Epälineaariset optiset (Nonlinear Optics, NLO) materiaalit ovat yhdisteitä, jotka kykenevät muuntamaan niihin kohdistuvan sähkömagneettisen säteilyn taajuutta. Erilaiset NLO-materiaalit ovat olleet viimeisten vuosikymmenten aikana laajan kiinnostuksen kohteena elektroniikan ja erilaisten optisten laitteiden kehityksen takia, ja kirjallisuudessa onkin raportoitu lukuisista erilaisista lupaavista NLO-materiaaleista.

Hyvien epälineaaristen optisten ominaisuuksien lisäksi NLO-materiaaleilta vaaditaan kemiallista ja fysikaalista kestävyyttä, läpinäkyvyyttä niin näkyvän valon kuin UV-valon alueella sekä optista homogeenisuutta. Materiaalin tulisi myös olla mekaanisesti kestävä, jotta siitä voidaan muotoilla linsejä erilaisiin käyttötarkoituksiin. Lisäksi kiteiden kasvatuksen tulisi olla mahdollisimman helppoa myös suuremmassa mittakaavassa.¹

2.1 Teoreettinen tarkastelu

Materiaalien epälineaariset optiset ominaisuudet johtuvat pohjimmiltaan niiden rakenneosasten polarisaation epälinearisesta käyttäytymisestä materiaaliin kohdistuvan sähkömagneettisen säteilyn sähkökentässä. Yksittäisen molekyylin sähkökentässä kokema polarisaatiota voidaan havainnollistaa yhtälöllä

$$p = \alpha_{IJ}E_J + \beta_{IJK}E_JE_K + \gamma_{IJKL}E_JE_KE_L \dots \quad (1)$$

missä p on molekyylin kokonaispolarisaatio, E on ulkoinen sähkökenttä, α kuvaa lineaarista polarisaatiota, β toisen kertaluvun hyperpolarisaatiota ja γ kolmannen kertaluvun hyperpolarisaatiota. Makroskooppiselle tasolle yhtälö yleistyy muotoon

$$P = \chi_{ij}^{(1)}E_j + \chi_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \chi_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + \dots \quad (2)$$

missä $\chi^{(1)}$ on materiaalin lineaarinen susceptibiliteetti, $\chi^{(2)}$ puolestaan toisen kertaluvun susceptibiliteetti ja $\chi^{(3)}$ kolmannen kertaluvun susceptibiliteetti. Susceptibiliteetit kuvaavat materiaalin epälineaarisen käyttäytymisen voimakkuutta.²

Yleisin tutkittava NLO-ominaisuus on toisen harmonisen kertaluvun (Second Harmonic Generation, SHG) säteilyn syntyminen, joka havaittiin ensimmäisen kerran jo vuonna 1961³, vain vuosi laserin keksimisen jälkeen. SHG:ssä kaksi materiaalin kanssa

vuorovaikuttavaa fonia liittyvät yhdeksi fotoniksi, jonka taajuus on kaksi kertaa alkuperäisten fotonien taajuus ja aallonpituus puolet alkuperäisestä. Yhtälössä (2) tämä tarkoittaa että materiaalin toisen kertaluvun susceptibiliteetin $\chi^{(2)}$ tulee olla nollasta eroava.

Ollakseen molekyylitasolla SHG-aktiivinen yhdisteen tulisi sisältää voimakkaita donori- ja akseptoriryhmiä sekä olla kiderakenteeltaan ei-sentrosymmetrinen. Myös yksittäisten molekyylilien ei-sentrosymmetrisyys edistää NLO-ominaisuuksien mahdollisuutta, vaikka myös sentrosymmetrisistä rakenteista tiedetään havaitun SHG-ominaisuuksia.⁴ Lisäksi molekyylillä tulisi olla viritystiloja lähellä perustilan energiatasoa.⁵ Sentrosymmetrisen kiderakenteen haittana NLO-ominaisuuksien kannalta on se, että molekyylitason polarisaatiovaihtelut useimmiten kumoutuvat makroskooppisella tasolla sentrosymmetrisissä rakenteissa. Donori- ja akseptoriryhmät puolestaan kasvattavat perustilan ja virittyneen tilan välistä eroa dipolimomentissa, mikä vaikuttaa suoraan SHG-ominaisuuksien voimakkuuteen. NLO-materiaalit ovat usein molekyylitasolla hyvin konjugoituneita rakenteita sillä konjugoitumisen mahdollistama elektronien vapaampi liikkuvuus rakenteessa vahvistaa materiaalin polarisaatiota.

Usein toisen harmonisen generoinnin voimakkuus ilmoitetaan suhdelukuna johonkin referenssimateriaaliin verraten, esimerkiksi ”kolme kertaa ureaa tehokkaampi”. Mikäli materiaalin toisen kertaluvun epälineaarisuudelle on mitattu absoluuttinen arvo, ilmaistaan se kertoimella d , jonka yksikkönä käytetään pm/V.⁶ Joissain tapauksissa määritetylle toiselle hyperpolarisaatiolle β käytetään yksikköä esu (electrostatic unit, elektrostaattinen yksikkö).

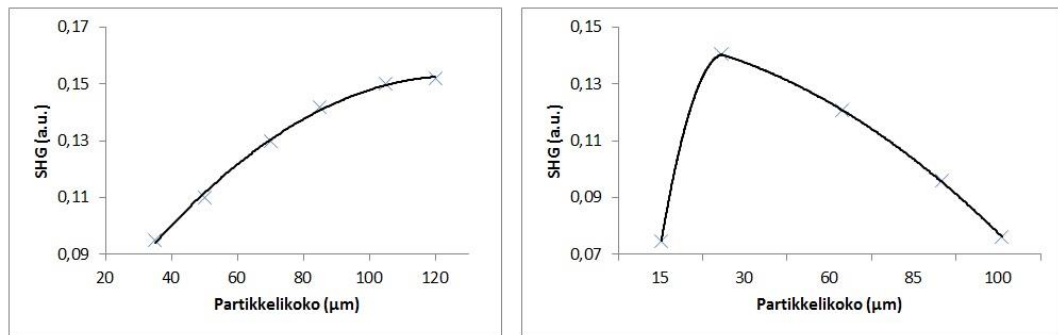
SHG-ominaisuuksia parantaa aineen mahdollinen vaihesopivuus. Vaihesopivuudessa vuorovaikuttavien aaltojen intensiteetit vahvistavat toisiaan jolloin toisen harmonisen säteilyn intensiteetti on huomattavasti voimakkaampi kuin ilman vaihesopivuuden saavuttamista. Yhdensuuntaisten säteiden vaihesopivuutta voidaan kuvata yhtälöllä

$$\Delta k = k_2 - 2k_1, \quad (3)$$

missä Δk on vaihe-ero, k_2 toisen harmonisen säteilyn aaltoluku ja k_1 alkuperäisen säteilyn aaltoluku. Ideaalilanteessa vaihe-ero on aina nolla mutta käytännössä vaihe-eroa on aina jonkin verran väliaineen taitekertoimen takia.⁷

Vaihesopivuus voidaan havaita SHG-mittauksissa siten, että partikkelikoon kasvaessa SHG-intensiteetti kasvaa tiettyyn rajaan saakka, minkä jälkeen sen voimakkuus

vakioituu. Mikäli aine ei ole vaihesopiva, kääntyy intensiteetti jossain vaiheessa laskusuuntaan partikkelikoon kasvaessa (Kuva 1).⁸



Kuva 1. Esimerkki vaihesopivuusmittauksista. Kuvissa vaihesopivan (vas.) ja ei-vaihesopivan (oik.) yhdisteen kuvitteelliset mittaustulokset.

2.2 Mittaustekniikoista

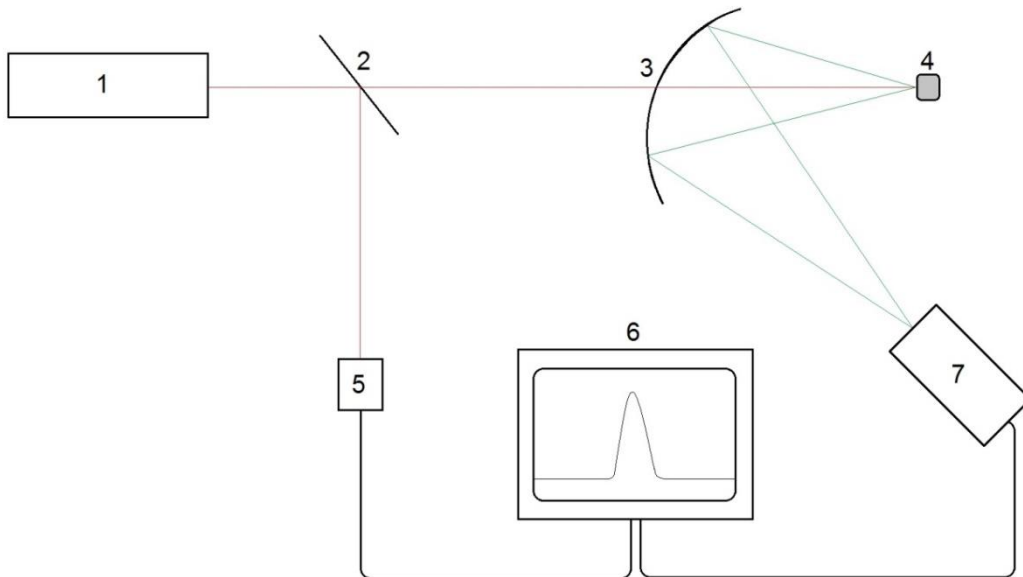
NLO-ominaisuudet ovat suhteellisen heikkoja mistä syystä ne kyetään havaitsemaan vain voimakkaan intensiteetin säteilyllä. Tämän vuoksi ominaisuuksien mittaamiseen käytetään lasereita.

2.2.1 Kurtz-Perry-pulverimenetelmä

Laajimmin käytetty mittaustekniikka uusien yhdisteiden mahdollisia NLO-ominaisuuksia tutkittaessa on S.K.Kurtzin ja T.T.Perryn vuonna 1968 raportoima menetelmä.⁸ Tämän tekniikan avulla voidaan selvittää mahdollisten SHG-ominaisuuksien olemassaolo sekä toisen kertaluokan epälineaarisuuskertoimen d suuruusluokka jauhemaisesta tuotteesta laserin avulla. Menetelmän suosion takana on sen nopeus ja helppous, kun tuotteista ei tarvitse saada aikaan suuria kiteitä ennen kuin mahdolliset NLO-ominaisuudet voidaan jo tutkia. Tuotteen täytyy kuitenkin olla suhteellisen puhdasta ja homogeenista. Mittaustulos on aina vain arvio aineen SHG-ominaisuuksien kokoluokasta, ja tarkempia tuloksia varten joudutaan hyödyntämään jotakin toista mittausten menetelmää.

Menetelmässä joko kiteisestä tuotteesta jauhettu tai valmiiksi jauhemainen tuote seulotaan, jotta näytteen partikkelikoko on mahdollisimman yhdenmukainen, sillä kiteiden koko vaikuttaa SHG-ominaisuuksien voimakkuuteen. Näytejauhe pakataan

soveltuvaan astiaan tai puristetaan kahden lasilevyn väliin, minkä jälkeen siihen kohdistetaan lasersäde. Mittauksessa käytetään usein aallonpituutta 1064 nm. Jauheesta syntyvän toisen kertaluokan harmonisen säteilyn intensiteetti mitataan valomonistinputkella. Syntyneen SHG-säteilyn keräämiseen käytetään usein parabolisia peilejä sen matalan intensiteetin vuoksi. Näytteestä mitattua intensiteettiä verrataan jonkin tunnetun referenssimateriaalin, kuten kaliumdivetyfosfaatin tai urean, tuottamaan intensiteettiin. Tyypillinen mittausasetelma on esitetty Kuvassa 2.



Kuva 2. Kaavakuva Kurtz-Perry-mittausasetelmasta: Laser (1), säteenjakaja (2), kokoava peili (3), näyte (4), kytkin (5), oskilloskooppi (6) ja valomonistinputki (7).

Mittauksista saatujen tulosten perusteella yhdisteet voidaan jakaa erilaisiin luokkiin sen mukaan, kuinka voimakasta niiden epälineaarisuus on ja ovatko kiteet vaihesopivia vai eivät (Taulukko 1). Viidennen luokan kiteet ovat sentrosymmetrisiä eivätkä ne täten ole SHG-aktiivisia.

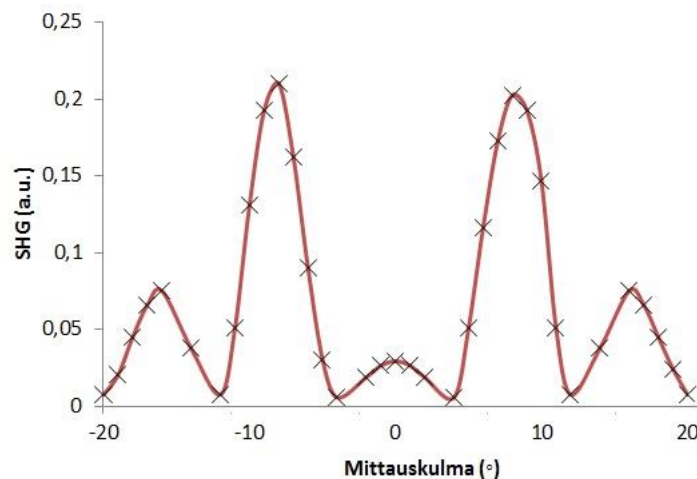
Taulukko 1. Kurtzin ja Perryn käyttämä luokittelujärjestelmä⁸

| Luokka | SHG-vaihesopiva | NLO vrt. α -kvartsi |
|--------|-------------------|----------------------------|
| A | kyllä | suuri |
| B | kyllä | pieni |
| C | ei | suurempi |
| D | ei | pienempi |
| E | sentrosymmetrinen | |

Kurtz-Perry-menetelmästä käytetään nykyään varsin erilaisia muunnoksia. Sen käyttäjiä on myös kritisoitu menetelmän liiallisesta yksinkertaistamisesta, mikä on mahdollisesti johtanut virheellisiin mittaustuloksiin, kun esimerkiksi lasersäteen siroamista ei oteta tarpeeksi huomioon.⁹

2.2.2 Muita menetelmiä

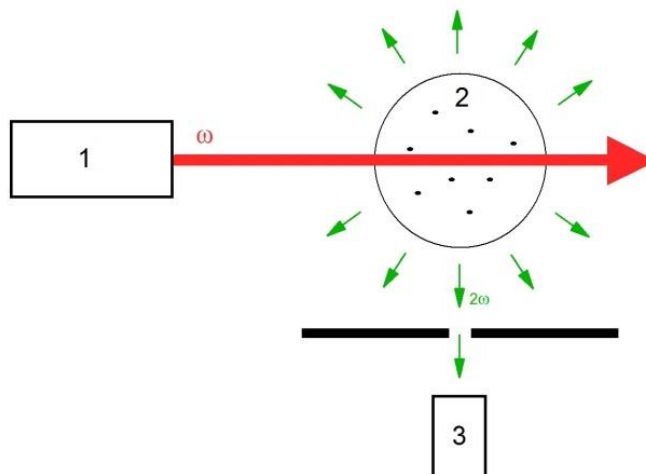
Toinen laajalti käytetty mittaustekniikka on ns. Maker fringe-menetelmä, jossa materiaalin SHG-ominaisuudet selvitetään yksittäisestä kiteestä. Mitattavaa näytekidettä säteilytetään laserilla ja kidettä käännellään mittauksen aikana. Kiteen antamasta signaalista muodostetaan kuvaaja näytteen mittauskulman funktiona (Kuva 3). Mittaustekniikka perustuu siihen, että muutokset näytteen asennossa muuttavat lasersäteen kulkemaa matkaa kiteessä, mikä puolestaan muuttaa havaitun signaalin vaihetta. Mittaustuloksena saadun kuvaajan avulla voidaan määrittää numeerinen arvo materiaalin epälineaarisuudelle, mikä ei ole mahdollista käytettäessä yksinkertaisempaa Kurtz-Perry-menetelmää, jossa yksittäisten kiteiden suunta homogenisoituu näytejauheessa.^{10, 11}



Kuva 3. Kuvitteellinen esimerkki Maker fringe-mittauksen tuloksesta.

Muita vaihtoehtoisia metodeja ovat mm. EFISHG (electric field induced second harmonic generation) ja hyper-Rayleigh scattering. EFISHG:ssä liuostilassa olevan analyytin sentrosymmetrisyys rikotaan ulkoisen sähkökentän avulla ja mitataan laseria käyttäen näytteestä syntyvä SHG. Jotta yhdisteen SHG-ominaisuudet voidaan määrittää

EFISHG:n avulla, tulee molekyylillä olla pysyvä dipolimomentti eikä se saa ionisoitua liuostilassa.¹² Mittausten tuloksena saadaan parametri $\gamma + \mu\beta/5kT$, joten halutun β :n saamiseksi täytyy lisäksi määrittää kolmannen kertaluvun hyperpolarisaatio γ , dipolimomentti μ sekä paikalliselle sähkökentälle määritettävä korjauskerroin. Menetelmän suhteellinen työläisyys ei tee siitä ideaalista valintaa useamman yhdisteen skannauksille.⁵



Kuva 4. Pelkistetty kaavakuva Hyper-Rayleigh scattering-mittauksesta: Laserlähde (1), liuostilainen näyte (2) ja ilmaisimien (3).

Hyper-Rayleigh scattering-menetelmässä liuostilassa olevan näytteen partikkeleita viritetään taajuudella ω ja mitataan taajuudella 2ω sironneet fotonit (Kuva 4). Toisen kertaluvun hyperpolarisaatio β selvitetään mittaamalla siroamisintensiteetti näytteen konsentraation funktiona, minkä jälkeen suoritetaan vertailu joko liuottimen tai ulkoisen standardin avulla saatuihin tuloksiin. Hyper-Rayleigh scattering on EFISHG:iä nopeampi menetelmä ja soveltuu myös varattujen ja polaarisattomien hiukkasten SHG-mittauksiin, joihin EFISHG ei ole käyttökelpoinen. Menetelmän heikkoutena on siroavan 2ω säteilyn alhainen intensiteetti, minkä vuoksi alkuperäisen säteilyn intensiteetin tulee olla voimakas ja käytettävien ilmaisimien herkkiä.¹³

2.3 Kiteytystekniikat

Yksinkertaisimmat kiteytyksissä käytetyt menetelmät ovat haihdutus ja hidas jäädyttäminen. Haihdutuksessa kiteytettävä aine liuotetaan soveltuvaan liuottimeen ja annetaan liuottimen haihtua hitaasti. Liuostilavuuden pienentyessä kiteytettävän aineen konsentraatio saavuttaa lopulta kylläisyystason ja aine alkaa kiteytyä hitaasti ulos

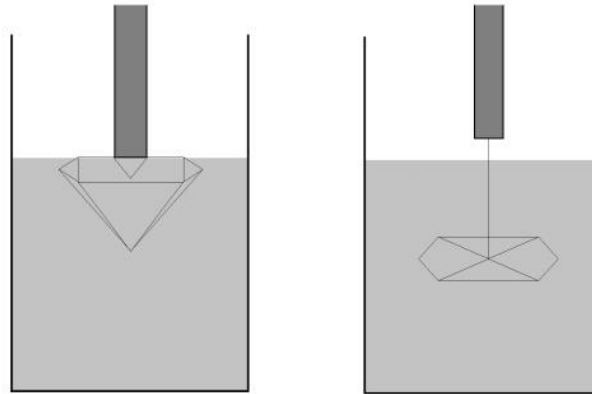
liuottimesta. Tekniikan selkeä etu on sen helppous, kun taas suurimpana haasteena on useimmiten sen hitaus. Haihdutusta voi nopeuttaa käyttämällä nopeammin haihtuvia liuottimia, mutta syntyvän kiteen laatu saattaa kärsiä.

Jäähdyttämisessä valittu liuotin lämmitetään haluttuun lämpötilaan ja siihen liuotetaan maksimimäärä kiteytettävää ainetta. Tämän jälkeen liuosta aletaan hitaasti jäähdyttää (esim. 0,1 °C/pv). Liuoksen jäähtyessä saavutetaan ylikylläisyystaso samaan tapaan kuin haihdutuksessa ja aine alkaa kiteytyä hitaasti ulos. Kuten haihdutus, myös jäähdytys on menetelmänä yksinkertainen mutta melko hidas.

Myös erilaisia diffuusioon perustuvia metodeja voidaan käyttää kiteytykseen. Yksi tällainen menetelmä on geelimetodi, joka soveltuu hyvin mm. niukkaliukoisten yhdisteiden kiteyttämiseen. Esimerkiksi ns. reaktiomenetelmässä toinen reagensseistä sekoitetaan geeliin ja geelin pinnalle lisätään toista reagenssia sisältävä liuos. Liuoksessa oleva reagenssi kulkeutuu hitaasti geelin lävitse ja reagoi geelissä olevan reagenssin kanssa muodostaen tuotekiteitä geeliin.¹⁴

2.3.1 Siemenkidettä hyödyntävät tekniikat

Mikäli tavoitteena on suurempien kiteiden saaminen, käytetään kiteytyksissä usein ns. siemenkidettä. Siemenkide on pieni mutta hyvälaatuinen kide, joka on saatu aikaan esimerkiksi haihdutuksella. Yksi tällainen siemenkidettä hyödyntävä menetelmä on ns. top seeded solution growth-metodi (TSSG), jossa siemenkide upotetaan yläpintaansa lukuunottamatta kasvatusliuokseen tai -sulatteeseen ja annetaan kiteen kasvaa (Kuva 5). Tekniikkaan voidaan yhdistää myös kiteen vetäminen ylöspäin liuoksesta sitä mukaa kuin kiteytyminen edistyy. Tällä tavoin voidaan jossain määrin hallita syntyvän kiteen muotoa. Metodi on hyvin samankaltainen kuin esimerkiksi piin kiteytyksessä käytetty Czochralskin metodi, jossa siemenkidettä kasvatetaan sulatteesta vetämällä sitä hiljalleen ylöspäin pyörittäen kidettä. Sulatteesta kasvattaminen tarkoittaa sitä, ettei Czochralskin metodi sovellu aineille, jotka hajoavat ennen sulamispistettään.¹⁵



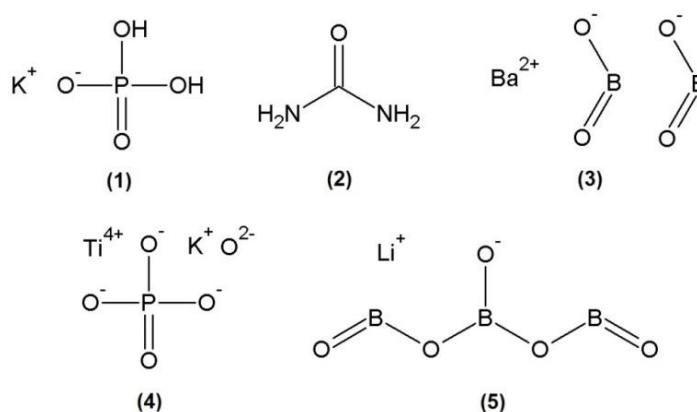
Kuva 5. Yksinkertainen kaavakuva top seeded solution growth (vas.) ja submerged seed solution growth (oik.) -kiteenkasvatusmenetelmistä.

Siemenkidettä käytetään myös ns. submerged seed solution growth-metodissa (SSSG), jossa siemenkide on TSSG:stä poiketen kokonaan upotettuna kiteytysliuokseensa tai sulatteeseensa (Kuva 5). Tässä menetelmässä kiteen muoto on heikommin hallittavissa, sillä se saa kasvaa vapaasti kaikkiin mahdollisiin suuntiin.¹⁵

Kiteytykseen voidaan käyttää myös hydrotermisiä menetelmiä. Tällaisessa menetelmässä kiteen kasvatus tapahtuu autoklaavissa korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Autoklaavin sisällä siemenkide ripustetaan viileämmälle alueelle ja liuotettava aine kuumemmalle alueelle astian pohjalle. Lämmityksen aikana pohjalla oleva kiteytettävä materiaali liukenee väliaineeseen ja kulkeutuu viileämmälle alueelle, jossa se alkaa hitaasti kiteytyä siemenkiteen pinnalle kasvattaen sitä. Hydrotermisten menetelmien ongelmana on niiden suhteellinen hankaluus sekä se että ne ovat muita menetelmiä kalliimpia. Haasteita aiheuttavat myös suuremman mittakaavan kiteytykset. Joissakin tapauksissa menetelmää ei voida käyttää, kun siemenkide liukenee nopeammin kuin sen pinnalle muodostuu uutta kidettä.¹⁶

3 Tavallisimmat kaupalliset NLO-materiaalit

Erilaisissa sovellutuksissa käytettäviä kaupallisia NLO-materiaaleja on olemassa lukuisia. Suurin osa näistä aineista on epäorgaanisia suoloja, joista erityisesti erilaisia boraatteja käytetään laajalti. Kaupallisilla materiaaleilla on kullakin omat erityiset käyttökohteensa niiden optiseen läpinäkyvyyteen, käyttökohteessa tarvittavan säteilyn aallonpituuteen, lasersäteen kestävyteen, SHG-tehokkuuteen ja muihin haluttuihin ominaisuuksiin perustuen. Kuvassa 6 on esitetty joidenkin yleisesti käytettyjen NLO-materiaalien rakenteet.



Kuva 6. Muutamia kaupallisia NLO-materiaaleja: kaliumdivetyfosfaatti (1), urea (2), bariumboraatti (3), kaliumtitanyylifosfaatti (4) ja litiumtriboraatti (5).

3.1 Kaliumdivetyfosfaatti (KDP)

Kaliumdivetyfosfaatti (yhdiste 1, KDP, KH_2PO_4) on ammoniumdivetyfosfaatin (ADP) ohella varhaisimpia NLO-materiaaleja. KDP:llä on yli kymmenen erilaista polymorfia, joista huoneenlämmössä stabiili ns. faasin II polymorfi on NLO-materiaalina käytetty aine. Faasissa II KDP kiteytyy tetragonaaliseen ei-sentrosymmetriseen avaruusryhmään $\bar{4}2d$. Faasin II polymorfi eroaa muista polymorfeista siinä, että sen fosfaattiryhmä sisältää korkeamman S_4 -symmetrian, kun muilla polymorfeilla symmetria on C_1 tai C_2 .¹⁷

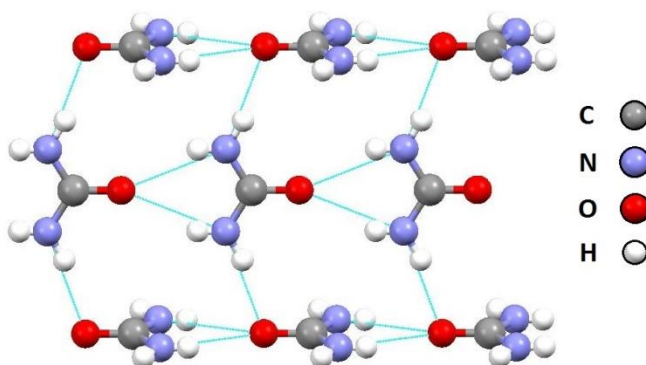
KDP:n NLO-ominaisuudet perustuvat sen kiderakenteen ei-sentrosymmetrisyyteen ja fosfaatti-ionin konjugoituneisuuteen.¹⁸ KDP on ollut tärkeä materiaali optiikan kannalta ja sen kiteytyksistä onkin julkaistu useita tieteellisiä artikkeleita. Kiteiden kasvatusta on yritetty nopeuttaa tai kiteiden laatua parantaa lisäämällä kiteytysliuokseen erilaisia

komponentteja, kuten kalsiumkloridia tai EDTA:a.¹⁹ Kiteiden NLO-ominaisuuksia on myös yritetty parantaa esimerkiksi kiteyttämällä ureaa KDP:n seassa.²⁰

Sen lisäksi että KDP on tärkeä SHG-mittausten referenssimateriaali on sillä käyttöä myös optisissa sovellutuksissa. Sen deutoitua versiota (DKDP, KD_2PO_4) käytetään mm. lasereissa sillä sen absorbanssi aallonpituuden 1064 nm läheisyydessä on deutoimatonta versiota vähäisempää ja läpinäkyvyysalue laajempi. KDP on kuitenkin hygroskooppista, mikä luo rajoituksia sen käytölle. Lisäksi sen useita muita kaupallisia materiaaleja heikompi SHG-tehokkuus on vähentänyt sen käyttöä joissain sovellutuksissa.

3.2 Urea

Ureaa (yhdiste **2**, Kuva 6, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) käytetään KDP:n ohella SHG-mittausten referenssimateriaalina. Urean ominaisuuksia on tutkittu jo 1970-luvulta asti. Urea kiteytyy tetragonaalisesti ei-sentrosymmetriseen avaruusryhmään $P\bar{4}_21m$. Urean SHG-tehokkuus on KDP:tä parempi ja urean on myös havaittu olevan vaihesopiva.²¹ Myös erilaiset urean johdannaiset, kuten N-monometyyliurea ja N,N-dimetyyliurea, ovat NLO-aktiivisia.²² Useiden NLO-aktiivisten yhdisteiden ominaisuuksia on yritetty parantaa kiteyttämällä niiden sekaan ureaa.



Kuva 7. Urean ”head-to-tail”-järjestäytyminen.

Urean hyvien SHG-ominaisuuksien on laskennallisen kemian avulla päätelty johtuvan vahvasta vetysidoksen suuntaisesta push-pull-efektistä. Tämä suosii ns. head-to-tail-järjestäytymistä (Kuva 7), missä ureamolekyylit liittyvät karbonyylihapestaan (head) seuraavan molekyylin aminoryhmiin (tail). Näin muodostuvat yhdensuuntaiset ureatasot muodostavat superdipolin, joka vahvistaa urean epälineaarisia ominaisuuksia.²²

3.3 Bariumboraatti (BBO)

Bariumboraatti (yhdiste **3**, Kuva 6, BBO, BaB_2O_4) on laajalti erilaisissa optisissa sovellutuksissa käytetty NLO-materiaali. Sen optiset ominaisuudet havaittiin ensi kertaa 1980-luvulla.²³ Sen kahdesta merkittävimmästä kiderakennetyypistä (α ja β) matalamman lämpötilan trigonaalisesti kiteytyvä β -bariumboraatti on SHG-ominaisuuksiensa takia käytetty polymorfi. BBO-kiteiden kasvatus tehdään sulatteen avulla, sillä kiderakenne muuttuu β :sta α :aan ennen aineen sulamista.

BBO:n etuja ovat hyvä hyötysuhde SHG:n suhteen, kide kestää verrattain suurta laserin tehoa ja sillä on hyvä läpinäkyvyys myös UV-alueella, minkä takia sitä käytetäänkin mm. neljännen ja viidennen harmonisen säteilyn tutkimiseen Nd-pohjaisissa lasereissa. BBO on myös optisesti homogeeninen materiaali ja sen vaihesopivuusalue ulottuu infrapuna-alueelta UV-alueelle. BBO:n merkittävimpana haittana on se, että se on jonkin verran hygroskooppinen yhdiste.²⁴

3.4 Muita kaupallisia NLO-materiaaleja

Kaliumtitanyylifosfaatti (yhdiste **4**, Kuva 6, KTP, KTiOPO_4) kiteytyy ei-sentrosymmetriseen ortorombiseen $\text{Pna}2_1$ -avaruusryhmään. KTP:n optinen läpinäkyvyysalue on hyvin laaja, 350–4500 nm. Edellä mainituista NLO-materiaaleista poiketen KTP ei ole hygroskooppinen, ja lisäksi sillä on matala absorptio sekä hyvä hyötysuhde SHG:n suhteen. KTP ei kestä kovin suurta laserin tehoa, mikä rajoittaa sen käytettävyyttä suuremmalla energialla toimivissa laser-systeemeissä.²⁵

Lukuisista NLO-materiaaleissa käytettävistä boraateista yksi tärkeimmistä bariumboraatin ohella on litiumtriboraatti (yhdiste **5**, Kuva 6, LBO, LiB_3O_5). Sen NLO-ominaisuudet havaittiin ensi kertaa 1980-luvun lopulla.²⁶ Sen NLO-ominaisuudet ovat bariumboraattiin verrattavissa ja se kestää korkeampaa laserin tehoa kuin edellä mainitut yhdisteet. LBO on KTP:n tapaan ei-hygroskooppinen, ja sen kiteiden kasvatus tapahtuu sulatteesta. LBO:ta käytetään mm. SHG:n ja THG:n aikaansaamiseksi Nd-lasersysteemeissä.²⁴

Muita yleisesti käytettyjä kaupallisia NLO-materiaaleja ovat mm. hopeagalliumsulfidi (AgGaS_2) ja –selenidi (AgGaSe_2), joita käytetään etenkin IR-alueen sovellutuksissa paremman läpinäkyvyytensä vuoksi.²⁷

Taulukko 2. Yleisimpien kaupallisten NLO-materiaalien ominaisuuksia

| Yhdiste | Epälineaarisuuskerroin d (pm/V) ⁶ | Optisen läpinäkyvyyden alue |
|--------------------|--|-----------------------------|
| KDP ²⁸ | $d_{36} = 0,44$ | 180-1550 nm |
| DKDP ²⁸ | $d_{14} = 0,37$ | 200-2150 nm |
| Urea ²¹ | $d_{36} = 1,3$ | 200-1400 nm |
| BBO ²⁹ | $d_{22} = 2,2$ | 200-2500 nm |
| KTP ³⁰ | $d_{33} = 13,7$ | 350-4500 nm |
| LBO ²⁶ | $d_{31} = 0,85$ | 160-2600 nm |

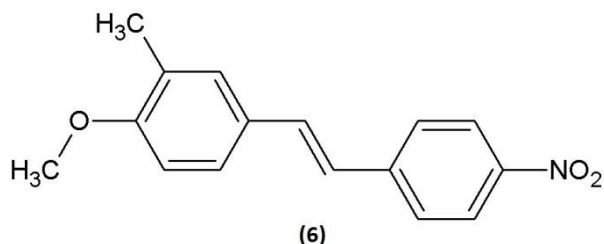
4 Orgaaniset NLO-materiaalit

Vaikka suurin osa kaupallisista materiaaleista on epäorgaanisia rakenteita, tunnetaan kirjallisuudessa paljon myös puhtaasti orgaanisia NLO-aktiivisia yhdisteitä. Orgaanisten NLO-materiaalien etuina on epäorgaanisia materiaaleja suurempi elektronien delokalisaatio, mikä johtaa polarisaation vahvistumiseen. Nämä materiaalit muodostuvat usein heikkojen vuorovaikutusten välityksellä ja niissä on usein mukana myös aromaattisen renkaan sisältäviä rakenteita, joiden konjugoituminen vahvistaa elektronien delokalisaatiota. Lisäksi orgaaniset yhdisteet kestävät usein suurempia laserin tehoja kuin epäorgaaniset materiaalit, ja niiden synteesit ovat epäorgaanisia joustavampia.³¹

Orgaanisten materiaalien hyödyntämistä laajamittaisemmin NLO-materiaaleina ovat rajoittaneet muutamat heikkoudet. Orgaanisten materiaalien optinen läpinäkyvyys on usein rajoittuneempi kuin epäorgaanisilla systeemeillä johtuen rakenteessa olevien C-H-sidosten värähtelyabsorptiosta. Lisäksi suurikokoisten kiteiden kasvatus on haastavampaa kuin epäorgaanisissa ioneista rakentuviissa systeemeissä ja saatujen kiteiden mekaaninen kestävyys on usein heikompi.³²

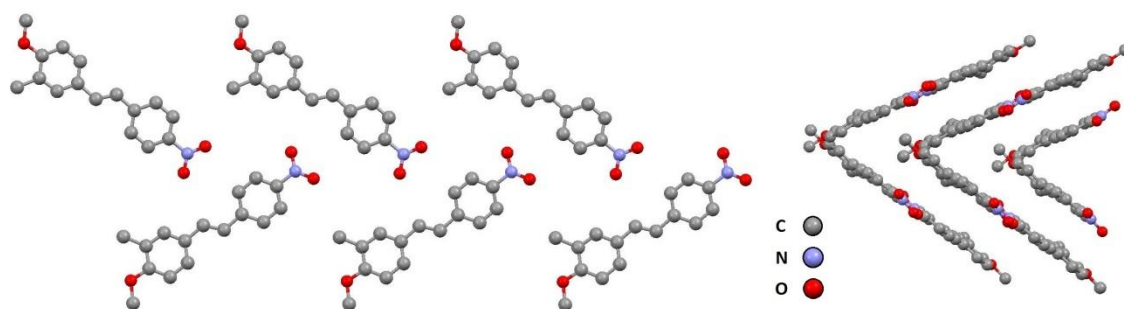
4.1 Stilbeenijohdannaiset

Orgaanisista materiaaleista suuria SHG-tehokkuuksia ovat osoittaneet useat erilaiset stilbeenijohdannaiset. Voimakkain tähän mennessä raportoitu NLO-yhdiste on 3-metyyli-4-metoksi-4'-nitrostilbeeni (yhdiste **6**, MMONS, Kuva 8), jolle on mitattu SHG-tehokkuudeksi 1250 kertaa urean ja 3000 kertaa KDP:n tehokkuus. Yhdisteen kiderakenne muodostuu sisäkkäin olevista V-muotoisista tasoista (Kuva 9).



Kuva 8. 3-metyyli-4-metoksi-4'-nitrostilbeenin (**6**) rakenne.

Useimmista voimakkaan SHG-tehokkuuden omaavista yhdisteistä poiketen MMONS ei ole ioninen. Voimakkaan SHG:n on arveltu johtuvan voimakkaista π - π -vuorovaikutuksista molekyylien välillä, jotka johtavat lisääntyneeseen delokalisaatioon virittyneessä tilassa. MMONS:in mahdollisia sovellutuksia rajoittavat sen suhteellisen alhainen sulamispiste (109 °C) ja heikko optinen läpinäkyvyys 500 nm:ä lyhyemmillä aallonpituuksilla.³³ Myös yhdisteen metyyli-ton versio ylittää SHG-tehokkuudeltaan 90 kertaa ja syanoryhmän sisältävä analogi 300 kertaa ureaa parempaan.³⁴

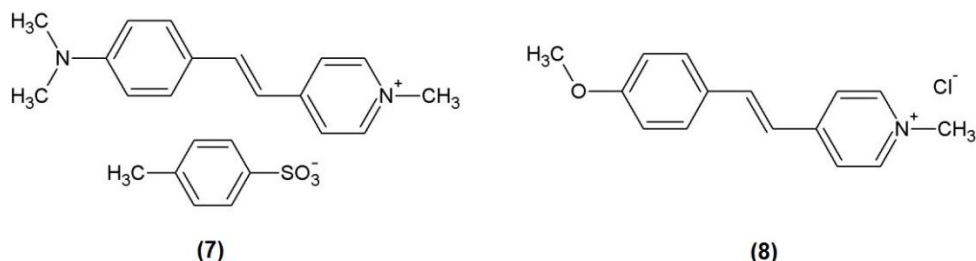


Kuva 9: MMONS:in (**6**) kiderakennetta tason yläpuolelta (vas.) ja sivulta (oik.).

(CSD³⁵: JAVCEO)

Stilbeenien lisäksi niiden johdannaiset stilbatsolium-suolat ovat osoittautuneet tehokkaiksi SHG-ominaisuuksien suhteen. 4-N,N-dimetyyliamino-4'-N-metyyli-stilbatsoliumtosylaatti (yhdiste **7**, DAST, Kuva 10) on tunnetuista orgaanisista suoloista SHG-ominaisuuksiltaan yksi parhaista. Sen SHG-tehokkuden on määritetty olevan 1000 kertaa ureaa parempi aallonpituudella 1907 nm mitatessa. Suola voidaan valmistaa 4-

pikoliinin, metyyliitolueenisulfonaatin ja 4-N,N-dimetyyliaminobentsaldehydin välisellä reaktiolla piperidiinin toimiessa katalyyttinä. Reaktion tuotteena saadusta 4-metyyli-N-metyylipyridiinitosylaattista saadaan valmistettua DAST:ia kondensaatioreaktiolla. Yhdisteen on havaittu olevan vaihesopiva aallonpituudella 1542 nm ja sen epälineaarisuuskertoimen on määritetty olevan $d_{26}=150 \text{ pm/V}$.^{36, 37}

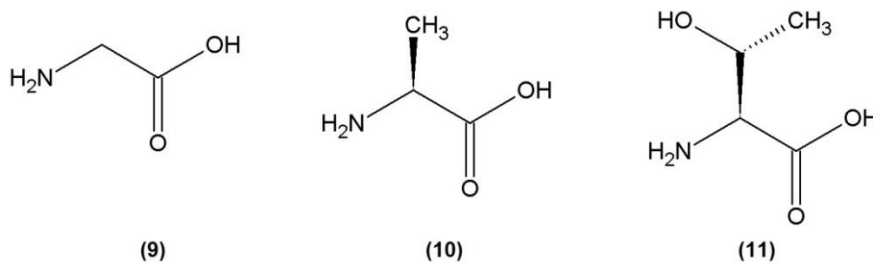


Kuva 10. 4-N,N-dimetyyliamino-4'-N-metyyli-stilbatsoliumtosylaatin (7) ja 4-metoksi-4'-N-metyyli-stilbatsoliumkloridin (8) rakenteet.

Myös useilla muilla stilbatsolium-suoloilla on havaittu yli satakertainen SHG-tehokkuus ureaan verrattuna mitattaessa aallonpituudella 1907 nm. Suurinta SHG-tehokkuutta aallonpituudella 1064 nm on osoittanut 4-metoksi-4'-N-metyyli-stilbatsoliumkloridi (yhdiste 8, Kuva 10), joka ylittää urean SHG-tehokkuuden 270-kertaisesti.³⁷

4.2 Aminohapot ja niiden suolat

Aminohapot ja niiden suolat muodostavat merkittävän osan tunnetuista orgaanisista NLO-yhdisteistä. Aminohappojen suosio johtuu niiden rakenteellisista eduista: molekyyleillä on donori- ja akseptoriryhmät vastakkaisissa päissä molekyyliä. Tämä edistää NLO-ominaisuuksille suotuisien push-pull-vuorovaikutuksien muodostumista. Lisäksi useat aminohapot ovat kiraalisia, minkä ansiosta ne muodostavat NLO-ominaisuuksille suotuisia ei-sentrosymmetrisiä kiderakenteita.



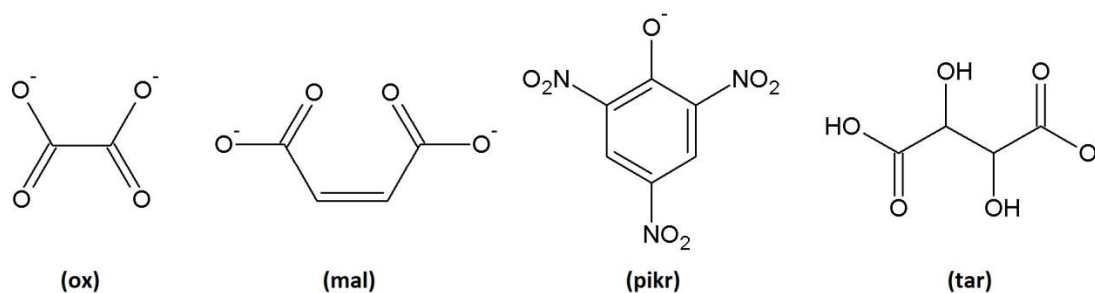
Kuva 11. Aminohapot glysiini (9), L-alaniini (10) ja L-treoniini (11).

Yksinkertaisin aminohappo glysiini (yhdiste **9**, Kuva 11) poikkeaa muista aminohapoista siinä ettei sillä ole kiraliakeskusta. Glysiinillä on kolme kiinteän tilan muotoa: α , β ja γ . Näistä γ -glysiinin on todettu olevan NLO-aktiivinen ei-sentrosymmetrisyytensä ansiosta, ja sen SHG-tehokkuuden on määritetty olevan 1,5 kertaa KDP:tä parempi.³⁸ Glysiinin NLO-ominaisuuksia on pyritty parantamaan kiteyttämällä glysiinin sekaan muita yhdisteitä. Tioureaan lisääminen glysiiniin ei parantanut sen optisia ominaisuuksia vaan yhdisteen (**9**·tiourea) SHG-tehokkuus jäi puoleen KDP:n vastaavasta.³⁹ Bentsoyylikloridin ja glysiinin välisellä reaktiolla valmistetun bentsoyylyglysiinin (**9**·(C₆H₅CO)) SHG-tehokkuuden on määritelty olevan 1,5 kertaa KDP:tä suurempi,⁴⁰ mikä on sama tulos kuin puhtaalla γ -glysiinillä. Glysiinin NLO-ominaisuuksiin ei siis ole saatu merkittäviä parannuksia orgaanisia yhdisteitä lisäämällä.

Yksinkertaisimmalla kiraalisella aminohapolla L-alaniinilla (yhdiste **10**, Kuva 11) on myös raportoitu olevan NLO-ominaisuuksia.⁴¹ Puhtaan L-treoniinin (yhdiste **11**) SHG-tehokkuus on suunnilleen sama kuin KDP:n.⁴²

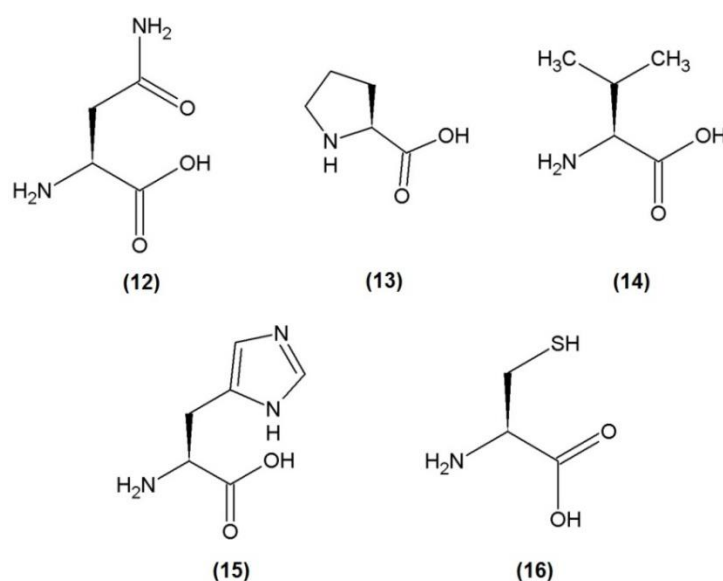
4.2.1 Aminohappojen orgaaniset suolat

Reaktiot aminohappojen ja muiden orgaanisten happojen välillä on yleinen menetelmä saada uusia NLO-yhdisteitä. L-alaniinin ja oksaalihapon välisestä reaktiosta saatu L-alaniinioksaalaatin (**10**·ox) SHG-intensiteetin on raportoitu olevan verrattavissa KDP:hen.³¹ L-alaniinilla on tehty reaktio myös toisen dikarboksyylihapon, maleaattihapon, kanssa. Tuloksena saatu L-alaniinimaleaatti (**10**·mal) osoittaa SHG-ominaisuuksia, jotka ovat noin 0,15-kertaisia urean vastaaviin nähden.⁴³ Näiden lisäksi L-alaniiniasetaatilla (**10**·(CH₃COO⁻)) on todettu olevan SHG-aktiivisuutta.⁴⁴



Kuva 12. Anionit oksalaatti (**ox**), maleaatti (**mal**), pikraatti (**pikr**) ja tartraatti (**tar**).

Voimakkaimmat SHG-signaalit ovat antaneet aminohappojen ja pikriinihapon välisten reaktioiden tuotteet. L-asparagiinipikraatin (**12**·pikr) SHG-tehokkuus on 66,5-kertainen KDP:hen ja kymmenkertainen ureaan verrattuna. Yhdisteen läpinäkyvyysalue on myös suhteellisen laaja, 435-1400 nm.⁴⁵ Vastaavanlaisella reaktiolla saatu L-proliinipikraatti (**13**·pikr) on tehokkuudeltaan 52-kertainen KDP:hen verrattuna. Sen läpinäkyvyysalue on rajoittuneempi (500-1000 nm).⁴⁶ L-valiinipikraatille (**14**·pikr) on raportoitu kahdenlaisia SHG-tehokkuuden arvoja. Toisessa mittauksessa käytettiin muunnelmaa Kurtz-Perry-tekniikasta ja verrattiin saatujen SHG-signaalien amplitudeja. L-valiinipikraatin SHG-tehokkuuden määritettiin olevan kaksi kertaa KDP:n vastaavaa suurempi. Yhdisteen määritettiin olevan läpinäkyvä aallonpituusalueella 380-1600 nm.⁴⁷ Toisessa tutkimuksessa, jossa puolestaan verrattiin yhdisteiden tuottamien SHG-signaalien jännitteiden voimakkuutta toisiinsa, määritettiin L-valiinipikraatin SHG-tehokkuuden olevan 144 kertaa KDP:tä ja 21 kertaa ureaa suurempi.⁴⁸ Myös diglysiinipikraatin (**9**·pikr) on raportoitu olevan SHG-aktiivinen siitä huolimatta että se kiteytyy sentrosymmetrisesti. SHG-tehokkuudeksi on raportoitu 2,34 kertaa KDP:n tehokkuus.^{49, 50}



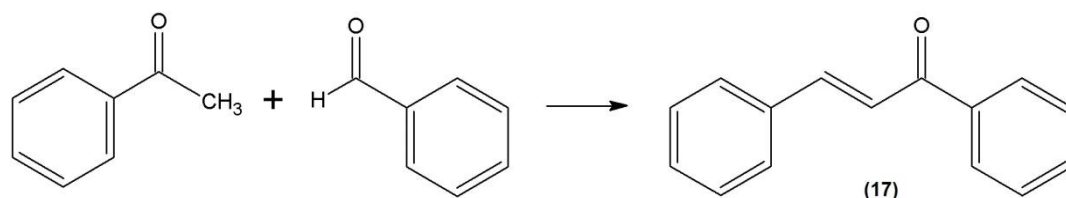
Kuva 13. Aminohapot L-asparagiini (**12**), L-proliini (**13**), L-valiini (**14**), L-histidiini (**15**) ja L-kysteiini (**16**).

L-histidiiniasetaatille (**15**·(CH₃COO⁻)) on havaittu lähes kolminkertainen SHG-tehokkuus KDP:hen verrattuna, kun taas halogenoidun L-histidiinitriklooroasetaatin (**15**·(CCl₃COO⁻)) tehokkuus jää KDP:n alle.⁵¹ L-kysteiinin (yhdiste **16**, Kuva 13) ja viinihapon vastaavasta reaktiosta saatava L-kysteiinitartraatti monohydraatti

(**16**·tar·H₂O) puolestaan on 1,28 kertaa KDP:tä tehokkaampi.⁵² L-proliinitartraatin (**13**·tar) SHG-tehokkuus jää hieman alle KDP:n.⁵³

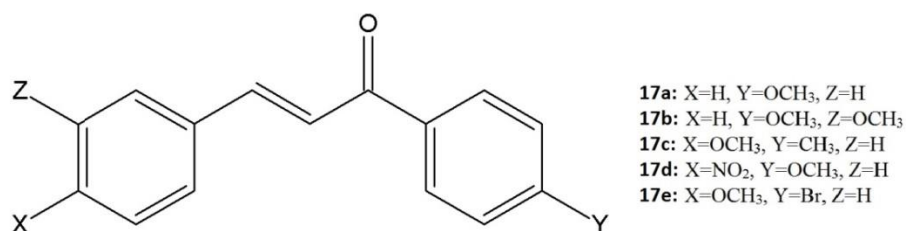
4.3 Kalkonijohdannaiset

Toinen laajalti raportoitu orgaanisten NLO-materiaalien ryhmä aminohappojen ohella ovat erilaiset kalkonijohdannaiset. Kalkoni, systemaattiselta nimeltään (2E)-1,3-difenyyliprop-2-en-1-oni (yhdiste **17**), on aromaattinen ketoni ja enoni, joka voidaan valmistaa bentsaldehydin ja asetofenonin välisellä aldolikondensaatio-reaktiolla (Kuva 14). Reaktiota katalysoidaan emäksellä, usein natrium- tai kaliumhydroksidilla.



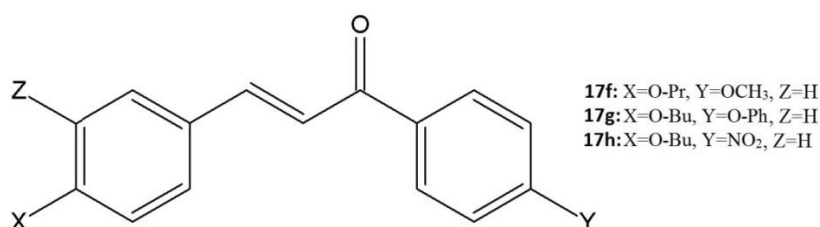
Kuva 14. Yleinen kalkonisynteesi.

SHG-aktiivisia substituoituja kalkoneja on raportoitu useita. Vastaavien bentsaldehydin ja asetofenonin reaktiolla valmistetulle 1-(4-metoksifenyyl)-3-(fenyyli)-2-propen-1-onille (**17a**, Kuva 15) on havaittu SHG-tehokkuus, joka on 0,8-kertainen ureaan verrattuna.⁵⁴ Vastaavalla tavalla valmistetun 1-(4-metoksifenyyl)-3-(3,4-dimetoksifenyyl)-2-propen-1-onin (**17b**) on raportoitu olevan jopa 15 kertaa ureaa tehokkaampi SHG:n suhteen.⁵⁵ Lisätyillä metoksiryhmillä on siis varsin suuri vaikutus yhdisteen NLO-ominaisuuksiin. 1-(4-metyylifenyyl)-3-(4-metoksifenyyl)-2-propen-1-onin (**17c**) SHG-tehokkuus jää puolestaan 0,5-kertaiseen ureaan verrattuna.⁵⁶ 4-metoksi-4'-nitrokalkonin (**17d**) on raportoitu⁵⁷ olevan SHG-tehokkuudeltaan viisinkertainen ja 4-bromi-4'-metoksikalkonin (**17e**)⁵⁸ 10,7-kertainen ureaan verrattuna.



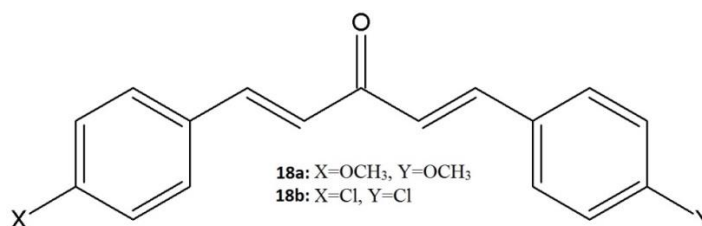
Kuva 15. Kalkonien **17a-17e** rakenne.

Kalkoneja on myös valmistettu systemaattisina sarjoina. Sarojini *et al.* ovat valmistaneet kuusi kalkonia 4-propyloksi- ja 4-butoksibentsaldehydien sekä 4-metoksi-, 4-nitro- ja 4-fenoksiasetofenonien välisillä reaktioilla. Saaduista kalkoneista kolmella on havaittu SHG-ominaisuuksia. 1-(4-metoksifenyyli)-3-(4-propyloksifenyyli)-2-propen-1-onin (**17f**, Kuva 16) SHG-tehokkuuden on määritetty olevan 2,7 kertaa ureaa ja 20,7 kertaa KDP:tä tehokkaampi. 1-(4-fenoksifenyyli)-3-(4-butoksifenyyli)-2-propen-1-onin (**17g**) on määritetty olevan 0,9 kertaa ureaa ja 9 kertaa KDP:tä tehokkaampi, ja 1-(4-nitrofenyyli)-3-(4-butoksifenyyli)-2-propen-1-onin (**17h**) 1,5 kertaa ureaa ja 15 kertaa KDP:tä tehokkaampi. Muiden syntetisoitujen kalkonien epäaktiivisuuden SHG:n suhteen on päätelty johtuvan niiden sentrosymmetrisyydestä.⁵⁹



Kuva 16. Kalkonien **17f-17h** rakenne.

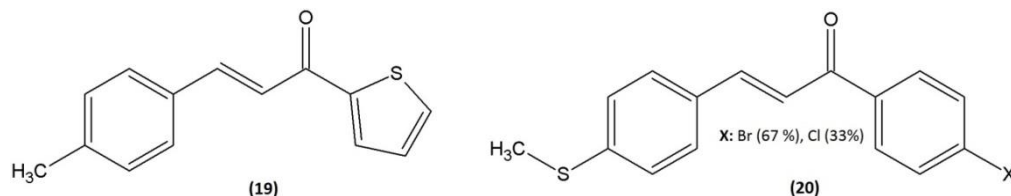
Bis-kalkoneilla on yhden enoniryhmän sijaan enoni kummankin bentseenirenkaan suuntaan. Kahdelle bis-kalkonille, 1,5-[di(4-metoksifenyyli)]penta-1,4-dien-3-onille (**18a**, Kuva 17) ja 1,5-[di(4-klorofenyyli)]penta-1,4-dien-3-onille (**18b**), on raportoitu kuusi ja viisi kertaa ureaa paremmat SHG-tehokkuudet.⁶⁰ Näistä ensimmäisen yhdisteen on myöhemmin raportoitu olevan vieläkin parempi, ureaa 15,5 kertaa tehokkaampi SHG-yhdiste.⁶¹



Kuva 17. Bis-kalkonien **18a** ja **18b** rakenteet.

Uchida *et al.* ovat raportoineet syntetisoineensa 140 erilaista kalkoni-analogia. Näistä 56:lla on havaittu SHG-ominaisuuksia, joiden voimakkuus vaihteli heikosta aina 75 kertaa ureaa parempaan.⁶² Patil *et al.* ovat syntetisoineet useita kalkonijohdannaisia, joiden SHG-tehokkuus ureaan verrattuna vaihtelee välillä 0,85-4,3.⁶³ Aromaattisen tiofeeni-renkaan sisältävistä kalkoneista on valmistettu 29:n yhdisteen sarja, joista 1-(2-

tienyyli)-3-(4-metyylifenyyl)propen-1-onin (yhdiste **19**, Kuva 18) on määritetty olevan 15 kertaa ureaa SHG-tehokkaampi.⁶⁴

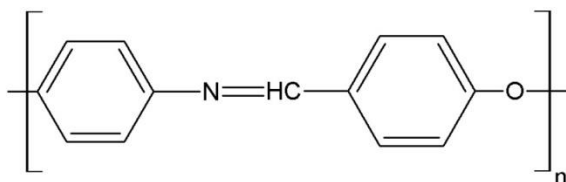


Kuva 18. 1-(2-tienyyli)-3-(4-metyylifenyyl)propen-1-onin (**19**) rakenne sekä di-kalkonin (**20**) rakenneyksiköt.

Kahden kalkonin, (2E)-1-(4-klorofenyyl)-3-[4-(metyylisulfanyyli)fenyyli]prop-2-en-1-onin ja (2E)-1-(4-bromofenyyl)-3-[4-(metyylisulfanyyli)fenyyli]prop-2-en-1-onin, on raportoitu muodostavan kiderakenteen, jossa molekyylit esiintyvät 1:2-moolisuhteessa (yhdiste **20**). Molekyylien metyyliryhmät vuorovaikuttavat viereisten molekyylin halogeeniatomien kanssa muodostaen ketjuja, jotka vuorovaikuttavat toistensa kanssa pääasiassa ketoniryhmän kautta. Yhdiste on optisesti läpinäkyvä välillä 400-1100 nm ja sen SHG-tehokkuudeksi on määritetty 16 kertaa urean tehokkuus.⁶⁵

4.4 Orgaaniset polymeerit

Myös orgaanisten polymeerien on raportoitu toimivan NLO-materiaaleina. Yksi esimerkki tällaisesta rakenteesta on 4-nitroaniliinin ja 4-hydroksibentsaldehydin välisellä polykondensaatioreaktiolla valmistettu polyatsometriini-eetteri (**21**, Kuva 19). Tämä polymeeri on osoittautunut olevan SHG-tehokkuudeltaan ureaa parempi, siinä missä saman yhdisteen monomeeri ei näytä minkäänlaisia merkkejä NLO-aktiivisuudesta.⁶⁶



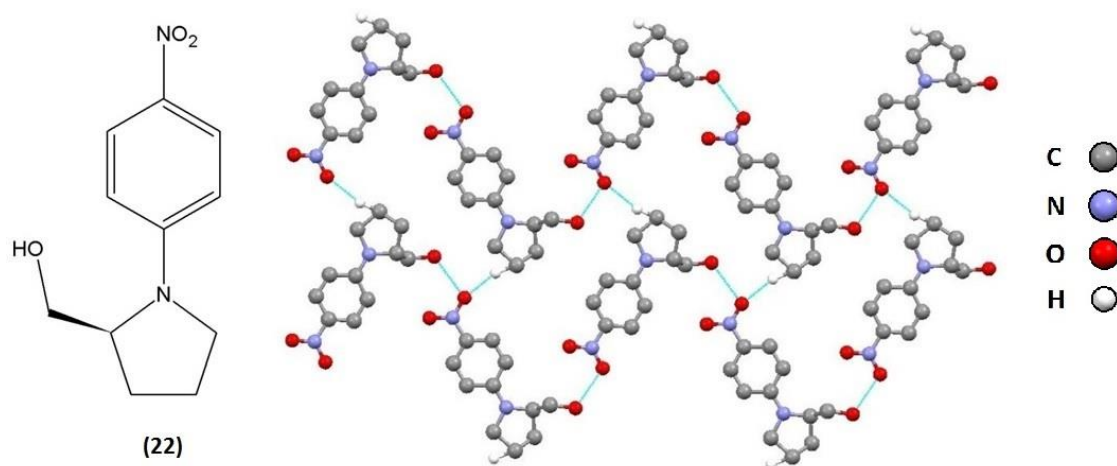
Kuva 19. Polyatsometriini-eetterin (yhdiste **21**) rakenneyksikkö.

Useampia orgaanisia polymeerejä on tehty myös atsobentseeneihin perustuvista molekyyleistä. Myös NLO-aktiivisista polyimideistä⁶⁷ ja polyuretaaneista on raportoitu.

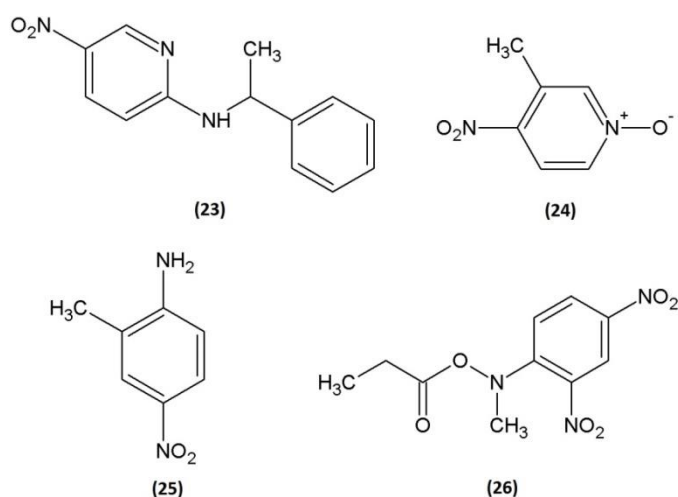
Eräälle amorfiselle polyuretaanille on raportoitu epälinearisuuskertoimen arvoksi $d_{33}=67 \text{ pm/V}$.⁶⁸

4.5 Muita orgaanisia NLO-materiaaleja

Muista orgaanisista molekyyleistä voimakkaan NLO-signaalin on antanut N-(4-nitrofenyyli)-(L)-prolinoli (yhdiste **22**), jonka SHG-tehokkuuden on määritetty olevan 154 kertaa ureaa parempi. Yhdisteen kiderakenne koostuu tasoista, joissa molekyylit ovat järjestäytyneet kahteen lähes toisiaan kohtisuoraan olevaan asentoon (Kuva 20).⁶⁹

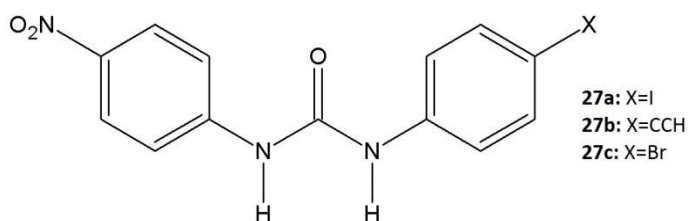


Kuva 20. N-(4-nitrofenyyli)-(L)-prolinolin (**22**) rakennekaava (vas.) ja kiderakennetta (oik.). Osa vedyistä poistetty selkeyden vuoksi. (CSD³⁵: FUDVUV).



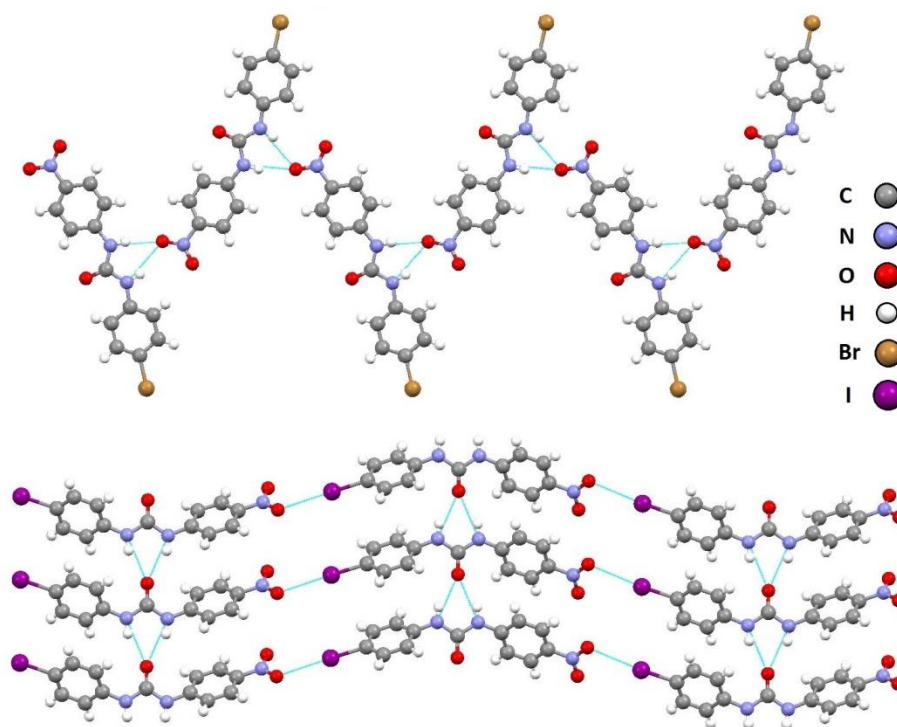
Kuva 21. Yhdisteet (-)-2-(α -metyylibentsyyliamino)-5-nitropyridiini (**23**), 3-metyyli-4-nitropyridiini-1-oksidi (**24**), 2-metyyli-4-nitroaniliini (**25**) ja metyyli-(2,4-dinitrofenyyli)-aminopropanoaatti (**26**)

Useilla muillakin yhdisteillä on saatu aikaan hyviä tuloksia. (-)-2-(α -metyyllibentsyyliamino)-5-nitropyridiinille (yhdiste **23**, Kuva 21) on määritetty SHG-tehokkuus, joka on 25-kertainen ureaan nähden, kun taas 3-metyyli-4-nitropyridiini-1-oksidille (**24**) vastaava arvo on 13-kertainen ureaan verrattuna. Myös hyvin yksinkertaisen orgaanisen molekyylin, 2-metyyli-4-nitroaniliinin (**25**), on havaittu olevan NLO-aktiivinen. Sen SHG-tehokkuudeksi on määritetty 22 kertaa urean tehokkuus. Myös metyyli-(2,4-dinitrofenyyli)-aminopropanoaatti (**26**) on osoittanut hyvää SHG-tehokkuutta, joka on suuruudeltaan kymmenkertainen ureaan nähden.^{57, 63}

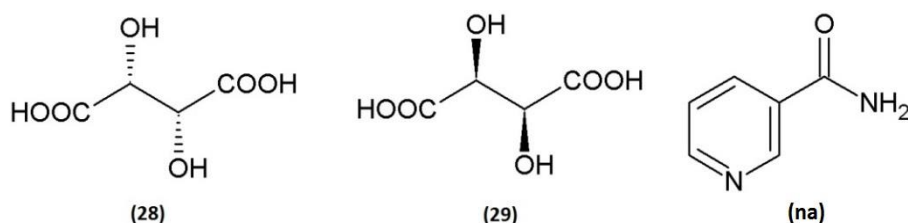


Kuva 22. N-4-X-fenyyli-N-4-nitrofenyyliurean (**27**) rakenne.

Urean hyvistä NLO-ominaisuuksista johtuen sitä on käytetty paljon NLO-synteesien lähtöaineena. Ureaa sellaisenaan sisältävien rakenteiden lisäksi siitä on tehty myös aryyli-substituoituja rakenteita, joissa yksi kummankin aminoryhmän vedyistä on korvattu aromaattisen renkaan käsittävällä substituentilla. N-4-X-fenyyli-N-4-nitrofenyyliurealla (yhdiste **27**, Kuva 22) tehty sarja on osoittanut aryyli-ryhmän substituentin X merkityksen kiderakenteelle ja kiteiden NLO-ominaisuuksille olevan hyvin merkittävä. Reaktiosarja suoritettiin 4-nitrofenyyli-isosyanaatin ja 4-X-aniliinin välisillä kondensaatioreaktioilla. 4-jodoaniliinilla ja 4-etynylianiliinilla saadut tuotteet (**27a**) ja (**27b**) muodostavat kideilassa samanlaisen mutkittelevan ketjun, jossa nitroryhmä vuorovaikuttaa viereisen molekyylin X-ryhmän kanssa ja urean karbonyyliryhmä puolestaan läheisen molekyylin urean NH-vetyjen kanssa (Kuva 23). Molempien tuotteiden SHG-tehokkuus ylittää puhtaan urean vastaavan, jodotuotteen ollessa yli 13 kertaa ureaa parempi SHG-materiaali.⁷⁰



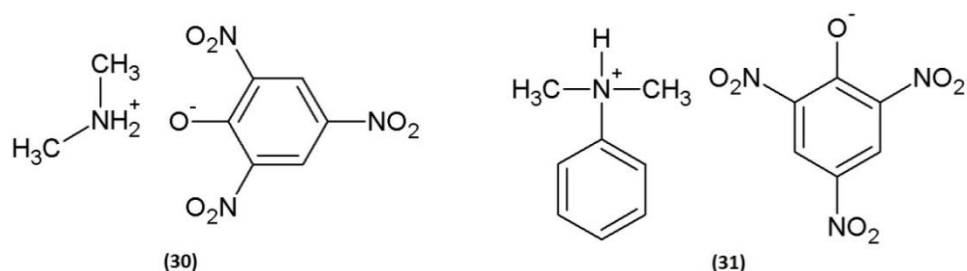
Kuva 23. Halogeenisubstituentin merkitys rakenteen ketjuttumiselle: N-4-bromofenyyl-N-4-nitrofenyyliurea (**27c**, ylh.) (CSD³⁵: EZAXOS) ja N-4-jodofenyyl-N-4-nitrofenyyliurea (**27a**, alh.) (CSD³⁵: EZAYEJ)



Kuva 24. L-viinihappo (**28**), D-viinihappo (**29**) ja nikotiiniamidi (**na**).

Tartraattisuolojen lisäksi viinihapolla itselläänkin on NLO-ominaisuuksia. Puhtaan L-viinihapon (yhdiste **28**, Kuva 24) kiteiden SHG-tehokkuudeksi on määritetty n. 0,9 KDP:n vastaavasta. Kiteiden on lisäksi määritetty kestävän suurempaa laserin tehoa kuin KDP.⁷¹ Urean ja D-viinihapon heikoilla vuorovaikutuksilla muodostama yhdiste (**29**-urea) on puolestaan SHG-tehokkuudeltaan kolme kertaa KDP:tä parempi.⁷² Viinihapolla on myös saatu aikaan addukteja nikotiiniamidin (**na**) kanssa. Yhdisteen (**28**·na) SHG-tehokkuuden on määritetty olevan samaa luokkaa KDP:n kanssa. Lisäksi yhdisteen on havaittu olevan vaihesopiva.⁷³ Adduktin SHG-ominaisuuksia on yritetty parantaa lisäämällä kiteytysliuoksiin 1 M urea- ja tiourealiuoksia. Näin saatujen ns.

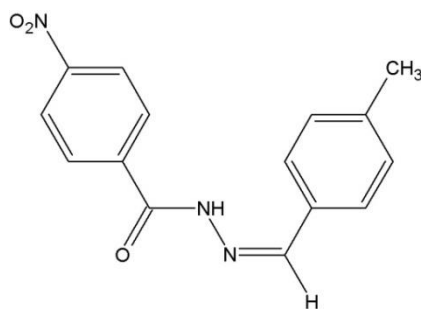
douppattujen yhdisteiden (**28**-na-urea) ja (**28**-na-tiourea) SHG-arvot ovat urean tapaukselle 2,8-kertaisia KDP-referenssiin nähden ja tioureaan tapaukselle 4,2-kertaisia.⁷⁴



Kuva 25. Dimetyyliammoniumpikraatin (**30**) ja dimetyylianiiniinipikraatin (**31**) rakenteet.

Vaikka aminohappojen pikraattisuolat ovat osoittaneet hyviä SHG-tehokkuuksia, ei muilla orgaanisilla yhdisteillä ole saatu aikaan samantasoisia tuloksia. Dimetyyliamiinin ja pikriinihapon välisellä reaktiolla saadut dimetyyliammoniumpikraattikiteet (yhdiste **30**, Kuva 25) ovat osoittautuneet kaksi kertaa KDP:tä tehokkaammiksi SHG:n suhteen.⁷⁵ N,N-dimetyylianiiniinipikraatin (**31**) kiteet ovat antaneet SHG:n taajuusmuunnoksen tehokkuudeksi arvon, joka on 1,29-kertainen urean vastaavaan nähden.⁷⁶ Myös kofeiinin pikraattisuolalla⁷⁷ sekä heikoilla vuorovaikutuksilla rakentuvalla naftaleenipikraatilla⁷⁸ on havaittu olevan SHG-ominaisuuksia, mutta niiden voimakkuutta ei ole raportoitu.

Useimmat orgaaniset NLO-aktiiviset materiaalit koostuvat yhdisteistä, joilla on voimakkaasti polaaraisia donori- ja akseptoriryhmiä, mutta kirjallisuudessa on raportoitu myös toisenlaisista esimerkeistä. N'-[(Z)-(4-metyylifenyyl)metylideeni]-4-nitrobentsohydratsidin (yhdiste **32**, Kuva 26) tapauksessa elektronien donorina toimii metyyliryhmä ja akseptorina nitroryhmä. Yhdisteeseen kiderakenteessa on mukana myös vesimolekyylejä. Yhdisteen SHG-tehokkuus jää puoleen KDP:n vastaavasta mutta sen on havaittu olevan vaihesopiva.⁷⁹



Kuva 26. N'-[(Z)-(4-metyylifenyyl)metylideeni]-4-nitrobentsohydratsidin (**32**) rakenne.

Edellä mainittujen yhdisteiden lisäksi esimerkiksi suuremmilla aromaattisilla rakenteilla, kuten porfyriineillä⁸⁰ ja ftalosyaniineilla⁸¹ on raportoitu olevan NLO-ominaisuuksia.

Taulukko 3. Orgaanisten yhdisteiden NLO-ominaisuuksia

| Yhdisteen nimi | SHG vrt. KDP | SHG vrt. urea | Optinen läpinäkyvyysalue (nm) |
|---|--------------|-------------------|-------------------------------|
| 3-metyyli-4-metoksi-4'-nitrostilbeeni (6) ³³ | 3000 | 1250 | 520- |
| 4-N,N-dimetyyliamino-4'-N-metyyli-stilbatsoliumtosylaatti (7) ³⁶⁻³⁷ | - | 1000 ^a | - |
| 4-metoksi-4'-N-metyyli-stilbatsoliumkloridi (8) ³⁷ | - | 270 | - |
| Glysiini (9) ³⁸ | 1,5 | - | 200-2000 |
| Glysiini · tiourea (9 ·tiourea) ³⁹ | 0,5 | - | 300-1100 |
| Bentsoyyliglysiini (9 ·(C ₆ H ₅ CO)) ⁴⁰ | 1,5 | - | 300-(800) |
| L-treoniini (11) ⁴² | ~1 | - | 250-1500 |
| L-alaniinioksalaatti (10 ·ox) ³¹ | ~1 | - | 230-(1500) ^b |
| L-alaniinimaleaatti (10 ·mal) ⁴³ | - | 0,15 | 310-1100 |
| L-asparagiinipikraatti (12 ·pikr) ⁴⁵ | 66,5 | 10 | 435-1400 |
| L-proliinipikraatti (13 ·pikr) ⁴⁶ | 52 | - | 500-1000 |
| L-valiinipikraatti (14 ·pikr) ⁴⁷⁻⁴⁸ | 2-144 | 21 | 380-1600 |
| Diglysiinipikraatti (9 ·pikr) ⁴⁹ | 2,34 | - | 490-1100 |
| L-histidiiniasetaatti (15 ·(CH ₃ COO ⁻)) ⁵¹ | 3 | - | - |
| L-histidiinitriklooroasetaatti (15 ·(CCl ₃ COO ⁻)) ⁵¹ | 0,33 | - | - |
| L-kysteiinitarraatti-monohydraatti (16 ·tar·H ₂ O) ⁵² | 1,28 | - | 220-(1100) ^b |
| L-proliinitarraatti (13 ·tar) ⁵³ | 0,9 | - | 220-(1200) ^b |
| 1-(4-metoksifenyyl)-3-fenyyl-2-propen-1-oni (17a) ⁵⁴ | - | 0,8 | - |
| 1-(4-metoksifenyyl)-3-(3,4-dimetoksifenyyl)-2-propen-1-oni (17b) ⁵⁵ | - | 15 | 430-(1000) ^b |
| 1-(4-metyylifenyyl)-3-(4-metoksifenyyl)-2-propen-1-oni (17c) ⁵⁶ | - | 0,5 | 360-(800) ^b |
| 4-metoksi-4'-nitrokalkoni (17d) ⁵⁷ | - | 5 | 445-(1000) ^b |
| 4-bromi-4'-metoksikalkoni (17e) ⁵⁸ | - | 10,7 | - |
| 1-(4-metoksifenyyl)-3-(4-propyloksifenyyl)-2-propen-1-oni (17f) ⁵⁹ | 20,7 | 2,7 | - |
| 1-(4-fenoksifenyyl)-3-(4-butoksifenyyl)-2-propen-1-oni (17g) ⁵⁹ | 9 | 0,9 | - |
| 1-(4-nitrofenyyl)-3-(4-butoksifenyyl)-2-propen-1-oni (17h) ⁵⁹ | 15 | 1,5 | - |
| 1,5-[di(4-metoksifenyyl)]penta-1,4-dien-3-oni (18a) ⁶⁰⁻⁶¹ | - | 6-15,5 | 440-(1000) ^b |
| 1,5-[di(4-klorofenyyl)]penta-1,4-dien-3-oni (18b) ⁶⁰⁻⁶¹ | - | 5 | 440- |

| Yhdisteen nimi | SHG vrt. KDP | SHG vrt. urea | Optinen läpinäkyvyysalue |
|--|--------------|---------------|--------------------------|
| 1-(2-tienyyli)-3-(4-metyylifenyli)propen-1-oni (19) ⁶⁴ | - | 15 | - |
| Di-kalkoni (20) ⁶⁵ | - | 16 | 400-1100 |
| N-(4-nitrofenyyli)-(L)-prolinoli (22) ⁶⁹ | | 154 | 510- |
| (-)-2-(α -metyylibentsyyliamino)-5-nitropyridiini (23) ⁵⁷ | | 25 | 450- |
| 3-Me-4-nitropyridiini-1-oksidi (24) ⁵⁷ | | 13 | 455- |
| 2-metyyli-4-nitroaniliini (25) ⁵⁷ | | 22 | 520- |
| Metyyli-(2,4-dinitrofenyyli)-aminopropanoaatti (26) ⁵⁷ | | 10 | 550- |
| N-4-jodofenyli-N-4-nitrofenyyliurea (27a) ⁷⁰ | | 13 | - |
| L-viinihappo (28) ⁷¹ | 0,9 | | 220-(900) ^b |
| D-viinihappo & urea (29 ·urea) ⁷² | 3 | | 240-1395 |
| L-viinihappo · nikotiiniamidi (28 ·na) ⁷³ | 1 | | 230-1500 |
| L-viinihappo · nikotiiniamidi · 1M urea (28 ·na·urea) ⁷⁴ | 2,8 | | - |
| L-viinihappo · nikotiiniamidi · 1M tiourea (28 ·na·tiourea) ⁷⁴ | 4,2 | | - |
| Dimetyyliammoniumpikraatti (30) ⁷⁵ | 2 | | 500-(1200) ^b |
| Dimetyylianiinipikraatti (31) ⁷⁶ | | 1,29 | - |
| N ² -[(Z)-(4-metyylifenyli)metylideeni]-4-nitrobentsohydratsidi (32) ⁷⁹ | 0,5 | | 400-1300 |

^a mittausaallonpituudella 1907 nm

^b mittaus rajattiin suluihin olevaan arvoon, läpinäkyvyysalue saattaa jatkua pidemmälle

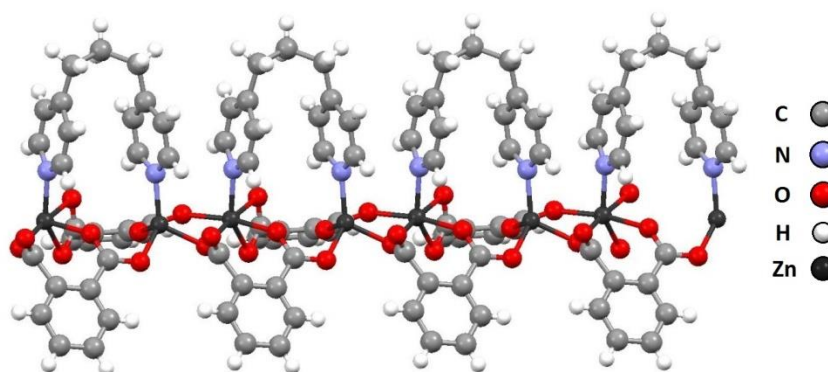
5 Metallo-orgaaniset NLO-materiaalit

Metallo-orgaanisten NLO-materiaalien tavoitteena on yhdistää orgaanisten ja epäorgaanisten materiaalien hyvät puolet. Tyypiesimerkki metallo-orgaanisesta NLO-materiaalista on metallikeskusten ja sitä ympäröivien orgaanisten ligandien muodostama polymeeriketju tai verkosto, joita kutsutaan myös lyhenteellä MOF (metal-organic framework). Metallikeskuksina näissä rakenteissa toimivat usein d¹⁰-metallit kuten Zn²⁺ ja Cd²⁺. Hyödyntämällä täyden d-orbitaalin omaavia metalli-ioneita NLO-materiaaleissa poistetaan mahdollisuus rakenteissa esiintyviin ei-toivottuihin elektronisiirtymiin näkyvän valon alueella, jolloin optinen läpinäkyvyysalue on laajempi. Myös Ag⁺ ja Cu⁺ ovat d¹⁰-metalleja, mutta niiden herkempi taipumus hapettumiseen ja pelkistymiseen sekä alhaisemmat koordinaatioluvut tekevät niistä heikommin käyttökelpoisia. Myös d⁵-metalleja, kuten Mn²⁺, voidaan hyödyntää metallikeskuksina niiden kiellettyjen d-d-siirtymien takia.⁸²

Ongelmat MOF-rakenteissa johtuvat siirtymämetalleilla usein optisesta läpinäkyvyydestä kun taas pääryhmien metalleista saadut rakenteet eivät ole usein yhtä stabiileja kuin siirtymämetallien MOF:it.

5.1 d^{10} -metalleja sisältävät NLO-materiaalit

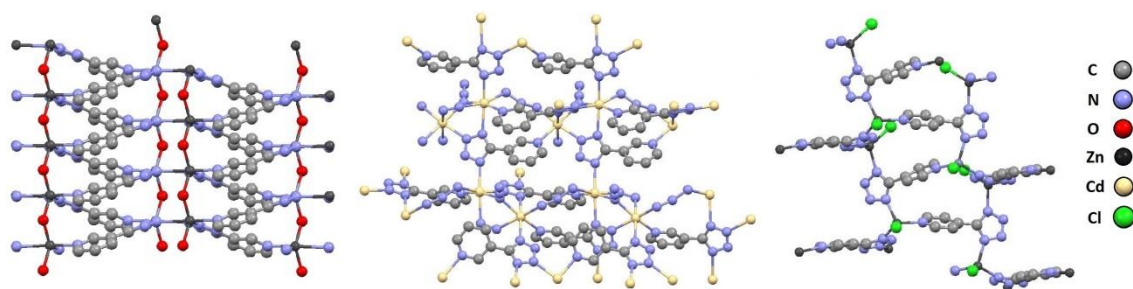
$Zn_2(CH_2(CH_2Py)_2)(Ph(COO)_2)_2$ (yhdiste **33**) on esimerkki yksiulotteisesta metallo-organisesta polymeeristä. Hydroterminen reaktio sinkkisulfaatin, 1,3-bis(4-pyridyyli)propaanin ja ftaalianhydridin välillä vesi-etanoli-liuoksessa muodosti kiteitä, joiden rakenne määritettiin röntgendiffraktiolla. Syntyneen yhdisteen rakenneyksiköt koostuvat kahdesta sinkkikationista, joita ympäröi yksi neutraali 1,3-bis(4-pyridyyli)propaani-molekyylä (bpp) ja kaksi 1,2-bentseenidikarboksylaatti-anionia (pht). Kukin dikarboksylaatti koordinoituu kolmeen sinkkikeskukseen kun taas 1,3-bis(4-pyridyyli)propaani koordinoituu kahteen sinkkiin pyridyylien typpiatomien kautta (Kuva 27). Rakenteelle Kurtz-Perry-menetelmällä määritetty SHG-tehokkuus on kaksinkertainen KDP:hen verrattuna. Lisäksi rakenteelle on raportoitu hyvä luminesenssi-tehokkuus sekä terminen pysyvyys.⁸³



Kuva 27. $Zn_2(bpp)(pht)_2$:n (**33**) ketjurakennetta (CSD³⁵: ICEMAF).

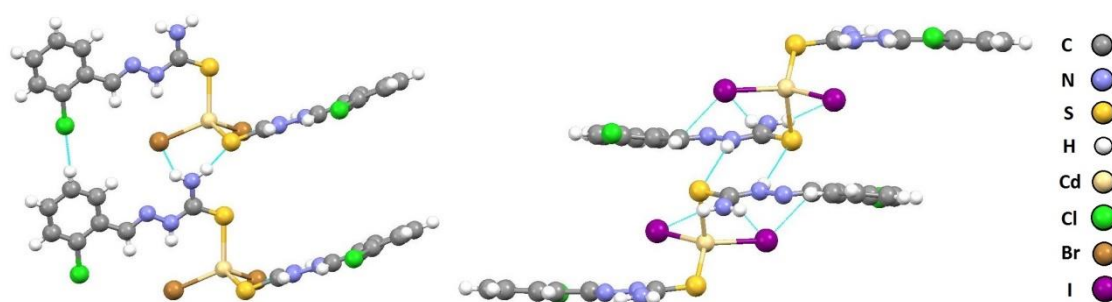
Ziong *et al.* ovat valmistaneet kaksi- ja kolmiulotteisia polymeerejä reagoittamalla syanopyridiinejä metallikloridien ja natriumatsidin kanssa. Reaktioilla on saatu aikaan rakenteita, joissa syanopyridiinin ja natriumatsidin muodostamat 5-(3-pyridyyli)tetratsolaatti- ja 5-(4-pyridyyli)tetratsolaatti-ligandit ohjaavat polymeerin rakennetta yhdessä anionien kanssa. Saatujen yhdisteiden $[Zn(OH)(3-ptz)]$ (**34**), $[CdN_3(3-ptz)]$ (**35**) ja $[ZnCl(4-ptz)]$ (**36**) on havaittu olevan NLO-aktiivisia (Kuva 28). Voimakkainta SHG-signaalia antaa rakenne $[ZnCl(4-ptz)]$, minkä on tulkittu johtuvan

tetratsoli- ja pyridiylirenkaiden muodostamasta suotuisammasta donori-akseptori-systeemistä, jossa elektronien asymmetria on muita yhdisteitä suurempi.⁸⁴



Kuva 28. Yhdisteiden $[\text{Zn}(\text{OH})(3\text{-ptz})]$ (**34**, vas.), $[\text{CdN}_3(3\text{-ptz})]$ (**35**, kesk.) ja $[\text{ZnCl}(4\text{-ptz})]$ (**36**, oik.) rakennetta. Vedyt poistettu selkeyden vuoksi.
(CSD³⁵: LUGLII, LUGLOO ja LUGLUU).

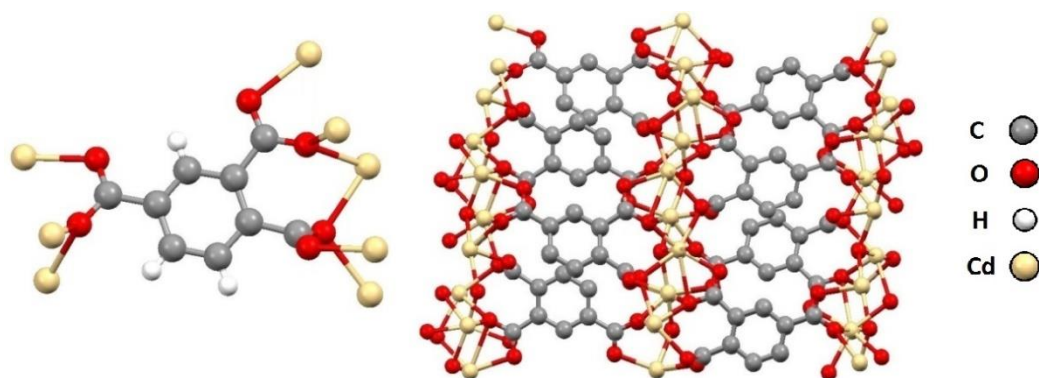
Myös kadmiumille tunnetaan useampia NLO-aktiivisia metallo-orgaanisia komplekseja. Orgaaninen ligandi 2-klorobentsaldehydi-tiosemikarbatsoni ((PhCl)CHNNHCSNH₂) valmistettiin 2-klorobentsaldehydin ja tiosemikarbatsidin välisellä reaktiolla. Ligandin annettiin reagoida kadmiumbromidin ja –jodidin kanssa. Saaduista komplekseista (Kuva 29) määritettiin mahdolliset SHG-ominaisuudet Kurtz-Perry-menetelmällä puristamalla pieni määrä tuotejauhetta pelleteiksi ja vertaamalla tuloksia ureasta puristettuihin pelletteihin. Sentrosymmetrisesti kiteytyvällä jodidi-kompleksilla (**37**) ei havaittu olevan SHG-ominaisuuksia, kun taas bromidi-kompleksin (**38**) SHG-tehokkuuden määritettiin olevan 22 kertaa ureaa suurempi.⁸⁵



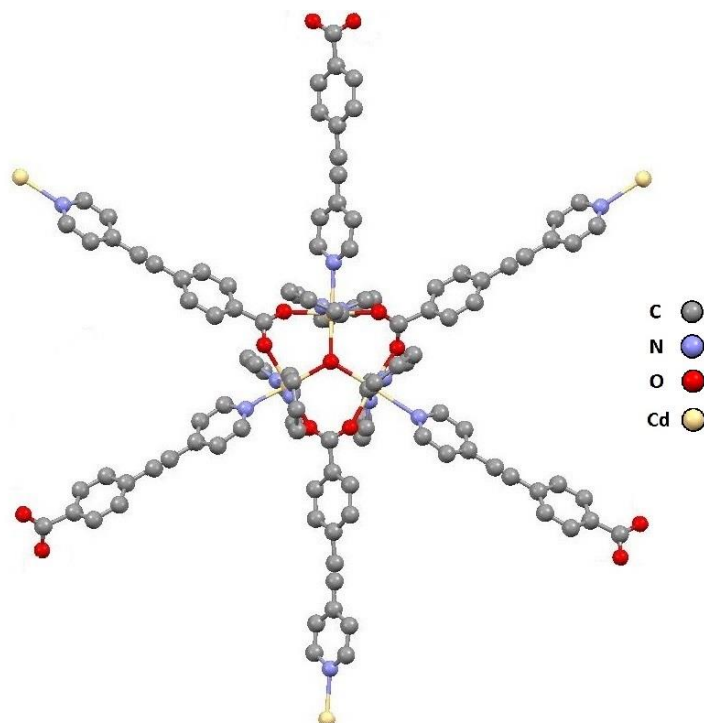
Kuva 29. Bromidikompleksin (**38**) ja jodidikompleksin (**37**) erilainen koordinoituminen
(CSD³⁵: RIPJEF ja RIPJIJ).

Hydroterminen reaktio 220°C:ssa kidevedellisen kadmiumkloridin ja 1,2,4-bentseenitrikarboksylaatin välillä emäksisessä vesiliuoksessa tuottaa kiraalisen kompleksin $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{Ph}(\text{COO})_3)]$ (**39**). Yhdisteen kiteet ovat värittömiä eivätkä liukene veteen tai useimpiin orgaanisiin liuottimiin. Rakenteessa jokainen

bentseenitrikarboksylaatti-ligandi kiinnittyy yhdeksällä sidoksella yhteensä kahdeksaan erilliseen metallikeskukseen, ja karboksyyliiryhmät poikkeavat selkeästi bentseenirenkaan tasosta. Kompleksin kolmiulotteisessa rakenteessa on epäorgaanisia Cd-O-tasuja karboksylaattien välissä (Kuva 30). Rakenteelle määritetty SHG-tehokkuus on 0,3-kertainen KDP:hen verrattuna. Rakenteesta on myös havaittu fotoluminesenssia.⁸⁶

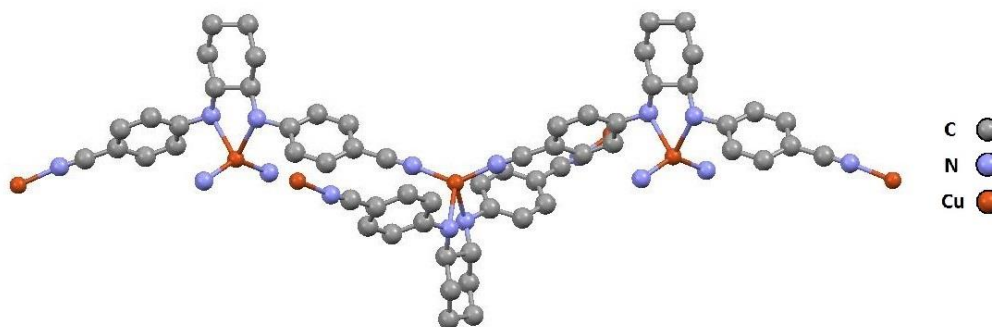


Kuva 30. 1,2,4-bentseenitrikarboksylaatin koordinoituminen kadmiumkeskuksiin (vas.) ja karboksylaattiverkostoa (oik.) $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{Ph}(\text{COO})_3)]$ -kompleksissa (**39**). Vedyt poistettu selkeyden vuoksi. (CSD³⁵: OClHAK)



Kuva 31. Oktupolaarisen kadmiumkompleksin (**40**) ioninen rakenneyksikkö. Vedyt poistettu selkeyden vuoksi. (CSD³⁵: LEZLIL)

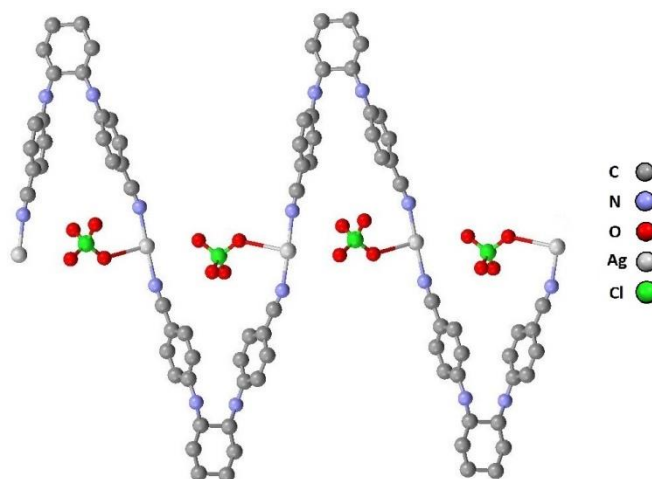
Hydroterminen reaktio kidevedellisen kadmiumperkloraaatin ja etyyli-4-[2-(4-pyridyyli)etenyyli]bentsoaatin välillä pyridiinin läsnäollessa tuottaa oktupolaarisen rakenteen $[\text{Cd}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{Py}(\text{CH}_2)_2\text{PhCOO})_3(\text{Py})_6](\text{ClO}_4)_2$ (yhdiste **40**, Py=pyridiini). Yhdiste muodostaa kaksiulotteisen ligandiverkoston, jonka $[\text{Cd}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{Py}(\text{CH}_2)_2\text{PhCOO})_6(\text{Py})_6]^{2+}$ -rakenneyksiköt muodostuvat kolmen kadmiumionin keskellä olevasta hydroksidi-ionista. Samassa tasossa ionien kanssa ovat 4-[2-(4-pyridyyli)etenyyli]bentsoaatti- ligandit, joista kolme koordinoituu kukin kahteen kadmiumioniin karboksylaattiryhmänsä kautta ja muut kolme kukin yhteen kadmiumioniin pyridiyliryhmän typen kautta (Kuva 31). Pyridiinimolekyylit ovat koordinoituneet kadmiumkeskuksiin tason ylä- ja alapuolella. Rakenteen SHG-tehokkuuden on määritetty olevan kymmenkertainen KDP:hen verrattuna.⁸⁷



Kuva 32. Kuparikompleksin $[\text{Cu}(\text{BCDC})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{THF}$ (**41**·THF) ketjurakennetta.

THF, fluoridianioni ja vedyt poistettu selkeyden vuoksi. (CSD³⁵: IYEROT)

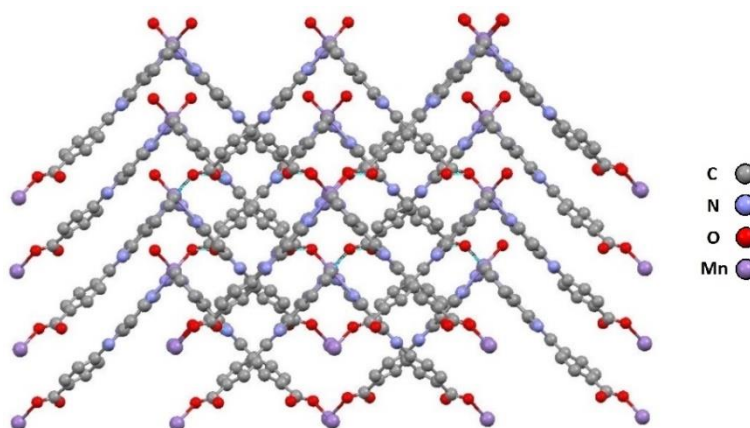
Myös kuparilla ja hopealla on saatu aikaan rakenteita, joilla on NLO-ominaisuuksia. Kuparikompleksin $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ja orgaanisen kiraalisen ligandin N,N'-bis(4-syanofenyyli)-(1R,2R)-diaminosykloheksaanin (BCDC, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NHPPhCN})_2$) välisellä reaktiolla on saatu kahdenlaisia tuotteita riippuen käytetystä liuottimesta. Dikloorimetaanissa tehdyn reaktion tuotteena saadaan kompleksi $[\text{Cu}(\text{BCDC})_2]\text{PF}_6$ (**41**) ja tetrahydrofuraania käytettäessä kompleksi $[\text{Cu}(\text{BCDC})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{THF}$ (**41**·THF). Saman ligandin ja hopeaperkloraaatin välinen reaktio tuottaa puolestaan kompleksin $[\text{Ag}(\text{BCDC})]\text{ClO}_4$ (**42**). Näistä yhdiste (**41**) muodostaa timanttimaisten kolmiulotteisen verkoston ja (**41**·THF) puolestaan kaksiulotteisen tason (Kuva 32). Hopeakompleksi (**42**) muodostaa yksiulotteisia siksak-ketjuja (Kuva 33). Kuparikompleksi (**41**) ei osoita merkkejä SHG-ominaisuuksista. Sen sijaan orgaaninen ligandi BCDC sekä kaksi muuta kompleksia ovat sekä SHG-aktiivisia että vaihesopivia. Sekä ligandin että kuparikompleksin (**41**·THF) SHG-tehokkuudet jäävät selvästi alle urean, kun taas hopeakompleksin (**42**) tehokkuus on 2,9-kertainen ureaan verrattuna.^{88, 89}



Kuva 33. Hopeakompleksin $[\text{Ag}(\text{BCDC})]\text{ClO}_4$ (**42**) siksak-ketjurakennetta. Vedyt poistettu selkeyden vuoksi. (CSD³⁵: IYERUZ)

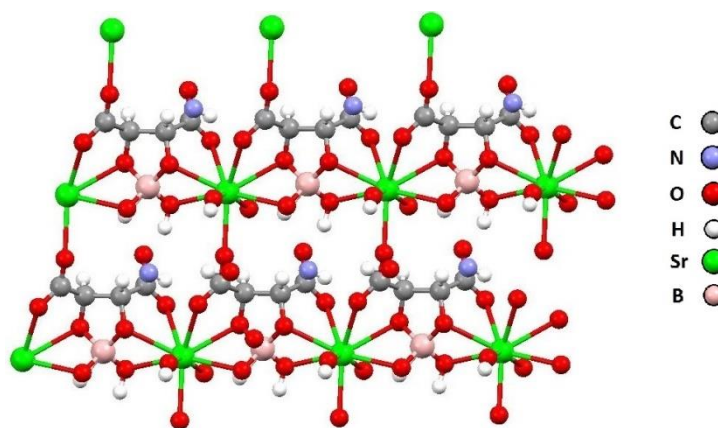
5.2 Muita metalleja sisältävät NLO-materiaalit

Mangaanisulfaatin ja 2-(4-karboksifenyyli)imidatso(4,5-f)(1,10)fenantroliinin (HNCP) välisellä hydrotermisellä reaktiolla valmistettu mangaanikompleksi $[\text{Mn}(\text{NCP})_2]_n$ (**43**) muodostaa kolmiulotteisen timanttimaisten rakenteen, jossa timanttitasot menevät sisäkkäin (Kuva 34). Kuhunkin mangaaniin koordinoituu neljä anionia, kaksi karboksyyliiryhmän kautta ja kaksi bidentaattisesti fenantroliinin kautta. Kurtz-Perry-menetelmän perusteella kompleksin SHG-tehokkuus on kolminkertainen KDP:hen verrattuna. Lisäksi yhdisteen on rapotoitu olevan heikosti antiferromagneettinen. Kompleksi ei liukene useimpiin liuottimiin ja on termisesti hyvin stabiili.⁹⁰

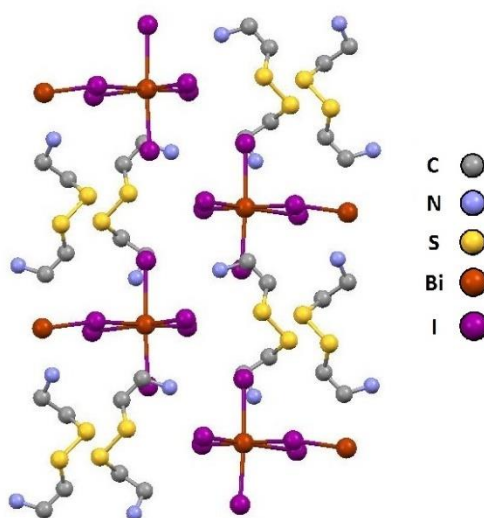


Kuva 34. Mangaanikompleksin $[\text{Mn}(\text{NCP})_2]_n$ (**43**) sisäkkäisiä timanttitasoja. Vedyt poistettu selkeyden vuoksi. (CSD³⁵: TISHEJ)

Kompleksi $(\text{NH}_4)\cdot\text{Sr}[\text{L-(+)-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\cdot\text{B(OH)}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**44**) on syntetisoitu kidevedellisen strontiumkloridin, boorihapon ja L-viinihapon välisellä reaktiolla. Tuote kiteytettiin hitaalla haihdutuksella liuoksesta, joka oli tehty emäksiseksi ammoniakkin vesiliuoksella. Saatu rakenne on kaksikulotteinen taso, jossa strontiumkeskus koordinoituu yhdeksään happiatomiin (Kuva 35). Tasot vuorovaikuttavat toistensa kanssa ammoniumkationien ja vesimolekyylien muodostamien vetysidosten kautta. Tämän boraatti-tartraatti-kompleksin NLO-ominaisuudet tutkittiin Kurtz-Perry-menetelmällä puristamalla näytejauhe pelletiksi ja mittaamalla siitä syntyvä SHG. Yhdisteen SHG-tehokkuuden on määritetty olevan 1,5 kertaa KDP:tä suurempi. Lisäksi yhdisteen on havaittu olevan vaihesopiva. NLO-ominaisuuksien arvellaan olevan pääosin lähtöisin tartraattiryhmistä.⁹¹

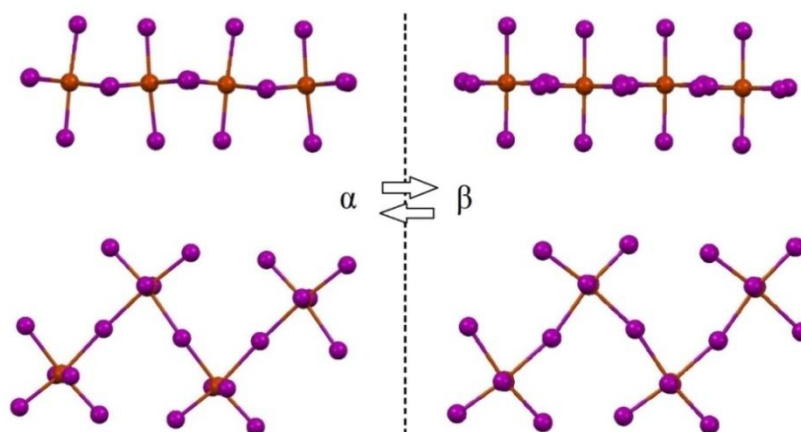


Kuva 35. Strontiumkompleksin (**44**) rakennetta. (CSD³⁵: XOZYAN)



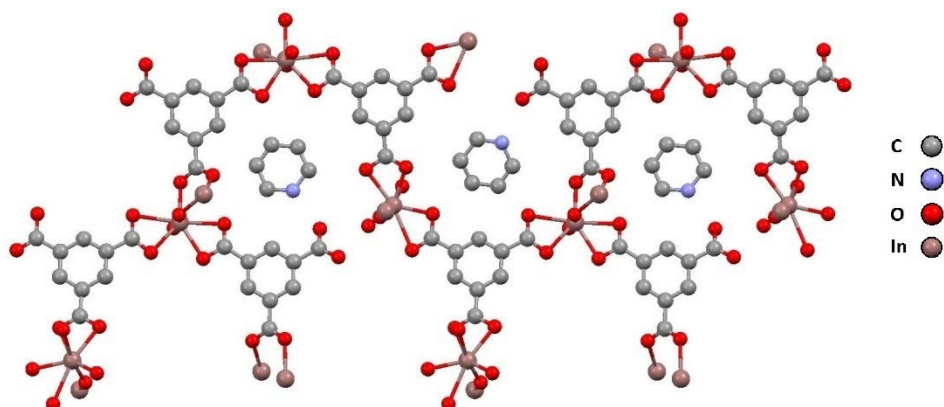
Kuva 36. Vismuttikompleksin $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-S-S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)\text{BiI}_5$ (**45**) ketjuja. Vedyt poistettu selkeyden vuoksi. (CSD³⁵: PIXJUC)

Disulfidi kystamiinilla on valmistettu vismutti(III)kompleksi $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-S-S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)\text{BiI}_5$ (**45**) inerteissä olosuhteissa. Yhdiste muodostuu yksiulotteisista ketjuista, joissa vismuttikeskukset ovat järjestäytyneet siksak-muotoon. Viereisten ketjujen kiraaliset kystamiiniketjut koostuvat yhdisteen eri enantiomeereistä (Kuva 36). Lämpötilassa $36,8\text{ }^\circ\text{C}$ kompleksille tapahtuu reversiibeli faasimuutos ei-sentrosymmetrisestä α -rakenteesta sentrosymmetriseen β -rakenteeseen kystamiiniketjujen konformaation muutoksen vuoksi (Kuva 37). Tämä aiheuttaa NLO-ominaisuuksien katoamisen tätä korkeammassa lämpötiloissa. Yhdiste on hystereettinen NLO-ominaisuuksien suhteen eli ominaisuudet palaavat hitaasti yhdisteen jäähtyessä. Myös rakenteeltaan vastaava lyijy(II)kompleksi $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{S-S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{PbI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ käyttäytyy samalla tavalla.⁹²



Kuva 37. Faasimuutoksen vaikutus vismutti-jodi-ketjuihin kompleksissa (**45**).

Indiumkompleksista $[\text{In}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{Ph}(\text{COO})_3)_2] \cdot 2\text{ Hpy}$ (**46**) on myös havaittu SHG-aktiivisuutta, jonka suuruus on kolminkertainen KDP:hen verrattuna. Yhdiste on valmistettu hydrotermaalaisella reaktiolla indium(III)kloridin, 1,3,5-bentseenitrikarboksyylihapon ja pyridiinin välillä. Reaktio on hyvin pH-riippuvainen. Rakenneyksikössä kumpikin indiumkeskus on koordinoitunut viiteen orgaanisen ligandin happiatomiin ja kahden hydroksidiligandin happiatomiin. Kompleksin rakenne on kolmiulotteinen, ja lisäksi se muodostaa yksiulotteisia kiraalisia tunneleita, joiden keskellä ovat protonoituneet pyridiinit (Kuva 38). Tunnelin ”seinän” tasot muodostuvat kolmesta trikarboksylaatti-ionista ja niitä yhdistävistä indiumkeskuksista. Kussakin tasossa yksi tunnelin reuna jää osin avoimeksi yhden karboksylaatin kohdalta, ja päällekkäisten tasojen avoin kulma on eri kohdalla.⁹³



Kuva 38. Indiumkompleksin $[\text{In}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{Ph}(\text{COO})_3)_2] \cdot 2 \text{Hpy}$ (**46**) tunneleiden rakentuminen. Vedyt poistettu selkeyden vuoksi. (CSD³⁵: FEYDET)

Reaktiosarja, jossa vaihdeltiin η^5 -monosyklopentadienyyl(4-nitrobentsonitriili)-rutenium(II)-kompleksin vasta-anionia, osoitti että anionilla voi olla suuri vaikutus koko kompleksin NLO-ominaisuuksiin. Kompleksien SHG-tehokkuudet vaihtelivat 0,4-kertaisesta aina kymmenkertaiseen ureaan verrattuna. Myös vastaavanlaisista rautakomplekseista on havaittu NLO-ominaisuuksia, voimakkaimman mitatun SHG-tehokkuuden ollessa 38 kertaa ureaa suurempi.⁹⁴

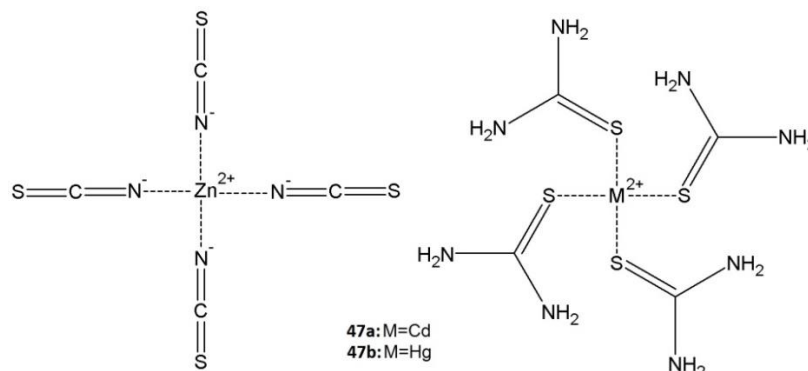
Myös useilla esiintymiseltään harvinaisemmilla metallikeskuksilla, kuten uraanilla⁹⁵ ja dysprosiumilla,⁹⁶ on raportoitu metallo-organisia rakenteita, joilla on havaittu olevan SHG-ominaisuuksia.

5.3 Tioureaa sisältävät metallikompleksit

Yksi useammassa metallo-organisessa rakenteessa käytetty orgaaninen yhdiste on tiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Tioureaa on käytetty etenkin d^{10} -metallien muodostamissa komplekseissa.

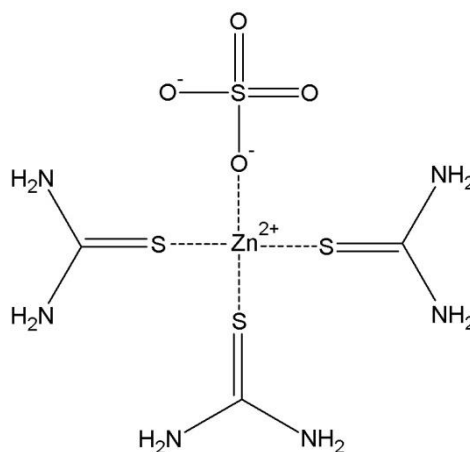
Organometallikompleksi tetratiourea kadmium(II) tetrathiosyanaatto sinkki(II) $\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_4\text{Zn}(\text{SCN})_4$ (yhdiste **47a**, Kuva 39) on saatu valmistettua sekoittamalla tioureaa ja kaliumtiosyanaattia kadmiumin ja sinkin kloridien kanssa. Rakenteessa tioureamolekyylit koordinoituvat rikin kautta kadmiumioniin ja tiosyanaatit typpipäästään sinkki-ioniin. Rakenneosaset ovat kiinni toisissaan vetysidosten kautta muodostaen kolmiulotteisen rakenteen. SHG-tehokkuudeksi on määritetty 2,79 kertaa KDP:n ja 0,45 kertaa urean tehokkuus.⁹⁷ Vastaavalla tavalla valmistetun tetratiourea

elohopea(II) tetrathiosyanaatto sinkki(II)-kompleksin $\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_4\text{Zn}(\text{SCN})_4$ (**47b**) vastaavat arvot olivat 9,16 kertaa KDP:n ja 1,5 kertaa urean SHG-tehokkuus.⁹⁸



Kuva 39. Tiosyanaatto-tiourea-kompleksien (**47a**) ja (**47b**) rakenne.

Myös tioureaa valmistettua sinkki(II)tioureasulfaattia (ZTS, yhdiste **48**, Kuva 40) on käytetty useammassakin synteesissä, jonka tavoitteena on ollut NLO-aktiivisten yhdisteiden valmistaminen. Sinkkitioureasulfaattia valmistetaan kidevedellisen sinkkisulfaatin ja tioureaan välisellä reaktiolla. Rakenteessa sinkki koordinoituu kolmeen tioureamolekyyliin rikkiatomin kautta ja yhteen sulfaatti-ioniin happiatomin kautta (Kuva 40). Sulfaattiryhmän muut happiatomit muodostavat vetysidoksia viereisten kompleksien tioureamolekyylien aminoryhmien kanssa ja ovat siksi tärkeitä rakenteen muodostuksen kannalta. Kompleksin on määritelty olevan SHG-tehokkuudeltaan 1,2 kertaa KDP:tä parempi. Lisäksi kiteet kestävät hyvin korkeampaakin laserin tehoa.⁹⁹



Kuva 40. Sinkkitioureasulfaatin (**48**) rakenne.

Sinkkitioureasulfaatin (**48**) ominaisuuksia on yritetty parantaa douppaamalla sitä mm. urealla, glysiinillä ja L-arginiinillä. Kiteytysliuoksiin lisätty 2,5 mol-% urea (**48**:2,5% urea) parantaa yhdisteen SHG-tehokkuutta lähes kaksinkertaiseksi puhtaaseen

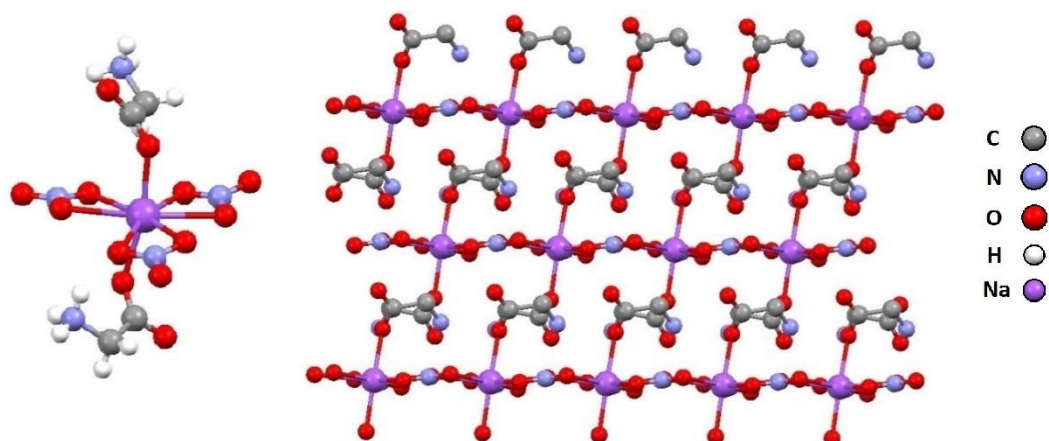
sinkkitioureasulfaattiin verrattaessa heikentämättä kiteen laatua. Urean mooliosuuden lisääminen 7,5 %:iin (**48**·7,5% urea) parantaa yhdisteen SHG-tehokkuutta entisestään, mutta kiteen laatu kärsii samanaikaisesti.¹⁰⁰ 1 mol-% glysiiniä sinkkitioureasulfaatissa (**48**·1% gly) parantaa rakenteen SHG-tehokkuutta yli nelinkertaiseksi alkuperäisestä. Tätä suuremmat mooliosuudet (**48**·2% gly) ja (**48**·3% gly) eivät paranna tehokkuutta kompleksiin (**48**·1% gly) verrattuna, mutta molempien SHG-tehokkuus ylittää kuitenkin puhtaan sinkkitioureasulfaatin tehokkuuden.¹⁰¹ Aminohappo L-arginiinilla 1,5 mol-%, 2,5 mol-% ja 3,5 mol-% lisäykset eivät aiheuta merkittävää muutosta SHG-tehokkuudessa suhteessa puhtaaseen sinkkitioureasulfaattiin, mutta parantavat yhdisteen kestävyyttä laserin tehon suhteen.¹⁰²

5.4 Aminohappoihin perustuvat hybridimateriaalit

5.4.1 Aminohappojen metallikompleksit

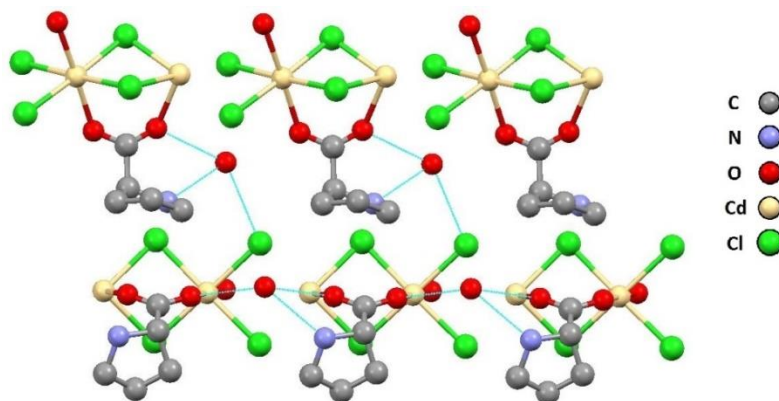
Erilaisia aminohappoja on hyödynnetty laajasti metallo-orgaanisenkin synteessin puolella. Yksinkertaisimmasta aminohaposta glysiinistä on valmistettu useita erilaisia komplekseja metallisuolojen kanssa, mutta vain osalla näistä on raportoitu olevan SHG-ominaisuuksia. Glysiinin (yhdiste **9**, Kuva 11) reaktio metallisulfaattisuolan kanssa on suoritettu ainakin litiumille¹⁰³ ja sinkille.¹⁰⁴ Molempien kompleksien SHG-tehokkuudet olivat samaa suuruusluokkaa, litiumyhdisteelle (**9**·(LiSO₄)) 0,75 kertaa KDP:n tehokkuus ja sinkkiyhdisteelle (**9**·(ZnSO₄)) 0,7 kertaa KDP:n tehokkuus.

Sulfaattien lisäksi on raportoitu yhdisteestä Na(CH₂NH₂COOH)₂NO₃ (**9**·(NaNO₃)), joka on saatu aikaan glysiiniin ja natriumnitraatin välisellä reaktiolla. Kompleksissa natriumkeskus on koordinoitunut tasomaisesti kolmeen bidenttiseen nitraatti-ioniin ja kahteen tason ylä- ja alapuolella olevaan glysiinimolekyyliin aminohapon deprotonoituneen karboksyyliiryhmän kautta (Kuva 41). Tämän kompleksin SHG-tehokkuuden on määritetty olevan kaksi kertaa KDP:tä parempi.¹⁰⁵ Sen sijaan ilman metallikeskusta oleva glysiinin ja typpihapon reaktiosta saatu glysiininitraatti [(C₂H₆NO₂)⁺·(NO₃)⁻] (**9**·(NO₃⁻)) on KDP:tä heikompi NLO-materiaali.¹⁰⁶



Kuva 41. Natriumkeskuksen koordinaatioympäristö kompleksissa ($\mathbf{9} \cdot (\text{NaNO}_3)$) (vas.) ja kompleksin rakennetta (oik., vedyt poistettu selkeyden vuoksi). (CSD³⁵: TIJDAR)

Muillakin aminohapoilla on tehty komplekseja metallien kanssa. L-proliini kadmiumkloridi monohydraatti ($\mathbf{13} \cdot (\text{CdCl}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$) on yksi esimerkki tällaisesta yhdisteestä. Rakenteessa kadmiumkeskukset ovat kiinni toisissaan kloorisiltojen välityksellä ja L-proliinit koordinoituvat deprotonoituneen karboksyylihapporyhmänsä kautta kahteen kadmiumkeskukseen (Kuva 42). Tuloksena on rakenne, jonka SHG-tehokkuuden on määritetty olevan kaksi kertaa KDP:tä parempi.³²

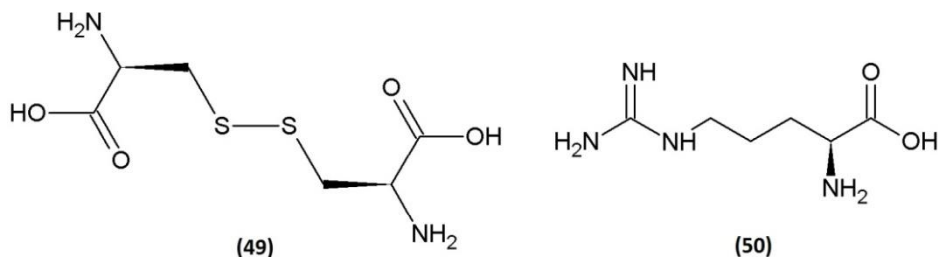


Kuva 42. Kompleksin ($\mathbf{13} \cdot (\text{CdCl}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$) rakennetta. Vedyt poistettu selkeyden vuoksi. (CSD³⁵: BUXBUR)

5.4.2 Aminohappojen ja epäorgaanisten happojen muodostamat suolat

Metallikompleksien lisäksi aminohapoilla on saatu aikaan NLO-aktiivisia rakenteita reaktioilla epäorgaanisten happojen kanssa. Aminohappo L-kysteiinin ($\mathbf{16}$) hapettuneen dimeerin L-kystiinin (yhdiste $\mathbf{49}$, Kuva 43) ja vetykloridihapon välisellä reaktiolla

valmistettu yhdiste (**49**·(HCl)) osoittaa 1,2 kertaa parempaa SHG-tehokkuutta kuin KDP.¹⁰⁷ L-arginiinin (**50**) ja L-histidiinin (**15**) reaktiot tetrafluoroborihapon kanssa ovat tuottaneet tetrafluoroboraattisuolat (**50**·(BF₄⁻)) ja (**15**·(BF₄⁻)), joiden SHG-tehokkuus on KDP:tä parempi, histidiinisulalla (**15**·(BF₄⁻)) yli viisinkertaisesti.¹⁰⁸ Fosforihapporeaktiolla valmistettu L-arginiinifosfaatti monohydraatti (**50**·(PO₄³⁻)·H₂O) on SHG-tehokkuudeltaan 1,5 kertaa KDP:tä parempi, ja sen on määritetty kestävän suurempaa laserin tehoa kuin KDP.¹⁰⁸



Kuva 43. L-kysteiinin hapettunut dimeeri L-kystiini (**49**) ja L-arginiini (**50**).

Aminohappojen ja epäorgaanisten happojen välisissä reaktioissa erityisesti histidiinin (yhdiste **15**, Kuva 13) reaktioita on tehty useita. L-histidiinin ja vetykloridihapon välisillä reaktioilla on valmistettu suolat L-histidiinimonohydrokloridi (**15**·(HCl)) ja L-histidiinidihydrokloridi (**15**·2(HCl)). Näistä vain yhdisteestä (**15**·2(HCl)) on havaittu SHG-aktiivisuutta.¹⁰⁹ Vetybromidin ja L-histidiinin reaktiosta saatava suola (**15**·(HBr)) on hieman KDP:tä heikompi SHG-tehokkuuden suhteen,¹¹⁰ kun taas vetyfluoridireaktiosta saatava L-histidiinihydrofluoridi dihydraatti (**15**·(HF)·2H₂O) puolestaan on SHG-tehokkuudeltaan yli kuusi kertaa KDP:tä parempi.¹¹¹ L-histidiinin ja typpihapon välisestä reaktiosta saatavan L-histidiininitraatin (**15**·(NO₃⁻)) SHG-tehokkuus on puolet KDP:n vastaavasta,⁵² kun taas sama reaktio 1:2-moolisuhteella tuottaa dinitraatin (**15**·2(NO₃⁻)), jonka SHG-tehokkuus on lähes kolminkertainen KDP:hen verrattuna.⁵¹ L-histidiiniperklooraatille (**15**·(ClO₄⁻)) määritetty SHG-tehokkuus on puolestaan hieman yli kolminkertainen KDP:hen nähden.¹¹²

Taulukko 4. Metallo-orgaanisten yhdisteiden NLO-ominaisuuksia

| Yhdiste | SGH vrt. KDP | SHG vrt. urea | Optinen läpinäkyvyys- alue (nm) |
|--|-----------------|------------------|---------------------------------------|
| $Zn_2(CH_2(CH_2C_5H_4N))(C_6H_4(COO)_2)_2$ (33) ⁸³ | 2 | - | - |
| $Cd((PhCl)CHNNHCSNH_2)Br_2$ (38) ⁸⁵ | - | 22 | - |
| $[Cd_2(OH)(Ph(COO)_3)]$ (39) ⁸⁶ | 0,3 | - | - |
| $[Cd_3(\mu_3-OH)(Py(CH_2)_2PhCOO)_3(Py)_6]$ (ClO_4) ₂ (40) ⁸⁷ | 10 | - | - |
| $[Cu(C_6H_{10}(NHPhCN)_2)_2]PF_6 \cdot THF$ (41 ·THF) ⁸⁹ | - | 0,2 | - |
| $[Ag(C_6H_{10}(NHPhCN)_2)]ClO_4$ (42) ⁸⁹ | - | 2,9 | - |
| $[Mn(NCP)_2]_n$ (43) ⁹⁰ | 3 | - | - |
| $(NH_4) \cdot Sr[L-(+)-C_4H_2O_6 \cdot B(OH)_2] \cdot 4 H_2O$ (44) ⁹¹ | 1,5 | - | 250-(900) ^a |
| $[In_2(\mu-OH)_2(Ph(COO)_3)_2] \cdot 2 Hpy$ (46) ⁹³ | 3 | - | - |
| $Cd(N_2H_4CS)_4Zn(SCN)_4$ (47a) ⁹⁷ | 2,79 | 0,45 | 245-(2000) ^a |
| $Hg(N_2H_4CS)_4Zn(SCN)_4$ (47b) ⁹⁸ | 9,16 | 1,5 | 330-900 |
| Sinkkitioureasulfaatti (ZTS, 48) ⁹⁹ | 1,2 | - | 260- |
| ZTS · urea (2,5%) (48 ·2,5% urea) ¹⁰⁰ | 1,69x (1,2) | - | - |
| ZTS · urea (7,5%) (48 ·7,5% urea) ¹⁰⁰ | 2,01x (1,2) | - | - |
| ZTS · glysiini (1%) (48 ·1% gly) ¹⁰¹ | 4,14x (1,2) | - | - |
| ZTS · glysiini (2%) (48 ·2% gly) ¹⁰¹ | 2,43x (1,2) | - | - |
| ZTS · glysiini (3%) (48 ·3% gly) ¹⁰¹ | 2,66x (1,2) | - | - |
| Litiumglysiinisulfaatti (9 ·(LiSO ₄)) ¹⁰³ | 0,75 | - | 400-1100 |
| Sinkkiglysiinisulfaatti (9 ·(ZnSO ₄)) ¹⁰⁴ | 0,7 | - | 300-(1100) ^a |
| Glysiinatriumnitraatti (9 ·(NaNO ₃)) ¹⁰⁵ | 2 | - | - |
| L-proliini kadmiumkloridi (9 ·(CdCl ₂)·H ₂ O) ³² | 2 | - | 230-(1100) ^a |
| L-kystiinihydrokloridi (49 ·(HCl)) ¹⁰⁷ | 1,2 | - | 300-1200 |
| L-arginiinitetrafluoroboraatti (50 ·(BF ₄ ⁻)) ¹⁰⁸ | >1 | - | 198-900 |
| L-histidiinitetrafluoroboraatti (15 ·(BF ₄ ⁻)) ¹⁰⁸ | 5 | - | 250-1500 |
| L-arginiinifosfaatti monohydraatti (50 ·(PO ₄ ³⁻)·H ₂ O) ¹⁰⁸ | 1,5 | - | 220-1950 |
| L-histidiinidihydrokloridi (15 ·2(HCl)) ¹⁰⁹ | - | - | 265-1100 |
| L-histidiinihydrobromidi (15 ·(HBr)) ¹¹⁰ | <1 | - | 230-1400 |
| L-histidiinihydrofluoridi dihydraatti (15 ·(HF)·2H ₂ O) ¹¹¹ | 6,15 | - | 220-(1400) ^a |
| L-histidiininitraatti (15 ·(NO ₃ ⁻)) ⁵² | 0,5 | - | 220-(1100) ^a |
| L-histidiinidinitraatti (15 ·2(NO ₃ ⁻)) ⁵¹ | 2,8 | - | 260-1700 |
| L-histidiiniperkloriatti (15 ·(ClO ₄ ⁻)) ¹¹² | 3,19 | - | 240-2000 |

^a mittaus rajattiin suluissa olevaan arvoon, läpinäkyvyysalue saattaa jatkua pidemmälle

6 Yhteenveto

NLO-aktiiviset aineet ovat olleet laajan mielenkiinnon kohteina viime vuosikymmeninä niiden mahdollisten teknisten sovellusten takia. Nämä aineet ovat molekyyllitasolla useimmiten polaarisia, konjugoituneita, sisältävät akseptori- ja donoriryhmiä sekä kiteytyvät ei-sentrosymmetrisiin avaruusryhmiin.

Orgaanisia yhdisteitä on tutkittu laajalti, sillä niillä on epäorgaanisiin materiaaleihin verrattuna paljon etuja: niitä on helpompi muokata synteeseissä kuin epäorgaanisia rakenteita, ne kestävät suurempaa laserin tehoa ja niiden epälineaarisuus on usein epäorgaanisia yhdisteitä voimakkaampaa. Joitakin tutkituimpia yhdisteryhmiä ovat kalkonit ja aminohapot. Kuitenkin heikkoudet yhdisteiden läpinäkyvyydessä sekä fysikaalisessa ja kemiallisessa kestävyudessa ovat estäneet niiden hyödyntämisen käytännön sovellutuksissa, mistä syystä epäorgaaniset materiaalit ovat säilyttäneet paikkansa kaupallisina NLO-materiaaleina.

Orgaanisten yhdisteiden hyvistä ominaisuuksista johtuen osa NLO-tutkimuksesta on keskittynyt valmistamaan metallo-orgaanisia NLO-yhdisteitä. Tutkimuksen tavoitteena on ollut saada aikaan kummankin yhdisteryhmän positiivisia puolia omaavia rakenteita yhdistelemällä orgaanisia ja epäorgaanisia komponentteja. Suurin osa kirjallisuudessa tunnetuista metallo-orgaanisista rakenteista on metallikomplekseja, joilla on ligandeina orgaanisia molekyyliä tai orgaanisten yhdisteiden, kuten aminohappojen, epäorgaanisia suoloja. Metalleina on käytetty etenkin sinkkiä ja kadmiumia, sillä niiden läpinäkyvyysominaisuudet ovat muita metalleja paremmat. Tähän mennessä metallo-orgaanisilla yhdisteillä ei ole kuitenkaan saatu aikaan yhtä voimakkaita SHG-tehokkuuksia omaavia aineita kuin puhtaasti orgaanisilla yhdisteillä.

Yksi NLO-tutkimuksen haasteista on ollut yhden selkeän ja yhdenmukaisen SHG-ominaisuudet määrittävän menetelmän puuttuminen, mikä heikentää eri tutkimuksista saatujen tulosten vertailukelpoisuutta. Vaikka mittauksiin käytetäänkin usein Kurtz-Perry-menetelmää, käytetään mittauksista saaduista tuloksista aivan erilaisia parametrejä vertailtaessa SHG-tehokkuuksia. Tästä syystä samallekin yhdisteelle saadut tulokset saattavat poiketa selkeästi toisistaan, kuten L-valiiniipikraatin tapauksessa (Kappale 4.2.1).⁴⁷⁻⁴⁸ Useissa artikkeleissa raportoituja ”NLO-materiaaleja” kohtaan onkin esitetty kritiikkiä mahdollisesti virheellisistä tai puutteellisista tuloksista, sillä kaikissa tapauksissa uusien yhdisteiden rakenteita ei ole edes määritetty

röntgendiffraktometrisesti. Suoranaisia puutteitakin on havaittu etenkin aminohapoista tehdyissä artikkeleissa, joissa ”uusien” NLO-materiaalien kiderakenne vastaa lähes täysin lähtöaineen kiderakennetta.¹¹³

NLO-materiaalien tutkimus lisääntynee tulevina vuosikymmeninä uusia ratkaisuja haettaessa. Etenkin erilaisten orgaanisten ja metallo-orgaanisten materiaalien kehittäminen jatkunee edelleen, sillä niiden lupaavia ominaisuuksia ei ole vielä pystytty hyödyntämään laajamittaisesti käytännön sovellutuksissa.

KOKEELLINEN OSA

Pooliset orgaaniset yhdisteet NLO-aktiivisten rakenteiden valmistuksessa

7 Työn tarkoitus

Työn tarkoituksena oli selvittää, onko yksinkertaisista orgaanisista molekyyleistä mahdollista valmistaa heikoilla vuorovaikutuksilla sitoutuneita yhdisteitä, joilla olisi epälineaarisia optisia (NLO, non-linear optical) ominaisuuksia. NLO-ominaisuuksia omaavat materiaalit kykenevät muuntamaan niihin kohdistuvan säteilyn taajuutta ja aallonpituutta. Tällaiset epälineaariset ominaisuudet johtuvat pohjimmiltaan materiaalin polaroituvuuden epälineaarisesta käyttäytymisestä säteilyn sähkökentässä. Yksi NLO-materiaalin perinteisistä vaatimuksista onkin ei-sentrosymmetrisyys, sillä sentrosymmetrisissä rakenteissa materiaalin polaroituvuus kumoutuu ainakin osittain molekyylien järjestäytymisen vuoksi. NLO-ominaisuudet kyetään havaitsemaan vain voimakkaan intensiteetin säteilyllä, minkä vuoksi mittauksissa käytetään lasereita.

Polaroituvuusominaisuuksia silmällä pitäen suoritettuihin reaktioihin valittiin orgaanisia molekyyliä, joiden vastakkaisissa päissä oli voimakkaan polaariset ryhmät. Tavoitteena oli saada aikaan heikkojen vuorovaikutusten avulla muodostuvia ketjumaisia rakenteita, joissa yksittäisten molekyylien polaarisuudet vahvistaisivat toisiaan. Työssä tehtiin useita eri reaktiosarjoja yhdistelemällä molekyylipareja tarkoituksena tutkia polaaristen ryhmien vaikutusta NLO-ominaisuuksiin molempia molekyyliä sisältävissä rakenteissa. Tavoitteena oli saada kokonaiskuva siitä, millaiset vuorovaikutukset ovat suotuisampia kuin toiset tai ylipäätään mahdollisia. Reaktioista saaduista tuotteista mitattiin NMR-spektrit, joissa toivottiin näkyvän merkkejä mahdollisista heikoista vuorovaikutuksista lähtöaineiden välillä. Saaduista tuotteista laitettiin useita erilaisia kiteytyksiä, joista syntyneitä kiteitä käytiin läpi yksikideröntgendiffraktometrillä.

Saaduista uusista tuotteista oli tavoitteena saada aikaan riittävän suuria kiteitä lasermittauksiin, joissa selvitettiin onko syntyneillä yhdisteillä NLO-ominaisuuksia. Mittauksissa keskityttiin tutkimaan erityisesti toisen kertaluvun harmonisia ominaisuuksia (SHG, second harmonic generation). Mittauksissa tuotekiteistä havaittujen signaalien intensiteettejä verrattiin kvalitatiivisesti tunnettujen referenssimateriaalien antamien signaalien intensiteettiin.

Työn kokeellinen osa suoritettiin vuoden 2016 kevään ja kesän aikana Jyväskylän Yliopiston kemian laitoksen epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla.

8 Käytetyt reagenssit ja laitteet

Työssä käytetyt reagenssit ja liuottimet löytyvät Taulukoista 5 ja 6.

Taulukko 5. Käytetyt reagenssit

| Kemikaali | Valmistaja | Puhtausaste |
|---|----------------|---------------|
| 1,4-dijodo-2,3,5,6-tetrafluorobentseeni | Aldrich | 98 % |
| 2,3,5,6-tetrafluoroanisoli | Alfa Aesar | 97 % |
| 2,3,5,6-tetrafluorofenoli | Aldrich | 97 % |
| 4-aminobentsonitriili | Aldrich | 98 % |
| 4-aminofenoli | Fluka Chemika | >98 % |
| 4-aminopyridiini | Aldrich | 98 % |
| 4-hydroksipyridiini | Aldrich | 95 % |
| 4-jodoaniliini | Alfa Aesar | 98 % |
| 4-jodobentsoehappo | Aldrich | 98 % |
| 4-jodofenoli | Alfa Aesar | 98+ % |
| 4-merkaptopyridiini | Aldrich | 95 % |
| 4-nitroaniliini | Aldrich | ≥99 % |
| 4-pyridiinitioamidi | Aldrich | 97 % |
| 4-syanobentsoehappo | Aldrich | 99 % |
| 4-syanopyridiini | Aldrich | 98 % |
| Ammoniakki-boraani-kompleksi | Aldrich | 97 % |
| Ammoniakki | Sigma-Aldrich | 0,5 M dioxane |
| Isonikotiiniamidi | Aldrich | 99 % |
| Isonikotiinihappo | Aldrich | 99 % |
| Jodi | Mallinckrodt | |
| Kaliumdivetyfosfaatti | Aldrich | >99 % |
| Kaliumhydroksidi | VWR Chemicals | ≥85 % |
| Kaliumtertbutoksidi | | subl. |
| Litiumtertbutoksidi | Alfa Aesar | 99,9 % |
| Natriumsulfaatti | Riedel-de-Haën | 99 % |
| N-metyyli-4-aminobentsonitriili | Aldrich | 97 % |
| N-metyyli-4-aminopyridiini | Aldrich | 98 % |
| N-metyyli-4-nitroaniliini | Aldrich | 97 % |
| N-metyyli-4-nitrosoaniliini | Aldrich | |
| Pentafluorobentseeni | Aldrich | 99 % |
| (R)-(-)-1-amino-2-propanoli | Aldrich | 98 % |
| Silika (Silica gel 60) | Merck | |
| Tert-butanoli | Sigma-Aldrich | ≥99,0 % |
| Urea | Aldrich | 99,5 % |

Taulukko 6. Käytetyt liuottimet

| Liuos | Valmistaja | Puhtausaste |
|--------------------|--------------------|------------------------|
| 2-propanoli | Merck | ACS, ISO, Reag. Ph Eur |
| Asetoni | Mallinckrodt | ≥99 % |
| Asetonitriili | VWR Chemicals | 99,9 % |
| Dietyylieetteri | Sigma-Aldrich | ≥99,8 % |
| Dikloorimetaani | VWR Chemicals | 100 % |
| Dimetyyliformamidi | VWR Chemicals | >99,8 % |
| Etanoli (EtaX Aa) | Altia | 99,5 % |
| Heksaani | VWR Chemicals | 99 % |
| Metanoli | J.T.Baker | HPLC |
| Pentaani | Fischer Scientific | anal.reag.grade |
| Tetrahydrofuraani | Aldrich | ≥99,9 % |
| Tolueeni | Sigma-Aldrich | ≥99,5 % |

8.1 Käytetyt laitteet

Reagenssit ja työssä valmistetut tuotteet punnittiin Denver Instruments APX-200-vaa'alla. Pyöröhaihduttimena työssä toimi Büchi Rotavapor R II. Tuotteiden NMR-spektrit mitattiin Bruker Avance III HD 300 MHz NMR-spektrometrillä. Liuottimina NMR-mittauksissa käytettiin deutoitua kloroformia (CDCl_3) sekä deutoitua asetonitriiliä (CD_3CN).

Kiteytymään saatujen yhdisteiden rakenteiden määrittämiseen käytetyt yksikideröntgendiffraktometrit olivat Agilent Technologiesin SuperNova käytettäessä $\text{Cu K}\alpha$ -säteilyä ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) $-150 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja Brukerin Kappa Apex II käytettäessä $\text{Mo K}\alpha$ -säteilyä ($\lambda = 0.70173 \text{ \AA}$) $-100 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Datankäsittely suoritettiin DENZO-SMN v0.93.0-ohjelmistolla¹¹⁴ käyttäen empiiristä absorptiokorjausta Brukerin diffraktometrillä mitattaessa ja CrysAlis^{Pro}-ohjelmistolla¹¹⁵ hyödyntäen analyttistä numeerista absorptiokorjausta Agilentin diffraktometrillä mitattaessa. Rakenteet ratkaistiin mittausdatasta Olex2-ohjelmalla¹¹⁶ käyttäen suoria menetelmiä (SHELXS tai SHELXT) ja hienonnuksia suoritettiin SHELXL-ohjelmalla.¹¹⁷ Sidospituuksien mittaukset ja rakenteesta piirretyt kuvat tehtiin Mercury-ohjelmalla.¹¹⁸⁻¹²¹ Tuotekiteiden SHG-mittauksiin käytettiin Quantronix Integra-C PSU-100 titaani:safiiri-laseria.

9 Käytetyt menetelmät

9.1 Yleinen reaktiokuvaus

Reaktiot suoritettiin yleensä liuottamalla orgaaniset reagenssit toisistaan erillään reaktiossa käytettyyn liuottimeen, ja yhdistämällä liuokset reaktiokolvissa. Saatua liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla huoneenlämmössä tunnin ajan. Mikäli lähtöaineiden liukoisuudessa ilmeni ongelmia, lämmitettiin reaktiokolvia öljyhauteella, jonka lämpötila oli maksimissaan 55 °C. Sekoituksen jälkeen reaktioliuoksesta otettiin pipetillä pari pientä näytettä kiteytyksiä varten, ja loput liuottimesta haihdutettiin vakuumilla. Kuivan tuotteen saanto punnittiin, minkä jälkeen tuotteesta mitattiin NMR-spektri. NMR-mittausten tarkoituksena oli varmistua, että komponenttien suhde tuotteessa oli 1:1 sekä etsiä merkkejä mahdollisten heikkojen vuorovaikutusten muodostumisesta liuostilassa. Tämän jälkeen tuotteesta tehtiin kiteytyksiä.

Kiteytyksiä tehtiin kahdenlaisia: haihdutuksia ja kerroskiteytyksiä. Haihdutuksessa pieni määrä tuotetta liuotettiin valittuun liuottimeen koeputkessa, minkä jälkeen liuottimen annettiin haihtua hitaasti kuiviin muovisessa korkissa olleen reiän läpi. Kerroskiteytyksissä pieni määrä tuotetta liuotettiin valittuun liuottimeen koeputkessa, minkä jälkeen liuoksen päälle pipetoitiin kerros toista liuotinta, johon tuotteen arveltiin olevan niukkaliukoisempi. Osa kerroskiteytyksistä annettiin olla huoneenlämmössä ja osa laitettiin jääkaappiin kiteytymään.

9.2 Muita reaktiometodeja

Muutamalle reaktiolle, jotka eivät näyttäneet onnistuvan yleistä reaktiomenetelmää käyttäen, kokeiltiin ns. liuotinvuisteista jauhamista. Tässä menetelmässä kiinteät lähtöaineet jauhettiin morttelissa hienojakoiseksi, minkä jälkeen lisättiin muutama pisara liuotinta ja jatkettiin jauhamista. Menetelmän on osoitettu toimivan orgaanisissa synteeseissä.¹²² Jauhamisreaktion mahdollisen tuotteen karakterisointi tapahtuu ideaalisti jauheröntgendiffraktometrillä, mutta tässä työssä määrittämiseen käytettiin yksikideröntgendiffraktometriä. Yhtenä työn tarkoituksena oli saada aikaan kiteitä SHG-mittauksia varten, joten oli luontevaa määrittää rakenne vain sellaisille yhdisteille, joista saatiin aikaan kiteitä. Tästä johtuen jauhamisreaktion tuotteena saatu tagna jouduttiin liuottamaan lopuksi kokonaisuudessaan käytettyyn liuottimeen, jotta se

saatiin siirrettyä koeputkeen kiteytymään. Näin ollen jauhamisvaiheessa mahdollisesti syntyneet vuorovaikutukset hajotettiin jälleen.

Liuotinuusteisen jauhamisen lisäksi muutamalle kiraalisen R-(-)-1-amino-2-propanolin kanssa tehdyille reaktioille kokeiltiin refluksointia heksaanissa tai dikloorimetaanissa kun yleinen reaktiomenetelmä ei tuottanut toivotunlaista tulosta. Punnittiin kolviin molemmat lähtöaineet ja lisättiin käytetty liuotin. Liuosta refluksoitiin kahden tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin poistettiin vakuamalla. Tuotteen jatkokäsittely suoritettiin samaan tapaan kuin yleisessä reaktiomenetelmässä: punnittiin tuotteen saanto, mitattiin NMR-spektri ja tehtiin halutut kiteytykset.

9.3 Pylväskromatografia

2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin synteessin tuotteen erotuksessa suoritettavat pylväskromatografiat tehtiin kapealla pylväällä. Eluenttina käytettiin synteessiohjeen mukaisesti¹²³ 10% dikloorimetaania heksaanissa. Pylväässä käytetyn silikan huokoskoko oli 60 Å ja partikkelikoko 0,015-0,040 mm. Muutama lusikallinen silikajauhetta sekoitettiin eluentin kanssa ja saatu geelimäinen liuos kaadettiin pylvääseen. Silikageeliä lisättiin samaan tapaan kunnes pakkautuneen silikakerroksen korkeus oli n. 16 cm. Tämän jälkeen silikakerroksen pinnalle lisättiin n. 1 cm kerros hiekkaa. Eroteltava liuos lisättiin pylvääseen pipetoimalla ja kromatografian edistymistä seurattiin viivoittimen avulla. Kromatografian alussa eluenttia kierrätettiin pylväässä kunnes eluentin kulkema matka vastasi silikakerroksen korkeutta. Tämän jälkeen otettiin talteen useita fraktioita, joista liuottimen annettiin joko haihtua kuiviin tai liuotin haihdutettiin pyöröhaiduttimella. Tämän työn ensimmäisessä pylväskromatografiassa eluentin kulkua nopeutettiin paineilman avulla.

9.4 Lasermittauksista

Lasermittauksia varten tuotteesta kiteytetty näytekide liimattiin ohuen lasisauvan päähän pikaliimalla. Näytekiteeksi valittiin mahdollisimman suuri yksittäiseltä vaikuttava kide. Lasersäde kohdistettiin kiteeseen ja mahdollista toisen kertaluvun harmonisen aallonpituuden syntymistä seurattiin tietokoneeseen kytketyn ilmaisimen avulla. Mittausten aikana vaihdeltiin sekä kiteen asentoa että lasersäteen polarisaatiota etsittäessä suurimman intensiteetin tuottavaa asetelmaa. Tuotekiteistä havaittujen

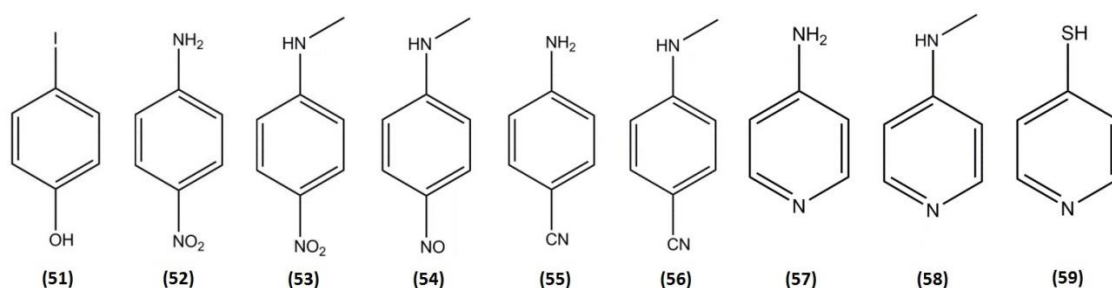
signaalien intensiteettiä verrattiin kvalitatiivisesti tunnettujen referenssimateriaalien urean ja kaliumdivetyfosfaatin (KDP) kiteiden antamien signaalien intensiteetteihin.

Kiteen asentoon liittyvä epävarmuus käytetyssä mittausmenetelmässä oli varsin suuri. Kiteen liimautumisen orientaatiota ei pystytty hallitsemaan käytännössä ollenkaan ja kiteen asennon muuttaminen mittausasetelmassa rajoittui lasisauvan pyörittämiseen.

10 Työn suoritus ja tulokset

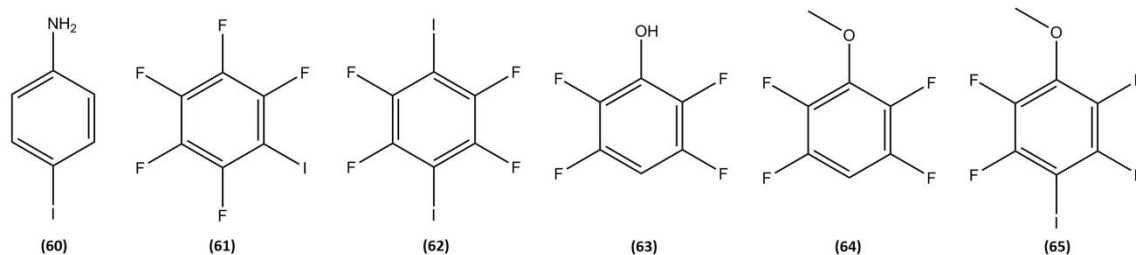
10.1 Yleiskuvaus suoritetuista reaktioista

Työssä käytettiin useaa eri jodiyhdistettä yritettäessä saada aikaan rakenteita, joissa olisi sekä vety- että halogeenisidoksia. Aluksi tehtiin reaktiosarja 4-jodofenolilla (**51**) tehden erilliset reaktiot jokaisen muun Kuvassa 44 olevan molekyylin kanssa.

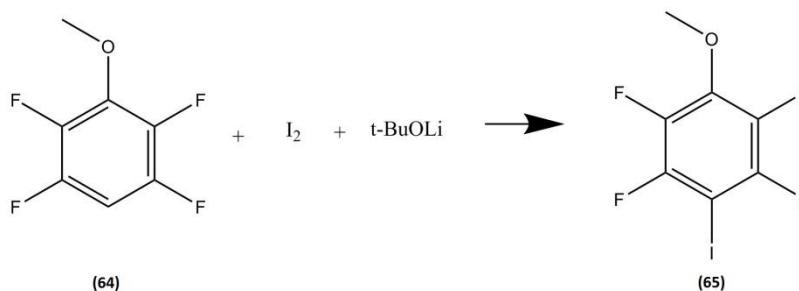


Kuva 44. 4-jodofenoli (**51**), 4-nitroaniliini (**52**), N-metyyli-4-nitroaniliini (**53**), N-metyyli-4-nitrosoaniliini (**54**), 4-aminobentsonitriili (**55**), N-metyyli-4-aminobentsonitriili (**56**), 4-aminopyridiini (**57**), N-metyyli-4-aminopyridiini (**58**) sekä 4-merkaptopyridiini (**59**).

4-jodofenolista siirryttiin kokeilemaan reaktioita jodiyhdisteillä, joissa aromaattinen rengas oli fluorattu (Kuva 45, yhdisteet **61-62**), sillä vaikka yksinkertaisillakin molekyyleillä saatiin aikaan muutamia uusia rakenteita, jodi oli varsin epäaktiivinen NLO-ominaisuuksia edistävien ketjurakenteiden muodostuksessa. Lisäksi kokeiltiin 4-jodoaniliinia (Kuva 45, yhdiste **60**), jossa hydroksidiryhmän korvaa aminoryhmä. Reaktiot tehtiin Kuvan 44 yhdisteillä (**51-52**), (**55**), (**57**) ja (**59**).

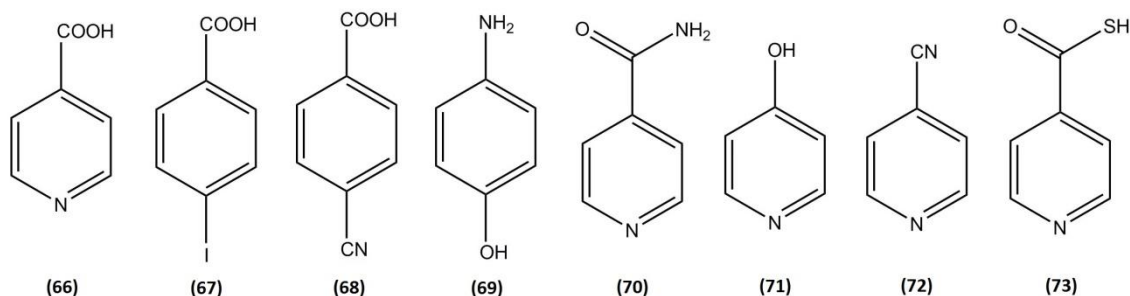


Kuva 45. Reaktioissa ja synteesissä käytetyt jodiyhdisteet 4-jodoaniliini (**60**), pentafluorjodobentseeni (**61**), 1,4-dijodotetrafluorobentseeni (**62**), 2,3,5,6-tetrafluorofenoli (**63**), 2,3,5,6-tetrafluoroanisoli (**64**) ja 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli (**65**).



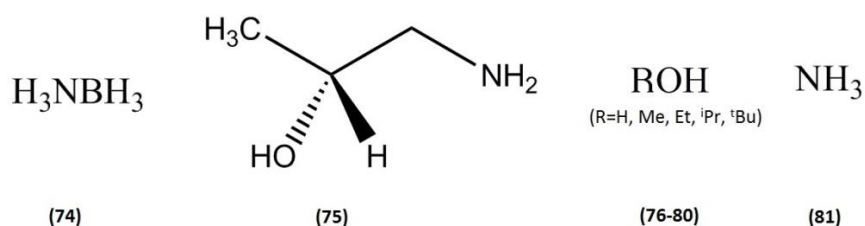
Reaktio 1. 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin synteesi.¹²³

Fluoratuilla jodobentseeneillä saatujen lupaavien tulosten perusteella päätettiin syntetisoida 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolia, mutta useista yrityksistä huolimatta käytetyt synteesit eivät johtaneet toivottuun tuotteeseen. Sen sijaan 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolia (**65**) saatiin syntetisoitua Reaktion 1 mukaisesti.¹²³ Kyseisen molekyylin jodiatomi ei kuitenkaan aktivoitunut tarpeeksi jotta se olisi muodostanut pysyviä vuorovaikutuksia käytettyjen yhdisteiden (**51**), (**52**), (**55**), (**57**) ja (**59**) kanssa kiinteässä tilassa. Näistä reaktioista saadut tuotteet olivat seosmaisia eikä niistä saatu aikaan kiteitä, joissa molemmat lähtöaineet olisivat olleet läsnä.



Kuva 46. Organiset molekyylit isonikotiinihappo (**66**), 4-jodobentsoehappo (**67**), 4-syanobentsoehappo (**68**), 4-aminofenoli (**69**), isonikotiiniamidi (**70**), 4-hydroksipyridiini (**71**), 4-syanopyridiini (**72**) ja 4-pyridiinitioamidi (**73**).

Tutkimuksen seuraavassa vaiheessa tehtiin reaktiosarjat kolmelle eri aromaattiselle hapolle (Kuvan 46 yhdisteet **66-68**). Isonikotiinihapolla (**66**) tehdyssä sarjassa käytettiin jodia sisältäviä orgaanisia molekyyliä kun taas 4-jodobentsoehapon (**67**) ja 4-syanobentsoehapon (**68**) kohdalla keskityttiin pyridiinirenkaan sisältäviin yhdisteisiin. Lisäksi kaikilla hapoilla tehtiin reaktiot 4-aminobentsonitriilin (Kuva 44, yhdiste **55**) kanssa. Isonikotiinihapon jo reaktiosarjan aikana havaitut liukoisuusongelmat heijastuivat myös kiteytyksiin, kun sitä ei saatu kiteytymään samaan rakenteeseen muiden yhdisteiden kanssa. Kahdella muulla aromaattisella hapolla saatiin aikaan kaksi uutta rakennetta kummallakin.



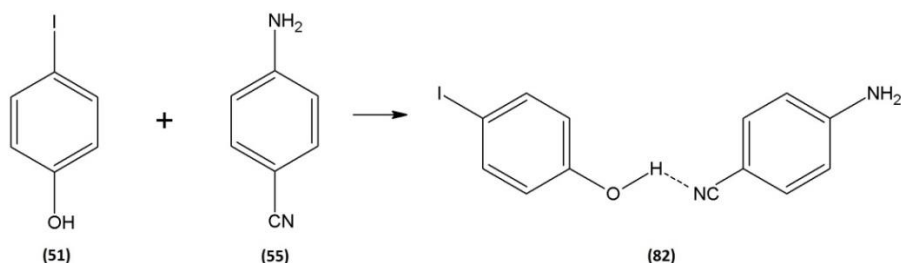
Kuva 47. Reaktioissa käytetyt pienmolekyylit: ammoniakki-boraani-kompleksi (**74**), (R)-(-)-1-amino-2-propanoli (**75**), yksinkertaiset alkoholit (**76-80**) ja ammoniakki (**81**).

Kun jodia sisältäneillä molekyyleillä ei onnistuttu saamaan aikaan toivotunlaisia rakenteiden muodostumista ohjaavia halogeeni-vuorovaikutuksia, siirrettiin huomio pelkästään vetysidoksia sisältäviin systeemeihin. Vetysitoutuneita rakenteita yritettiin saada aikaan sekoittamalla Kuvan 47 pienmolekyylejä yhdisteiden (**55**), (**57**), (**59**), (**66**) ja (**69-72**) kanssa. Suurin osa reaktioista toteutettiin koeputkikiteytyksinä. Näistä yksinkertaisten alkoholien (**76-80**), kiraalisen alkoholin (**75**) ja ammoniakkin (**81**) kanssa tehdyt koeputkireaktiot eivät johtaneet toivottuihin tuloksiin. Yksikään molekyyleistä ei kiteytynyt haihdutuksissa eikä kerroskiteytyksissä orgaanisen lähtöaineen kanssa, vaan saadut kiteet olivat pelkkää orgaanista lähtöainetta. Kiraalisella alkoholilla yritettiin saada aikaan tuotteita myös yleisen reaktiomenetelmän mukaisesti, sillä yhdisteen kiraalisuus olisi taannut sen, että mahdolliset tuotekiteet olisivat olleet ei-sentrosymmetrisiä. Reaktiot eivät onnistuneet toivotusti, mikä pystyttiin usean reaktion kohdalla havaitsemaan jo suoraan saadusta tuotteesta, joka muistutti enemmän kiinteän ja nestemäisen yhdisteen seosta kuin uutta yhdistettä. Kuvan 47 muista pienmolekyyleistä poiketen ammoniakki-boraani-kompleksin (**74**) reaktiot onnistuivat ainakin osittain ja tuottivat kaksi uutta rakennetta.

10.2 Työn tulokset

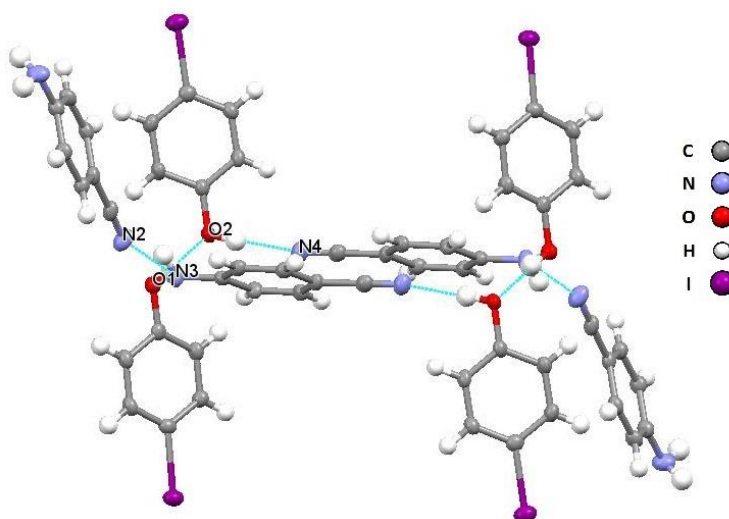
10.2.1 Jodofenolin, -aniliinin, -fluorobentseenin ja -anisolin sarjat

Reaktiosarjasta 4-jodofenolin kanssa saatiin aikaan kaksi uutta rakennetta, yhdisteet (82) ja (83).

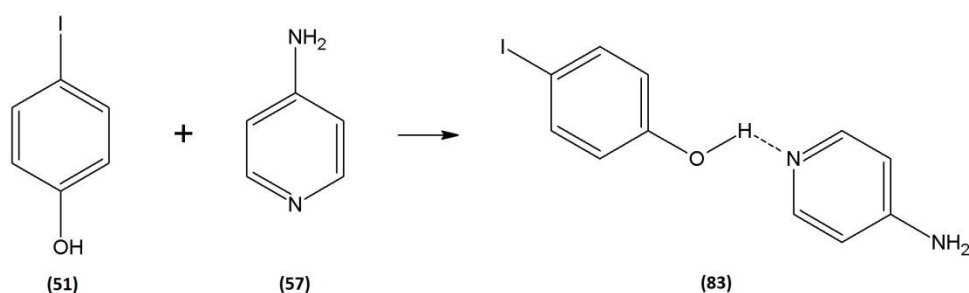


Reaktio 2. Yhdisteen (82) synteesi.

4-jodofenolin (51) ja 4-aminobentsonitriilin (55) Reaktiossa 2 muodostamassa rakenteessa (82) toistuu Kuvassa 48 nähtävä N2-N3-O1-O2-N4 atomeihin sitoutuneiden vetyjen muodostama vetysidosketju. Ketjun happiatomien vetyjen muodostamien vetysidosten voimakkuus on typpiatomien vetysidoksia selvästi vahvempi. Yksittäisessä ketjussa 4-jodofenolimolekyylit ovat toisiaan vastakkain samansuuntaisessa tasossa, kuten myös kaksi 4-aminobentsonitriilimolekyyliä. Kolmas 4-aminobentsonitriili on erillään, eikä sen aminoryhmä muodosta vetysidoksia muiden ketjujen kanssa, toisin kuin samassa tasossa olevien 4-aminobentsonitriilien aminoryhmät. Rakenteessa ei ole selkeitä polaarisuutta vahvistavia ketjuja, vaan se koostuu Kuvassa 48 nähtävistä ”häkeistä”. Rakenne on sentrosymmetrinen eikä SHG-mittauksissa havaittu kuin pieni signaali.

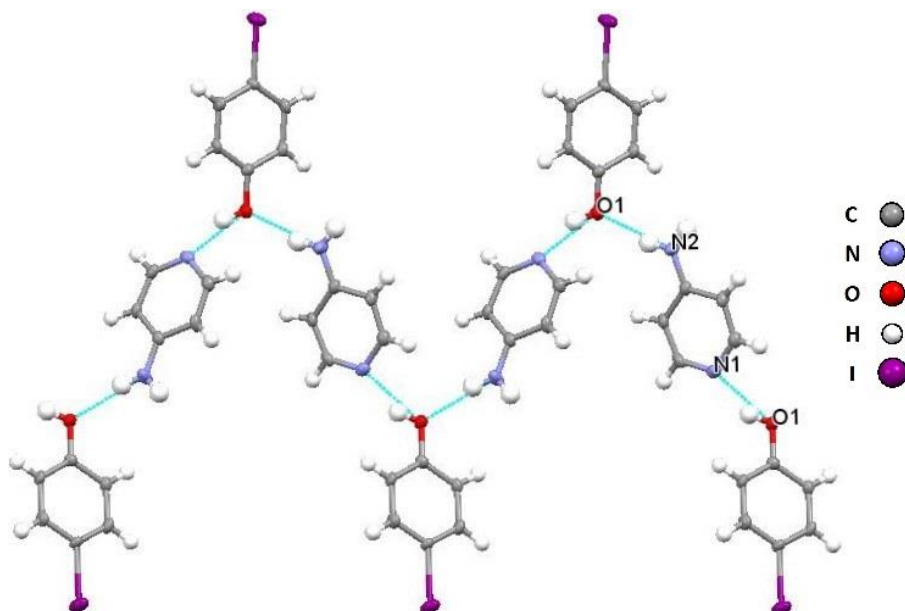


Kuva 48. Kahden vierekkäisen (82)-ketjun muodostama sentrosymmetrinen ”häkki”.



Reaktio 3. Yhdisteen **83** synteesi.

Reaktiolla 3 saatavassa rakenteessa (**83**) 4-jodofenoli (**51**) ja 4-aminopyridiini (**57**) vuorottelevat vetysidosten muodostamassa siksak-muotoisessa ketjussa (Kuva 49), jossa 4-aminopyridiinin aminoryhmän vety vuorovaikuttaa 4-jodofenolin hapen kanssa, ja hapen vety puolestaan seuraavan 4-aminopyridiinimolekyylin renkaan typen kanssa. Vuorovaikutukset rakenteessa (**83**) ovat jonkin verran voimakkaammat kuin rakenteessa (**82**), mikä osaltaan johtanee järjestyneempään ketjurakenteeseen. Ketjun molekyylit ovat lähes täysin vastakkaisuuntaiset, mikä kumonaa suurimman osan ketjujen polaarisuudesta. Rakenne on ei-sentrosymmetrinen. Tästä huolimatta SHG-mittauksissa ei havaittu signaalia.

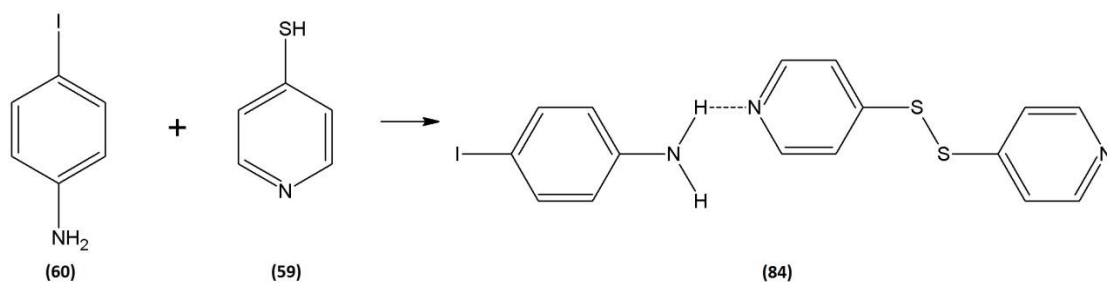


Kuva 49. Rakenteen (**83**) muodostamaa siksak-ketjua.

Taulukko 7. Kristallografinen data 4-nitroaniliinin uudelle polymorfille^b sekä yhdisteille (82)^a ja (83)^a.

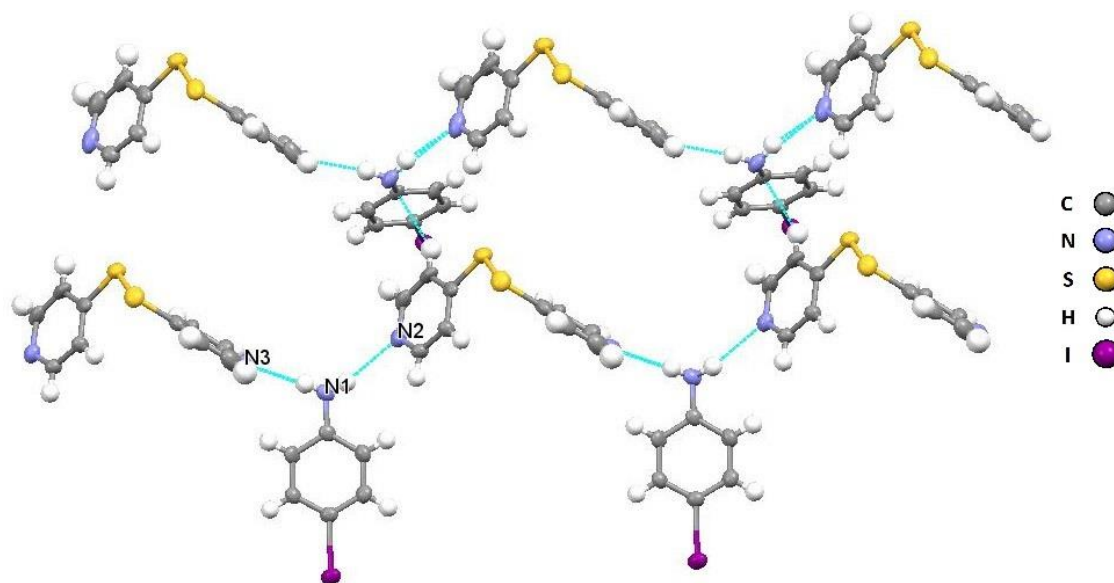
| | 82 | 83 | 4-nitroaniliini (52) |
|--|---|---|---|
| Empiirinen kaava | C ₁₃ H ₁₁ IN ₂ O | C ₁₁ H ₁₁ IN ₂ O | C ₆ H ₆ N ₂ O ₂ |
| Moolimassa | 338,14 | 314,12 | 138,13 |
| Kidejärjestelmä | trikliininen | ortorombinen | monokliininen |
| Avaruusryhmä | P-1 | Pca2 ₁ | P2 ₁ /c |
| <i>a</i> , Å | 11,4410(5) | 11,34810(12) | 20,516(4) |
| <i>b</i> , Å | 11,4936(6) | 13,80945(15) | 6,0297(12) |
| <i>c</i> , Å | 11,5349(3) | 7,53868(9) | 15,146(3) |
| <i>α</i> , deg | 93,328(3) | 90 | 90 |
| <i>β</i> , deg | 105,729(3) | 90 | 90,11(3) |
| <i>γ</i> , deg | 116,244(4) | 90 | 90 |
| <i>V</i> , Å ³ | 1281,41(10) | 1181,39(2) | 1873,6(6) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 12 |
| <i>T</i> °C | -150 | -150 | -100 |
| <i>ρ</i> _{calc} , g/cm ³ | 1,753 | 1,766 | 1,469 |
| <i>μ</i> (Cu Kα), mm ⁻¹ | 19,518 | 21,109 | 0,113 |
| Kiteen koko, mm ³ | 0,22×0,11×0,02 | 0,31×0,15×0,11 | 0,46×0,26×0,18 |
| F(000) | 656 | 608 | 864 |
| θ alue, ° | 4,36-76,16 | 5,02-76,56 | 2,40-27,68 |
| Kerätyt heijastukset | 7759 | 14666 | 15576 |
| Riippumattomat heijastukset | 5392 | 2476 | 4218 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0377 | 0,0551 | 0,0336 |
| Heijastuksia, joille <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | 4790 | 2459 | 2181 |
| R1 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0,0391 | 0,0744 | 0,0534 |
| wR2 (koko data) | 0,1124 | 0,2037 | 0,1755 |
| GOOF | 1,049 | 1,117 | 1,041 |
| Laskennallisten ja kokeellisten heijastusten suhde | 1,000 | 0,998 | 0,996 |

^aλ(Cu Kα) = 1,54184 Å ^bλ(Mo Kα) = 0,71073 Å

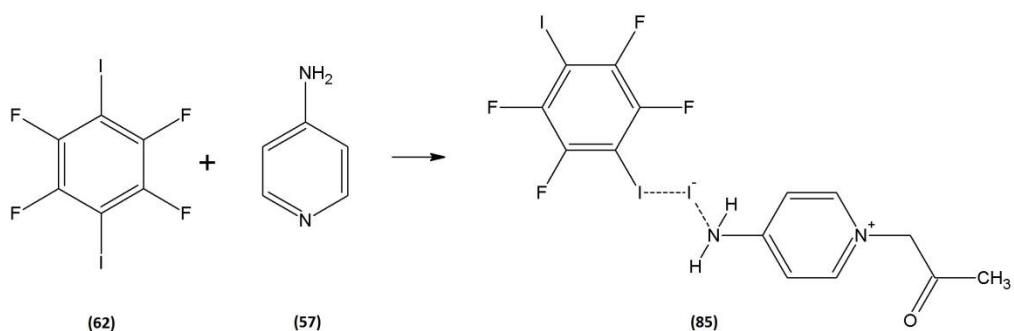


Reaktio 4. Yhdisteen (84) synteesi.

Kun 4-jodofenolin sijaan käytettiin 4-jodoaniliinia (60), eivät 4-aminobentsonitriili ja 4-aminopyridiini enää kiteytyneet samaan kidehiltaan 4-jodoaniliinin kanssa. Sen sijaan 4-merkaptopyridiinillä (59) saatiin aikaan rakenne (84) (Reaktio 4), jossa 4-merkaptopyridiinit muodostavat dimeerin rikkiensä kautta ja 4-jodoaniliinin aminoryhmä muodostaa vetysidoksen pyridiinirenkaan typen kanssa. Typpiatomien N1 ja N3 välinen etäisyys (3,03 Å, Kuva 50) on sama kuin rakenteen (82) typpiatomien N2 ja N3 välinen etäisyys (Kuva 48). Rakenteen ketjumaisuutta rikkovat 4-jodoaniliinimolekyylit, joiden jodiatomin epäaktiivisuus aiheuttaa rakenteen, jossa suurin osa molekyylistä jää ketjun ulkopuolelle. Kohdakkain olevien pyridiinirenkaiden välinen etäisyys vaihtelee välillä 3,5-3,7 Å. SHG-mittauksissa ei havaittu signaalia, mutta mittausten jälkeen kiteessä havaittiin tummareunainen reikä, mikä tarkoittanee lasersäteiden polttaneen kiteeseen reiän.

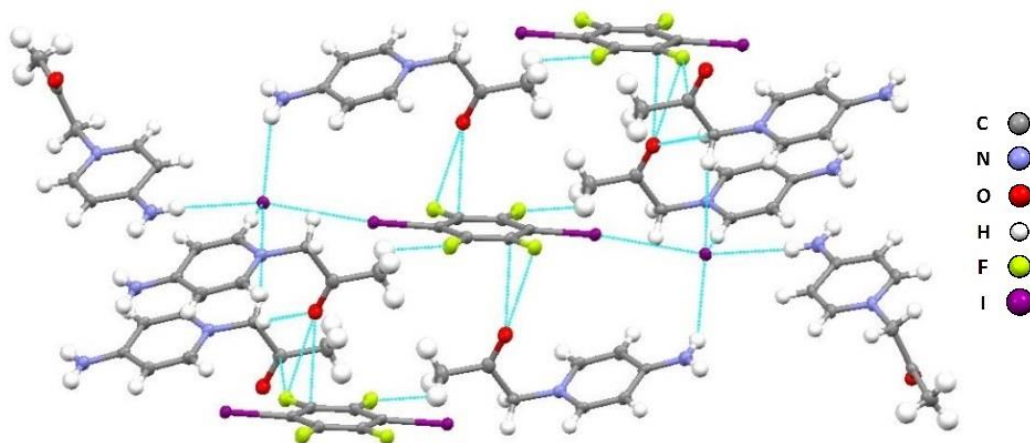


Kuva 50. Rakenteen (84) muodostamaa ketjuverkostoa.

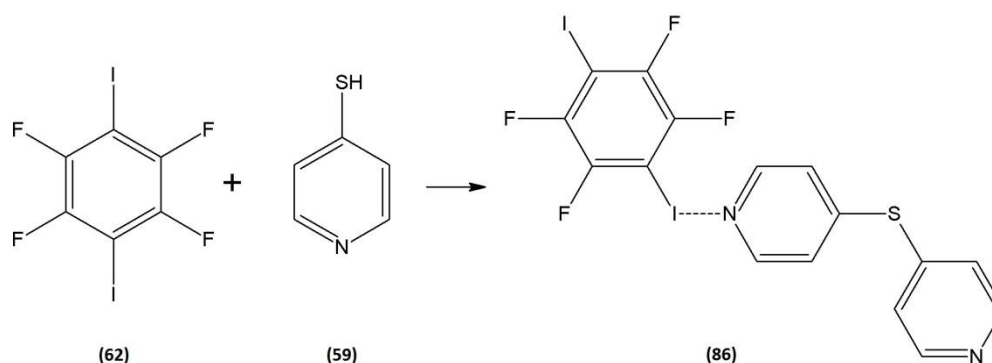


Reaktio 5. Yhdisteen (85) synteesi.

1,4-dijodotetrafluorobentseenillä (62) ja 4-aminopyridiinillä (57) aikaansaatu rakenne (85) (Reaktio 5) poikkeaa muista rakenteista selvästi. Reaktion tai kiteytyksen aikana on syntynyt vapaita jodianioneja, ja kiteytyksessä liuottimena käytetty asetonni on kiinnittynyt pyridiinirenkään tyypen kovalenttisella sidoksella muodostaen siitä jodille vastakationin (Kuva 51). Syntyneessä ioniyhdisteessä ei ole lainkaan merkittäviä heikkoja vuorovaikutuksia vaan sitä pitävät kasassa jodin negatiivinen ja typen positiivinen varaus. Rakenteessa ei ole havaittavissa selkeitä ketjuja. SHG-mittauksissa rakenteen ei havaittu antavan minkäänlaista signaalia.

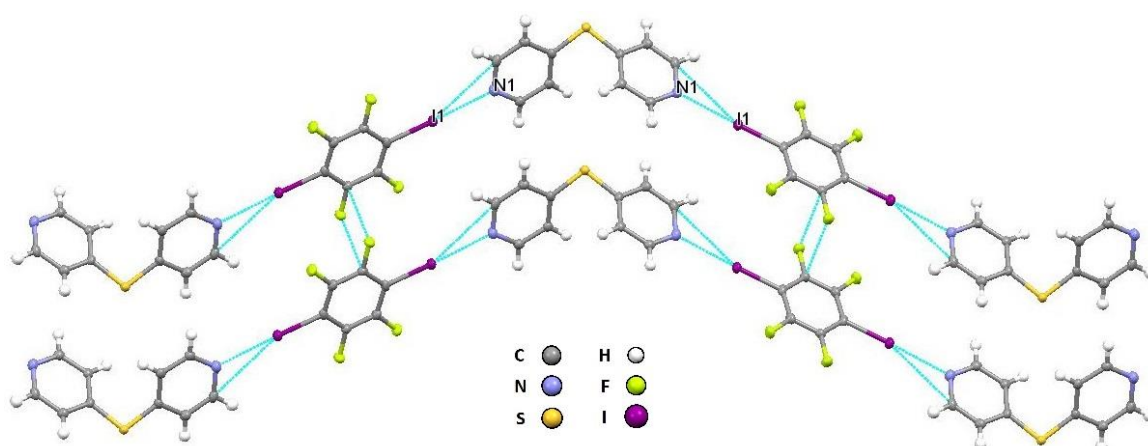


Kuva 51. Osa rakenteesta (85).



Reaktio 6. Yhdisteen **(86)** synteisi.

Kun 4-aminopyridiini vaihdettiin 4-merkaptopyridiiniin (**59**), saatiin aikaan jo kirjallisuudessa tunnettu rakenne,¹²⁴ joka löytyy rakennetietokanta CSD:stä (Cambridge Structural Database)³⁵ koodilla KABLAC (Kuva 52). Rakenteessa 4-merkaptopyridiini muodostaa dimeerejä, mutta rakenteesta (**84**) poiketen 4-merkaptopyridiinin renkaiden välillä oleva rikkisilta koostuu vain yhdestä rikkiatomista kahden sijaan. Rakenteessa on havaittavissa selkeää ketjuttumista varsin voimakkaiden jodin ja typen välisten halogeenisidosten ansiosta, mutta kokonaisuudessaan rakenne vaikuttaisi olevan melko polaariton. Kuitenkin SHG-mittauksissa rakenne antoi selkeästi havaittavan signaalin, mikä oli varsin odottamatonta.



Kuva 52. Rakenteen **(86)** muodostamia ketjuja. (CSD³⁵: KABLAC)

Taulukko 8. Kristallografinen data yhdisteille (84)^a ja (85)^a.

| | 84 | 85 |
|--|--|---|
| Empiirinen kaava | C ₁₆ H ₁₄ IN ₃ S ₂ | C ₂₂ H ₂₂ F ₄ L ₄ N ₄ O ₂ |
| Moolimassa | 439,32 | 958,03 |
| Kidejärjestelmä | monokliininen | monokliininen |
| Avaruusryhmä | P2 ₁ /c | P2 ₁ /c |
| <i>a</i> , Å | 11,3908(4) | 4,72661(8) |
| <i>b</i> , Å | 11,8471(4) | 9,45556(18) |
| <i>c</i> , Å | 12,6955(4) | 32,3631(4) |
| <i>α</i> , deg | 90 | 90 |
| <i>β</i> , deg | 95,865(3) | 91,2619(14) |
| <i>γ</i> , deg | 90 | 90 |
| <i>V</i> , Å ³ | 1704,26(11) | 1446,05(4) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 |
| <i>T</i> °C | -150 | -150 |
| ρ_{calc} , g/cm ³ | 1,712 | 2,200 |
| μ (Cu K α), mm ⁻¹ | 17,041 | 34,312 |
| Kiteen koko, mm ³ | 0,18×0,12×0,07 | 0,40×0,17×0,03 |
| F(000) | 864 | 892 |
| θ alue, ° | 5,08-75,50 | 4,65-76,19 |
| Kerätyt heijastukset | 3437 | 9710 |
| Riippumattomat heijastukset | 3092 | 2995 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0279 | 0,0502 |
| Heijastuksia, joille $I > 2\sigma(I)$ | 3092 | 2895 |
| R1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0,0557 | 0,0426 |
| wR2 (koko data) | 0,1518 | 0,1205 |
| GOOF | 1,063 | 1,109 |
| Laskennallisten ja kokeellisten heijastusten suhde | 0,996 | 1,000 |

^a λ (Cu K α) = 1,54184 Å

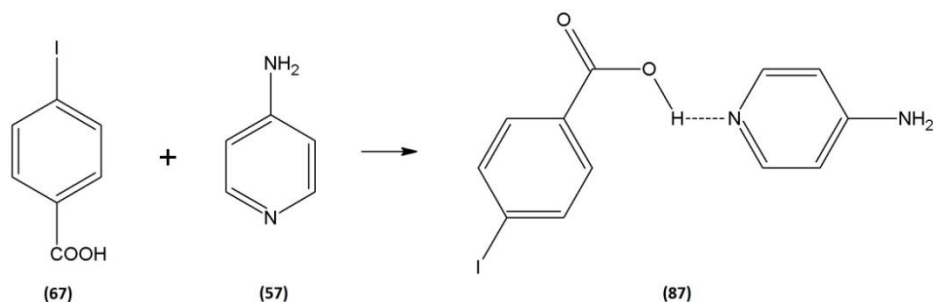
Taulukko 9. Valikoituja heikkoja vuorovaikutuksia

| Rakenne | Vetysidosatomit | Etäisyys ^a | Etäisyys-vdw ^b |
|-----------|-----------------|-----------------------|---------------------------|
| 82 | N3...N2 | 3,03 Å | -0,07 |
| 82 | N3...O1 | 3,06 Å | -0,01 |
| 82 | O1...O2 | 2,75 Å | -0,29 |
| 82 | O2...N4 | 2,80 Å | -0,27 |
| 83 | N2...O1 | 2,98 Å | -0,09 |
| 83 | O1...N1 | 2,62 Å | -0,45 |
| 84 | N1...N3 | 3,03 Å | -0,07 |
| 84 | N1...N2 | 3,15 Å | |
| 86 | I1...N1 | 2,84 Å | -0,69 |

^aMercury-ohjelman ilmoittama etäisyys^bvdw = atomien van der Waals-säteiden summa

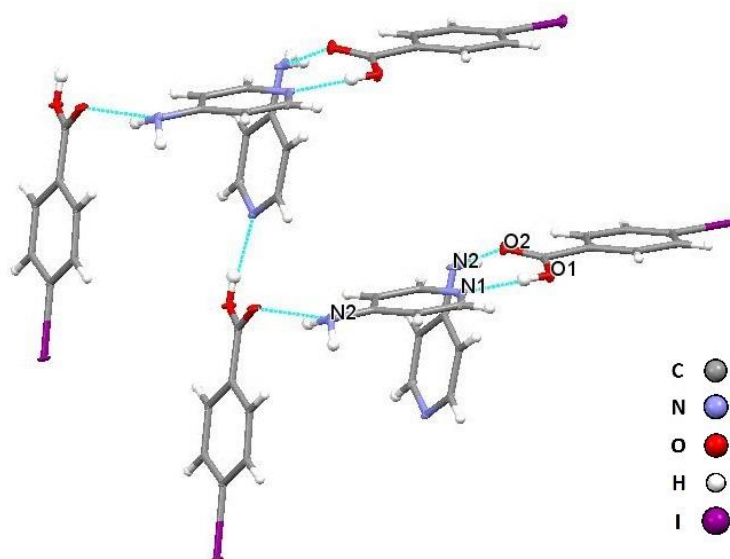
10.2.2 Aromaattiset hapot

Aromaattisilla hapoilla saatiin aikaan kaksi uutta rakennetta sekä 4-jodobentsoehapolla (**67**) että 4-syanobentsoehapolla (**68**). Kaikille neljälle rakenteelle on yhteistä karboksyylihapporyhmää vastapäätä olevan funktionaalisen ryhmän (jodi tai syanoryhmä) epäaktiivisuus sidosten muodostamisessa.

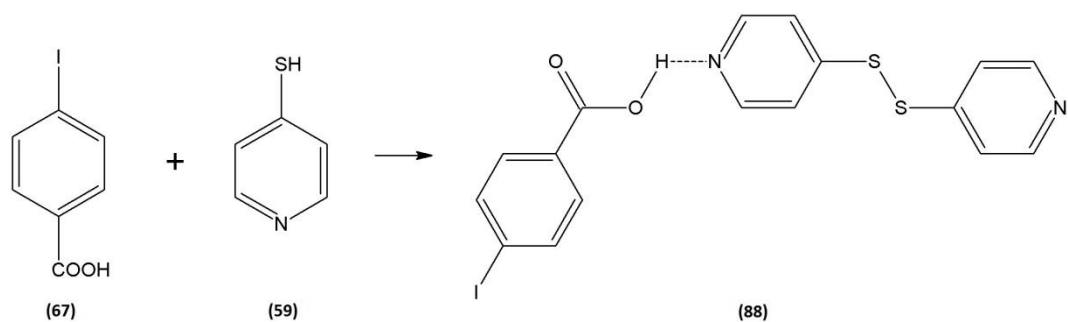


Reaktio 7. Yhdisteen **87** synteesi.

4-jodobentsoehapon (**67**) ja 4-aminopyridiinin (**57**) välisestä Reaktiosta 7 saadussa rakenteessa (**87**) 4-aminopyridiinin aminoryhmän vety muodostaa vetysidoksen pyridiinirenkaan tasoa lähes kohtisuorassa olevan 4-jodobentsoehapon karboksyyliiryhmän hapen kanssa. 4-jodobentsoehapon hydroksidiryhmä puolestaan muodostaa vetysidoksen samassa tasossa olevan pyridiinirenkaan typen kanssa (Kuva 53). 4-jodobentsoehapon jodiatomi on varsin epäaktiivinen eikä muodosta merkittäviä kontakteja muihin atomeihin. Rakenne on enemmän verkostomainen kuin ketjumainen. Päällekkäisten kideatasojen välinen etäisyys rakenteessa on n. 3,5 Å. SHG-mittauksissa kiteestä ei havaittu signaalia.

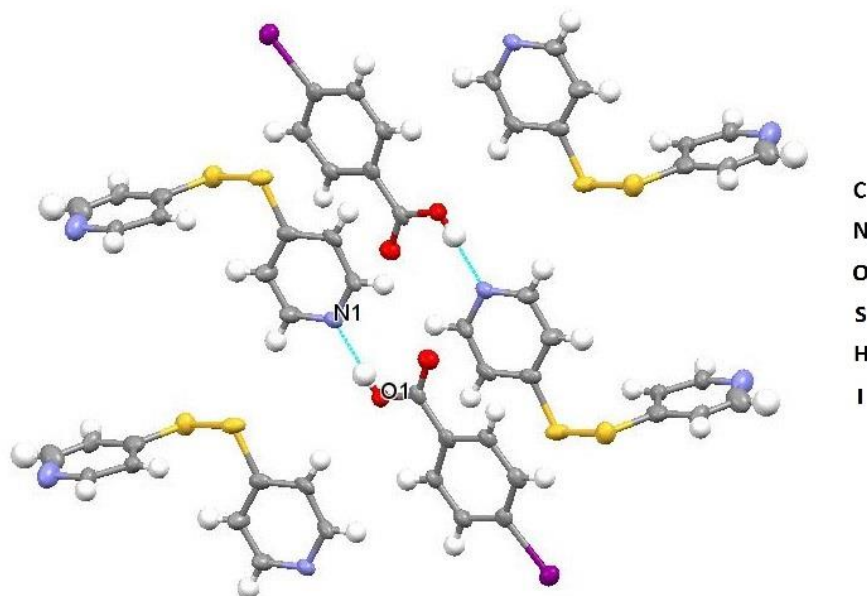


Kuva 53. Osa rakenteen (**87**) muodostamaa verkostoa.



Reaktio 8. Yhdisteen (88) synteesi.

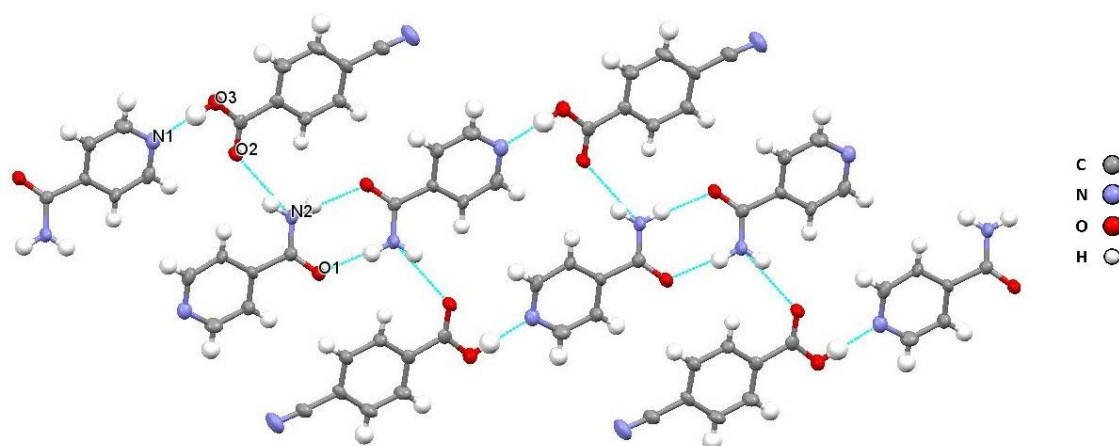
Reaktion 8 tuotteena saatava merkaptopyridiinirakenne (88) eroaa selvästi aminopyridiinirakenteesta (87) 4-merkaptopyridiinin (59) dimeroitumisen vuoksi. Rakenteessa 4-jodobentsoehapon (67) hydroksidiryhmä muodostaa vetysidoksen 4-merkaptopyridiinidimeerin toisen pyridiinirenkaan typen kanssa (Kuva 54). Atomien O1 ja N1 välinen etäisyys on hieman lyhyempi (2,61 Å) kuin rakenteen (87) vastaava O1...N1-etäisyys (2,66 Å). Toisin kuin rakenteessa (84) (Kuva 50), merkaptopyridiinidimeerin toisen renkaan tyyppi ei vuorovaikuta merkittävästi minkään atomin kanssa, minkä vuoksi rakenteeseen ei muodostu selkeitä polaarisuutta vahvistavia ketjuja. Rakenteessa kohdakkain olevien pyridiinirenkaiden välinen etäisyys vaihtelee välillä 3,6-3,8 Å. SHG-mittauksissa kiteestä ei havaittu signaalia.



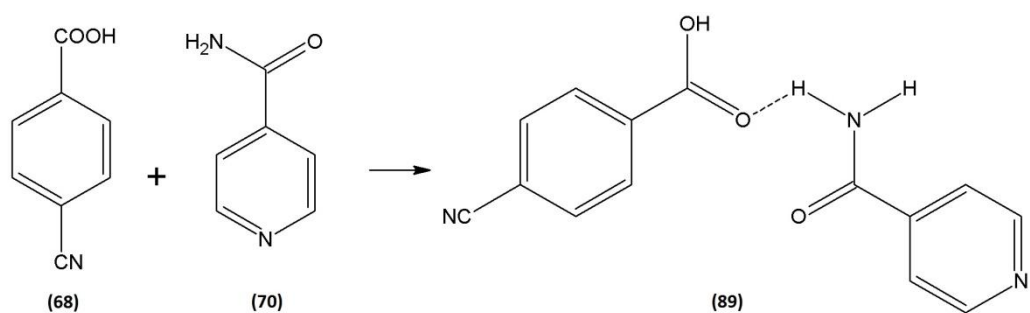
Kuva 54. Rakenteen (88) rakenneyksikkö.

Taulukko 10. Kristallografinen data yhdisteille (87)^a ja (88)^a.

| | 87 | 88 |
|--|--|---|
| Empiirinen kaava | C ₁₂ H ₁₁ IN ₂ O ₂ | C ₁₇ H ₁₃ IN ₂ O ₂ S ₂ |
| Moolimassa | 342,13 | 468,31 |
| Kidejärjestelmä | monokliininen | monokliininen |
| Avaruusryhmä | P2 ₁ /n | P2 ₁ /c |
| <i>a</i> , Å | 12,9037(8) | 7,4787(4) |
| <i>b</i> , Å | 8,15187(13) | 16,3602(4) |
| <i>c</i> , Å | 17,7305(12) | 18,1359(11) |
| <i>α</i> , deg | 90 | 90 |
| <i>β</i> , deg | 140,501(13) | 127,954(9) |
| <i>γ</i> , deg | 90 | 90 |
| <i>V</i> , Å ³ | 1186,3(2) | 1749,7(2) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>T</i> °C | -150 | -150 |
| ρ_{calc} , g/cm ³ | 1,916 | 1,778 |
| $\mu(\text{Cu K}\alpha)$, mm ⁻¹ | 21,155 | 16,719 |
| Kiteen koko, mm ³ | 0,27×0,24×0,15 | 0,47×0,14×0,06 |
| F(000) | 664 | 920 |
| θ alue, ° | 3,89-76,48 | 4,10-76,73 |
| Kerätyt heijastukset | 3371 | 5423 |
| Riippumattomat heijastukset | 2375 | 3610 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0326 | 0,0468 |
| Heijastuksia, joille $I > 2\sigma(I)$ | 2275 | 3337 |
| <i>R</i> 1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0,0541 | 0,0642 |
| w <i>R</i> 2 (koko data) | 0,1438 | 0,1794 |
| GOOF | 1,043 | 1,049 |
| Laskennallisten ja kokeellisten heijastusten suhde | 0,995 | 0,999 |

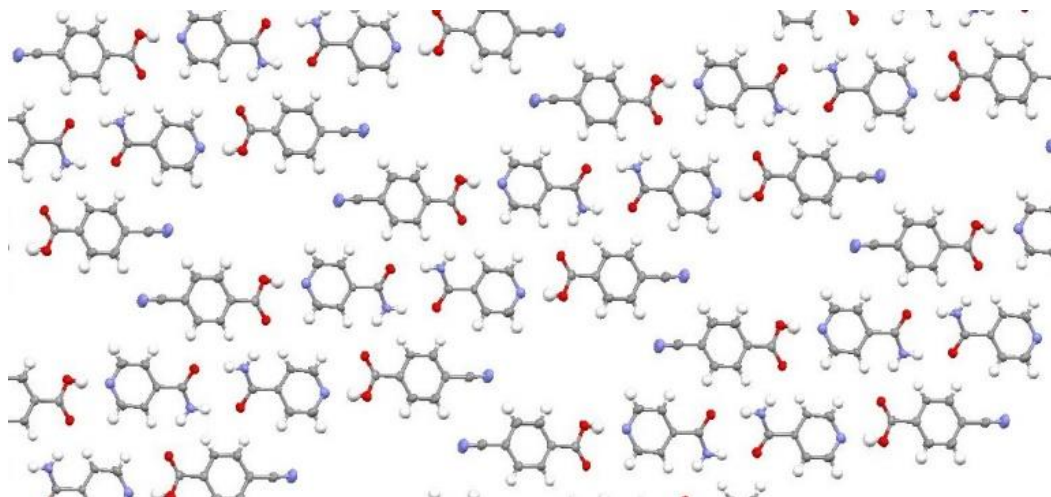
^a $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1,54184 \text{ \AA}$ 

Kuva 55. Rakenteen (89) muodostamaa vetysidosverkostoa.

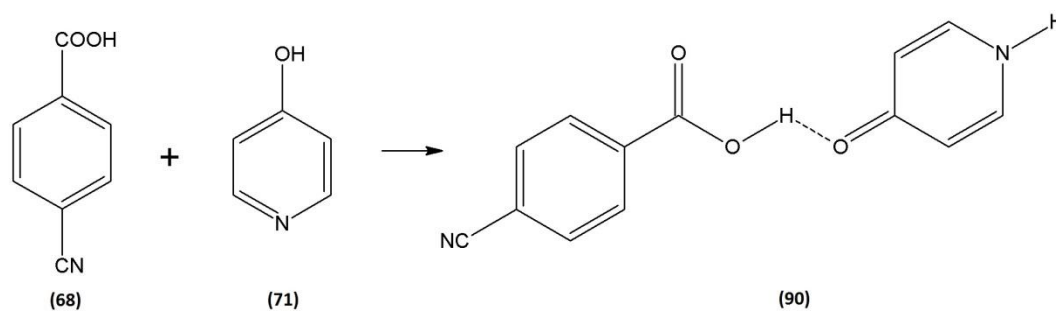


Reaktio 9. Yhdisteen (89) synteesi.

4-syanobentsoehapon (68) ja isonikotiiniamidin (70) Reaktiossa 9 muodostamassa rakenteessa (89) isonikotiiniamidien amidiryhmät muodostavat keskenään kaksi vetysidosta amino- ja karboksyyliyhäpien välille. Aminoryhmän toinen vety muodostaa sidoksen syanobentsoehapon karboksyyliyhäpien, ja hapon hydroksidiryhmä vetysitoutuu isonikotiiniamidin pyridiinirenaan tyypen. Tuloksena on varsin tasomainen verkostorakenne (Kuva 55), jonka polaarisuus kuitenkin pitkälti kumoutuu kaikkien ryhmien ollessa vastakkaisuuntaisia. Kiderakenteeseen jää merkittävän kokoisia aukkoja 4-syanobentsoehapon nitiiliryhmän epäaktiivisuuden takia (Kuva 56). Päällekäisten kidetasojen välinen etäisyys rakenteessa on n. 3,5 Å.

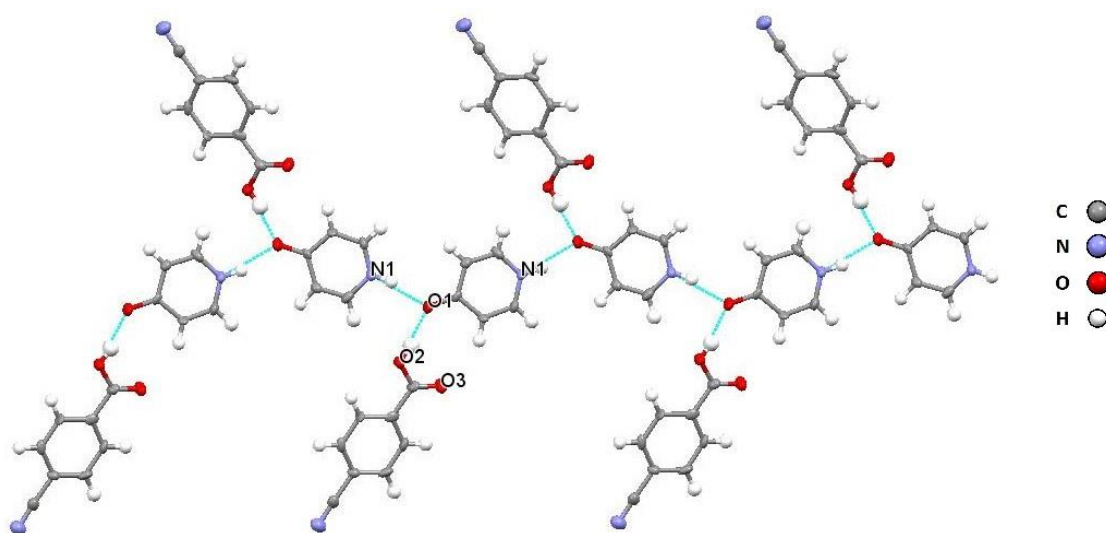


Kuva 56. Yhdisteen (89) kiderakenteeseen jäävät aukot.



Reaktio 10. Yhdisteen (90) synteesi.

4-syanobentsoehapon (68) ja 4-hydroksipyridiinin (71) Reaktiossa 10 muodostamassa rakenteessa (90) 4-hydroksipyridiinin deprotonoitunut hydroksidiryhmä muodostaa vetysidokset sekä syanobentsoehapon hydroksidiryhmän että ketjun seuraavan 4-hydroksipyridiinin pyridiinirenkaan protonoituneen typen kanssa (Kuva 57). Rakennetta määrittää 4-hydroksipyridiinin muodostama, hieman mutkitteleva ketju, josta yksittäiset 4-syanobentsoehappomolekyylit suuntautuvat vinosti kummallekin puolelle ketjua. Kuten rakenteessa (89), 4-syanobentsoehapon nitiiliryhmä ei ole aktiivinen rakenteen muodostumisessa. Päällekkäisten kiderakenteen välinen etäisyys kiderakenteessa on n. 3,4 Å.



Kuva 57. Osa rakenteen (90) muodostamaa ketjua.

Taulukko 11. Kristallografinen data yhdisteille (89)^b ja (90)^b.

| | 89 | 90 |
|--|---|---|
| Empiirinen kaava | C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ | C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₃ |
| Moolimassa | 269,26 | 242,23 |
| Kidejärjestelmä | trikliininen | monokliininen |
| Avaruusryhmä | P-1 | P2 ₁ /c |
| <i>a</i> , Å | 3,8069(8) | 3,7795(8) |
| <i>b</i> , Å | 12,218(2) | 12,236(2) |
| <i>c</i> , Å | 15,228(3) | 24,664(5) |
| <i>α</i> , deg | 90,06(3) | 90 |
| <i>β</i> , deg | 90,59(3) | 93,53(3) |
| <i>γ</i> , deg | 94,10(3) | 90 |
| <i>V</i> , Å ³ | 706,5(2) | 1138,5(4) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 |
| <i>T</i> °C | -100 | -100 |
| ρ_{calc} , g/cm ³ | 1,266 | 1,413 |
| $\mu(\text{Mo K}\alpha)$, mm ⁻¹ | 0,092 | 0,103 |
| Kiteen koko, mm ³ | 0,32×0,12×0,04 | 0,16×0,12×0,10 |
| F(000) | 280 | 504 |
| θ alue, ° | 2,14-25,03 | 2,35-25,02 |
| Kerätyt heijastukset | 6110 | 4264 |
| Riippumattomat heijastukset | 2460 | 1786 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0803 | 0,0723 |
| Heijastuksia, joille $I > 2\sigma(I)$ | 1372 | 1427 |
| <i>R</i> 1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0,1048 | 0,1574 |
| w <i>R</i> 2 (koko data) | 0,1853 | 0,2839 |
| GOOF | 1,103 | 1,302 |
| Laskennallisten ja kokeellisten heijastusten suhde | 0,977 | 0,882 |

^b $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$

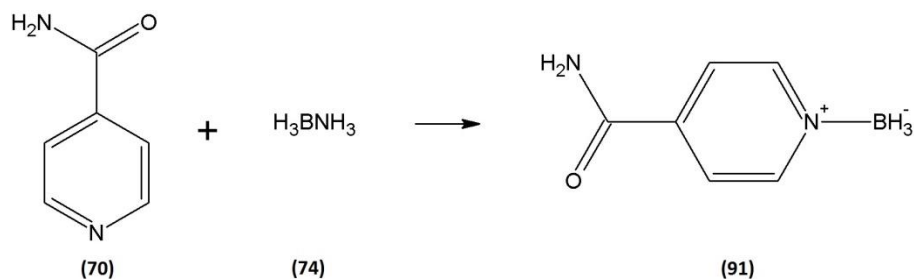
Taulukko 12. Valikoituja heikkoja vuorovaikutuksia

| Rakenne | Vetysidosatomit | Etäisyys ^a | Etäisyys-vdw ^b |
|-----------|-----------------|-----------------------|---------------------------|
| 87 | N2...O2 | 2,79 Å | -0,28 |
| 87 | O1...N1 | 2,66 Å | -0,41 |
| 88 | O1...N1 | 2,60 Å | -0,48 |
| 89 | N2...O1 | 2,90 Å | -0,17 |
| 89 | N2...O2 | 3,00 Å | -0,07 |
| 89 | O3...N1 | 2,63 Å | -0,44 |
| 90 | O2...O1 | 2,55 Å | -0,49 |
| 90 | N1...O1 | 2,70 Å | -0,37 |

^aMercury-ohjelman ilmoittama etäisyys^bvdw = atomien van der Waals-säteiden summa

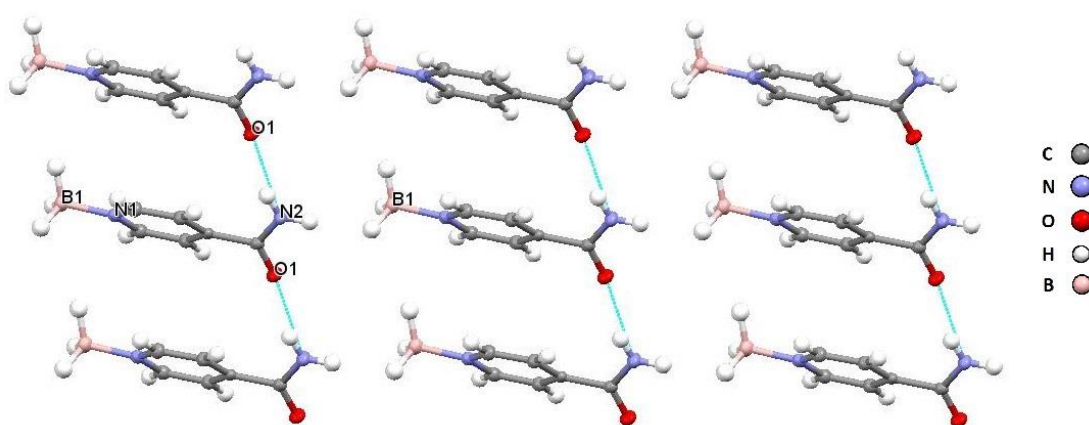
10.2.3 Muut sarjat

Muista sarjoista vain ammoniakki-boraani-kompleksilla (**74**) saatiin aikaan uusia rakenteita, joista saatiin määritettyä kiderakenne. Nämä rakenteet poikkeavat muista aiemmin saaduista rakenteista ja ovat lupaavampia NLO-ominaisuuksien suhteen.

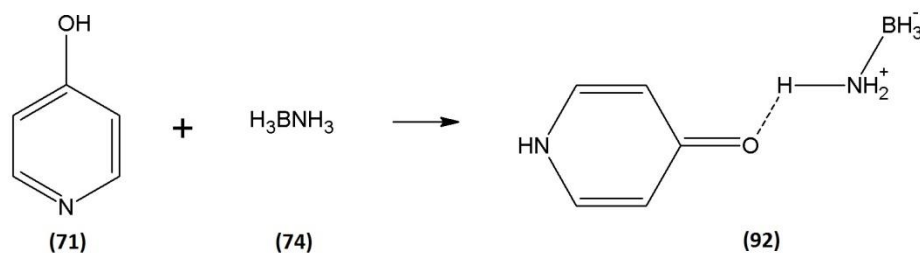


Reaktio 11. Yhdisteen (**91**) synteesi.

Isonikotiiniamidin (**70**) ja ammoniakki-boraani-kompleksin (**74**) välisen Reaktio 11 tuote (**91**) poikkeaa muista saaduista tuotteista, sillä kompleksi hajoaa reaktion aikana ja boraaniosa muodostaa kovalenttisen sidoksen isonikotiiniamidin pyridiinirenkaan tyypeen. Isonikotiiniamidin amidiryhmä muodostaa vetysidoksia viereisten molekyylien amidiryhmien kanssa vinottain ylös- ja alaspäin (Kuva 58). Samassa vaakatasossa olevat kaksi vierekkäistä molekyyliketjua ovat samansuuntaisia, mutta kaksi seuraavaa ketjua kahden ensimmäisen suhteen vastakkaissuuntaisia. Samassa vinotasossa olevat molekyyliketjut ovat kuitenkin samansuuntaisia. SHG-mittauksissa kiteestä ei havaittu signaalia.

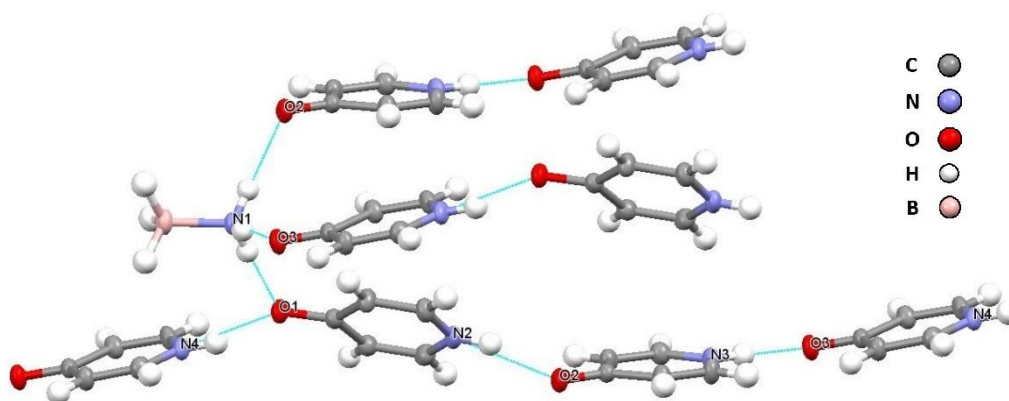


Kuva 58. Rakenteen (**91**) muodostamia vinoketjuja.



Reaktio 12. Yhdisteen **92** synteysi.

4-hydroksipyridiinin (**71**) ja ammoniakki-boraani-kompleksin (**74**) Reaktiossa 12 muodostama tuote (**92**) on saaduista tuotteista eniten tavoiteltua rakennetta muistuttava. Rakenteessa kompleksin ammoniakki sitoutuu kolmen eri 4-hydroksipyridiinin deprotonoituneeseen happiatomiin ja ohjaa näin rakenteen muodostumista (Kuva 59). 4-hydroksipyridiinit puolestaan muodostavat ketjuja deprotonoituneen happiatomin ja pyridiinirenkaan protonoituneen typpiämin välityksellä. 4-hydroksipyridiinin kahtaisioniluonne kasvattanee rakenteen polaarisuutta ja näin ollen voimistanee mahdollisia NLO-ominaisuuksia. Jokainen 4-hydroksipyridiinimolekyyli sitoutuu happiatominsa kautta yhteen ammoniakkiin ja yhteen 4-hydroksipyridiiniin.



Kuva 59. Rakenteen (**92**) perusyksikköä.

Rakenteessa kaikki yksittäiset molekyyliketjut eivät ole täysin yhdensuuntaiset toistensa suhteen, mutta rakenteen polaarisuuden voimistumisen kannalta yhdensuuntaisuus on riittävä. 4-hydroksipyridiinimolekyylit eivät myöskään ole täysin samassa tasossa ketjujen sisällä, mikä on selkeä poikkeama tässä työssä saatuun rakenteeseen (**90**), jossa 4-hydroksipyridiiniketjut ovat hyvin tasomaisia (Kuva 57). Tämä tasosta poikkeaminen aiheuttaa sen että jokaisen alkeiskopin ketjussa olevan 4-hydroksipyridiinimolekyylin etäisyys ketjun seuraavasta molekyylistä on erilainen muihin verrattuna. SHG-mittauksissa rakenteesta ei havaittu minkäänlaista signaalia.

Taulukko 13. Kristallografinen data yhdisteille (91)^a ja (92)^a

| | 91 | 92 |
|--|---|--|
| Empiirinen kaava | C ₆ H ₉ BN ₂ O | C ₁₅ H ₂₁ BN ₄ O ₃ |
| Moolimassa | 135,96 | 316,17 |
| Kidejärjestelmä | monokliininen | monokliininen |
| Avaruusryhmä | P2 ₁ /n | Cc |
| <i>a</i> , Å | 5,05777(18) | 13,8228(5) |
| <i>b</i> , Å | 9,9748(4) | 14,1484(4) |
| <i>c</i> , Å | 14,2437(5) | 8,9027(3) |
| α , deg | 90 | 90 |
| β , deg | 93,853(3) | 105,368(4) |
| γ , deg | 90 | 90 |
| <i>V</i> , Å ³ | 716,97(5) | 1678,85(10) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>T</i> °C | -150 | -150 |
| ρ_{calc} , g/cm ³ | 1,26 | 1,251 |
| μ (Cu K α), mm ⁻¹ | 0,69 | 0,717 |
| Kiteen koko, mm ³ | 0,17×0,06×0,03 | 0,13×0,07×0,03 |
| F(000) | 288 | 672 |
| θ alue, ° | 6,22-75,38 | 4,54-76,39 |
| Kerätyt heijastukset | 2339 | 2062 |
| Riippumattomat heijastukset | 1429 | 1605 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0203 | 0,0162 |
| Heijastuksia, joille $I > 2\sigma(I)$ | 1195 | 1561 |
| <i>R</i> 1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0,0416 | 0,0263 |
| w <i>R</i> 2 (koko data) | 0,1162 | 0,0666 |
| GOOF | 1,053 | 1,088 |
| Laskennallisten ja kokeellisten heijastusten suhde | 0,993 | 0,994 |

^a λ (Cu K α) = 1,54184 Å

Taulukko 14. Valikoituja sidospituuksia

| Rakenne | Sidosatomit | Etäisyys ^a | Etäisyys-vdw ^b |
|-----------|-------------|-----------------------|---------------------------|
| 91 | N2...O1 | 2,92 Å | -0,16 |
| 91 | N2...B1 | 3,42 Å | -0,13 |
| 92 | N1...O1 | 2,92 Å | -0,15 |
| 92 | N1...O2 | 2,97 Å | -0,09 |
| 92 | N1...O3 | 2,70 Å | -0,37 |
| 92 | N2...O2 | 2,68 Å | -0,39 |
| 92 | N3...O3 | 2,70 Å | -0,37 |
| 92 | N4...O1 | 2,74 Å | -0,33 |

^aMercury-ohjelman ilmoittama etäisyys^bvdw = atomien van der Waals-säteiden summa

11 Yhteenveto

Rakennemittausten perusteella eniten uusia kiderakenteita tuottivat pyridiinirenkään sisältävät yhdisteet. Myös jodiatomin sisältäneitä molekyyliä oli mukana useammassa yhdisteessä, mutta jodi ei itse muodostanut merkittävän voimakkuuden kontakteja kuin rakenteissa (85) ja (86). Merkaptopyriidinillä saatiin aikaan vain tuotteita, joissa 4-merkaptopyridiini oli dimeroituneena.

Saaduista tuotteista ainoastaan rakenne (92) muodostaa toivotunlaisia, samansuuntaisia ketjuja, joissa yksittäisten molekyylien polarisaatioiden tulisi vahvistaa toisiaan. Kuitenkaan SHG-mittauksissa rakenteesta ei saatu minkäänlaista signaalia. Puhtaasta ammoniakki-boraani-kompleksista koostuneesta kiteestä saatiin mittauksissa selkeä signaali, mikä edelleen vahvistaa oletusta että myös rakenteesta (92) tulisi näkyä edes jonkinlainen heikko signaali. Sen sijaan varsin polaarittomalta vaikuttava rakenne (86) antoi selkeimmän signaalin mitatuista tuotteista.

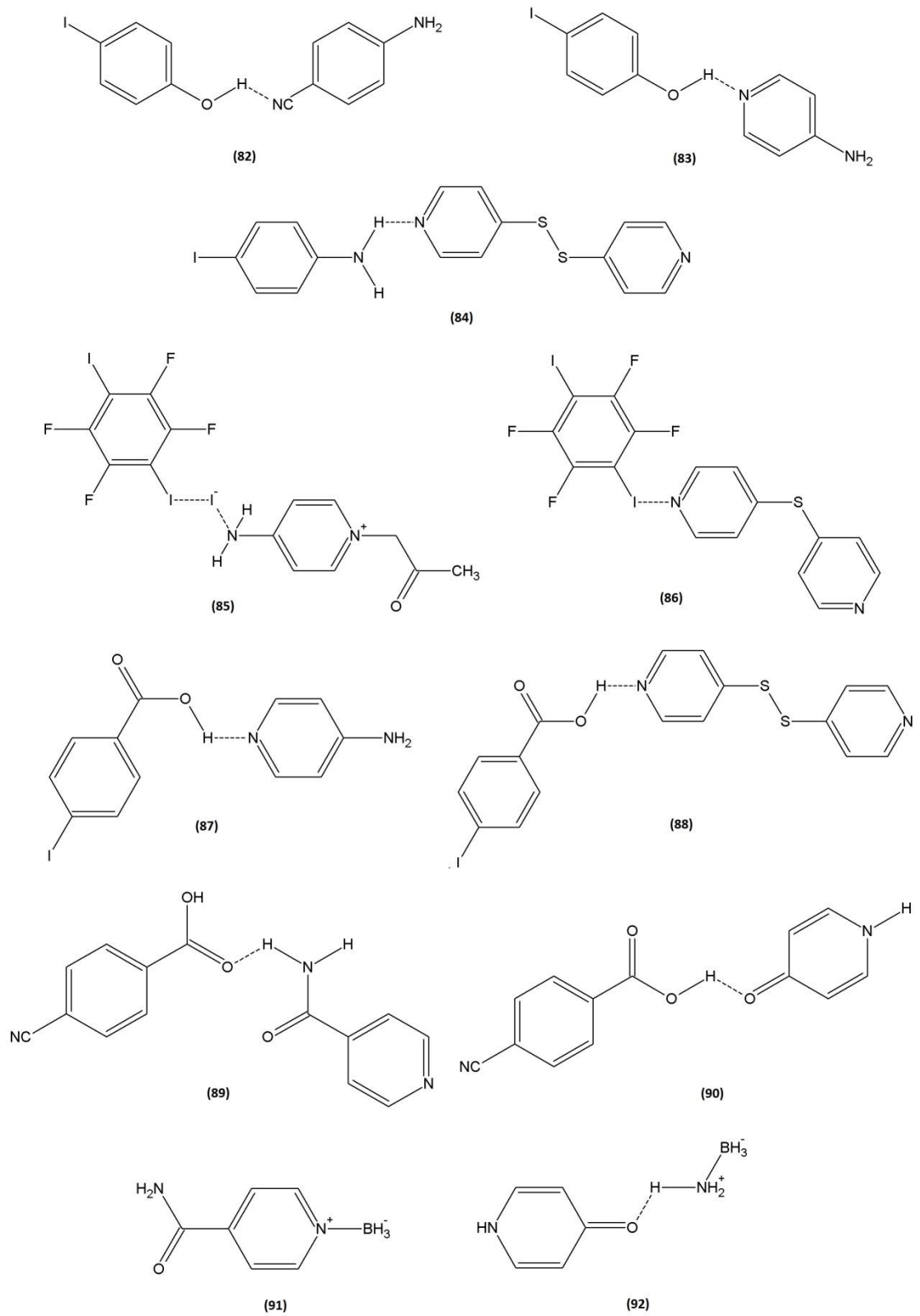
Yhdenkään signaalittoman tuotteen mahdollisia SHG-ominaisuuksia ei kuitenkaan voida suoritettujen mittausten perusteella poissulkea, vaikkakin moni saaduista yhdisteistä oli kiderakenteeltaan sentrosymmetrinen. Käytetty mittausmenetelmä oli varsin herkkä kiteen oikean suuntauksen kanssa, ja useissa tapauksissa kiteen asennosta laserin suhteen ei ollut käytännössä mitään tietoa. Tämän vuoksi ei voida varmaksi sanoa, johtuiko kiteen signaalittomuus sen epäaktiivisuudesta SHG-ominaisuuksien suhteen vai kiteen epäsuotuisasta asennosta mittauksissa. Tätä epävarmuutta voidaan jatkossa poistaa kiinnittämällä erityistä huomiota kiteen asentoon lasisauvaan liimaamisen aikana tai käyttämällä NLO-ominaisuuksien olemassaolon selvittämiseen vaihtoehtoisia mittaustekniikoita, kuten jauheesta mittaukset suorittavaa Kurtz-Perry-tekniikka⁸.

NMR-spektrien perusteella ei voida poissulkea mahdollisuutta, ettei myös reaktioissa, joista ei saatu aikaan molempia lähtöaineita sisältäviä kiteitä, olisi kontakteja molekyylien välillä. Kiteytysolosuhteiden rooli oli odotetun suuri, joten on mahdollista ettei näiden reaktioiden tuotteille vain löydetty suotuisia kiteytysolosuhteita. Useassa saadussa rakenteessa vain tietty liuotin antoi tuotekiteitä, kun toiset rinnakkaiskiteytykset tuottivat vain toisen lähtöaineen kiteitä.

Liuotinvusteisen jauhamisen todettiin olevan epäsovelias metodi käytetyntyyppisille synteeseille, joissa pääasiallinen tarkoitus on saada aikaan kiteisiä tuotteita. Mikäli NLO-ominaisuuksien määrittämiseen olisi käytetty Kurtz-Perry-tekniikkaa⁸, olisi jauhamista voitu hyödyntää selkeästi paremmin. Mahdollisen uuden tuotteen muodostuminen olisi ensin analysoitu jauheröntgendiffraktometrillä ja uuden tuotteen tapauksessa määritetty samasta jauheesta myös SHG.

Myöskään pienten alkoholimolekyylien haihdutusreaktiot koeputkissa eivät onnistuneet toivotunlaisesti. Yksikään käytetyistä pienmolekyyleistä ei muodostanut niin voimakkaita vuorovaikutuksia aromaattisten molekyylien kanssa, että molekyylit olisivat kiteytyneet keskenään samaan kiderakenteeseen.

12 Valmistetut yhdisteet



Kuva 60. Työssä valmistetut yhdisteet (82-92).

13 Synteesiohjeet

Koeputkireaktiot

Yksinkertaisille alkoholeille (vesi, metanoli, etanoli, isopropanoli ja tert-butanoli), ammoniakille sekä kiraaliselle alkoholille tehtiin reaktiosarjat koeputkissa. 3-9 mg orgaanista yhdistettä liuotettiin pienessä koeputkessa joko suoraan toiseen reagenssiin tai johonkin toiseen liuottimeen ja lisättiin sekaan ylimäärin toista reagenssia. Liuoksista osa jätettiin haihtumaan ja osan pinnalle lisättiin kerros heksaania. Käytetyt reagenssiyhdistelmät on listattu Taulukkoon 15.

Taulukko 15. Koeputkireaktiossa käytetyt seokset

| | H ₂ O | MeOH | EtOH | ⁱ PrOH | ^t BuOH | NH ₃ | Kir. |
|----------------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| 4-amino- bentsonitriili | DCM Tol H ₂ O | DCM Tol MeOH | DCM Tol EtOH | DCM Tol ⁱ PrOH | DCM Tol ^t BuOH | DCM Tol | DCM Tol |
| 4-aminofenoli | THF THF/H H ₂ O | THF THF/H MeOH | THF THF/H EtOH | THF THF/H ⁱ PrOH | THF THF/H ^t BuOH | THF THF/H | THF THF/H |
| 4- aminopyridiini | DCM THF/H H ₂ O | DCM THF/H MeOH | DCM THF/H EtOH | DCM THF/H ⁱ PrOH | DCM THF/H ^t BuOH | DCM THF/H | DCM THF/H |
| 4-merkaptopyridiini | H ₂ O H ₂ O/H | MeOH MeOH/H | EtOH EtOH/H | ⁱ PrOH ⁱ PrOH/H | ACN ACN/H | ACN ACN/H | ACN ACN/H |
| Isonikotiini- happo | H ₂ O H ₂ O/H | H ₂ O H ₂ O/H | H ₂ O H ₂ O/H | H ₂ O H ₂ O/H | H ₂ O H ₂ O/H | H ₂ O H ₂ O/H | H ₂ O H ₂ O/H |
| Isonikotiini- amidi | H ₂ O THF THF/H | MeOH THF THF/H | EtOH THF THF/H | ⁱ PrOH THF THF/H | THF THF/H | THF THF/H | THF THF/H |
| 4-hydroksi- pyridiini | H ₂ O H ₂ O/H | MeOH MeOH/H | EtOH EtOH/H | ⁱ PrOH ⁱ PrOH/H | THF THF/H | THF THF/H | THF THF/H |
| 4- syanopyridiini | H ₂ O H ₂ O/H | MeOH MeOH/H | EtOH EtOH/H | ⁱ PrOH ⁱ PrOH/H | THF THF/H | THF THF/H | THF THF/H |

DCM=dikloorimetaani, Tol=tolueeni, THF=tetrahydrofuraani, ACN=asetonitriili, H=heksaani

Jauhamisreaktiot

Työssä tehtiin kolme liuotinvusteista jauhamisreaktiota jodoaniliinin ja isonikotiinihapon, jodofenolin ja isonikotiinihapon sekä jodoaniliinin ja jodofenolin välillä. Pieni määrä kumpaakin lähtöainetta punnittiin 1:1-moolisuhteessa mortteliin ja jauhettiin hienoksi jauheeksi. Lisättiin muutama pisara asetonitriiliä ja jatkettiin jauhamista kunnes suurin osa liuottimesta oli haihtunut. Toistettiin tätä muutaman kerran minkä jälkeen saatuun tahnamaiseen tuotteeseen lisättiin niin paljon liuotinta, että se saatiin siirrettyä pasteurpipetillä koeputkeen kiteytymään.

13.1 Jodofenolireaktiot

13.1.1 4-jodofenoli ja 4-nitroaniliini

Etanoli liuottimena: Punnittiin reaktiokolviin 0,2019 g (0,92 mmol) jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan etanolia. Punnittiin dekanterilasiin 0,1277 g (0,92 mmol) 4-nitroaniliinia ja liuotettiin 20 ml:aan etanolia. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan. Tämän jälkeen liuotin poistettiin pyöröhaihduttimella. Kun tuote jäi kosteaksi, jatkettiin kuivausta vakuumilla, minkä jälkeen tuotteen annettiin kuivua kolvissa vetokaapissa yön yli. Keltaisen ja hienojakoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1443 g (44 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 1).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 8.06 ppm [d, 2H, $J= 9,3$ Hz], 7.50 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.62 ppm [m, 4H], 5.01 ppm [s, OH], 4.36 ppm [d, NH_2 , $J= 0,9$ Hz].

Dikloorimetaani liuottimena: Punnittiin reaktiokolviin 0,0822 g (0,60 mmol) 4-nitroaniliinia ja liuotettiin 30 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin dekanterilasiin 0,1295 g (0,59 mmol) jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan. Tämän jälkeen liuotin poistettiin pyöröhaihduttimella ja tuote kuivattiin lopuksi vakuumilla. Saadun keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1704 g (80 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 1).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.08 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 7.52 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.65-6.60 ppm [m, 4H], 4.81 ppm [s, OH], 4.34 ppm [s, NH_2].

13.1.2 4-jodofenoli ja N-metyyli-4-nitroaniliini

Punnittiin reaktiokolviin 0,1400 g (0,92 mmol) N-metyyli-4-nitroaniliinia ja liuotettiin 45 ml:aan etanolia. Punnittiin dekanterilasiin 0,1991 g (0,90 mmol) jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan etanolia. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen 1 h 15 min ajan. Reaktion

aikana kolvin seinällä näkyi pieni määrä höyryä. Liuotin poistettiin pyöröhaihduttimella, minkä jälkeen tuotteen annettiin kuivua hetken vetokaapissa. Saadun keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,2899 g (85 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 2).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.09 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 7.50 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.62 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.52 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 4.91 ppm [s, OH], 4.53 ppm [d, NH, $J= 2,7$ Hz], 2.93 ppm [d, CH_3 , $J= 5,4$ Hz].

13.1.3 4-jodofenoli ja N-metyyli-4-nitrosoaniliini

Punnittiin reaktiokolviin 0,0495 g (0,36 mmol) N-metyyli-4-nitrosoaniliinia ja lisättiin 50 ml etanolia. Punnittiin dekantterilasiin 0,0804 g (0,37 mmol) jodofenolia ja liuotettiin 2 ml:aan etanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä 2,5 h ajan. N-metyyli-4-nitrosoaniliini ei liennut täysin reaktion aikana, mistä syystä liuos suodatettiin pumpulin läpi reaktion päätteeksi. Liuotin poistettiin pyöröhaihduttimella ja tuote kuivattiin lopuksi vakuumilla. Tuotteena saatua öljyä yritettiin kiinteyttää pesemällä sitä pentaanilla, dietyylieetterillä sekä dikloorimetaanilla siten, että kutakin liuotinta lisättiin kolviin vuorotellen pieni määrä ja haihdutettiin nopeasti vakuumilla. Kun tuote ei kiinteytynyt, jätettiin se kuivumaan vetokaappiin yön yli. Tuote jäi vahamaiseksi, joten se liuotettiin dikloorimetaaniin ja jaettiin kolmeen lasipulloon, joista yksi jätettiin huoneenlämpöön, yksi laitettiin jääkaappiin ja yksi pakastimeen. Tuotteesta ei mitattu NMR-spektriä sen heikon liukoisuuden vuoksi.

13.1.4 4-jodofenoli ja 4-aminobentsonitriili (Yhdiste 82)

Etanoli liuottimena: Punnittiin reaktiokolviin 0,0999 g (0,85 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan etanolia. Punnittiin dekantterilasiin 0,1863 g (0,85 mmol) jodofenolia ja liuotettiin 2 ml:aan etanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan. Liuotin poistettiin pyöröhaihduttimella ja tuote kuivattiin lopuksi vakuumilla. Tuotteena saatu ruskehtava öljymäinen neste laitettiin kolvissa pakastimeen tunnin ajaksi, minkä jälkeen syntynyt ruskeanharmaa vaha kaavittiin nopeasti suodatinpaperin

päälle kuivumaan yön yli. Valkeaksi muuttuneen ja kiinteytyneen tuotteen massaksi punnittiin 0,0139 g (5 % teoreettisesta saannosta). Sekä kosteasta että kuivasta tuotteesta mitattiin NMR-spektrit (Liitteet 2 ja 3).

Kostealle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 7.46 ppm [d, 2H, $J=8,7$ Hz], 7.38 ppm [d, 2H, $J=8,7$ Hz], 6.80 ppm [s, OH], 6.62 ppm [d, 4H, $J=8,4$ Hz], 4.20 ppm [s, NH_2].

Kuivalle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 7.51 ppm [d, 2H], 7.42 ppm [d, 8H, $J=8,7$ Hz], 6.66-6.61 ppm [m, 10H], 4.85 ppm [s, OH], 4.12 ppm [d, 8H, NH_2 , $J=3,3$ Hz].

Dikloorimetaani liuottimena: Punnittiin reaktiokolviin 0,0803 g (0,68 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin dekanterilasiin 0,1495 g (0,68 mmol) jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja lisättiin kolviin 10 ml dikloorimetaania. Annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimella. Tuotteena saatua ruskehtavaa nestettä yritettiin kiinteyttää pakastimessa, mutta tuote pysyi öljymäisenä. Tämän jälkeen tuotekolvin annettiin olla vakuuissa 30 min, mutta siinä ei näyttänyt tapahtuvan muutosta. Tuotaessa takaisin normaalipaineeseen kolvin pohjalle muodostui kiteitä. Kolvi laitettiin uudelleen pakastimeen 15 min ajaksi, minkä jälkeen kiinteytynyttä tuotetta pestiin pentaanilla ja kuivattiin nopeasti vakuuilla. Tuotteeseen jäi kaksi suurempaa kovaa ruskeaa kiinteytymää, mutta muilta osin tuote oli valkeanharmaata. Tuotteen massaksi punnittiin 0,1935 g (84 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 3).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan liuottamalla pieni määrä tuotetta tetrahydrofuraaniin pienessä koeputkessa ja syntyneen liuoksen annettiin haihtua kuiviin.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 7.51 ppm [d, 2H, $J=8,7$ Hz], 7.42 ppm [d, 2H, $J=8,7$ Hz], 6.66-6.61 ppm [m, 4H], 4.83 ppm [s, OH], 4.12 ppm [d, NH_2 , $J=1,8$ Hz].

13.1.5 4-jodofenoli ja N-metyyli-4-aminobentsonitriili

Punnittiin reaktiokolviin 0,0781 g (0,59 mmol) N-metyyli-4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin dekanterilasiin 0,1301 g (0,59 mmol) jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan. Reaktioliuoksen väri näytti vaalenevan sekoituksen aikana. Reaktion päätteeksi liuotin haihdutettiin vakuumilla. Koska tuote vaikutti jäävän kosteaksi, lämmitettiin reaktiokolvia vesihautella liuotinjäämien poistamiseksi. Tuote kuitenkin sulii öljymäiseksi. Kolvi laitettiin hetkeksi pakkaseen ja kiinteytyneen tuotteen massaksi punnittiin 0,0995 g (48 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 4).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan liuottamalla pieni määrä tuotetta tolueeniin pienessä koeputkessa ja liuoksen päälle lisättiin kerros tolueenia.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 7.52 ppm [d, 2H, $J=9,0$ Hz], 7.44 ppm [d, 2H, $J=9,0$ Hz], 6.63 ppm [d, 2H, $J=9,0$ Hz], 6.56 ppm [d, 2H, $J=8,7$ Hz], 4.96-4.76 ppm [m, NH], 2.89 ppm [s, CH_3].

13.1.6 4-jodofenoli ja 4-aminopyridiini (Yhdiste 83)

Punnittiin reaktiokolviin 0,0610 g (0,65 mmol) 4-aminopyridiiniä ja liuotettiin 35 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin dekanterilasiin 0,1404 g (0,64 mmol) 4-jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan. Lopuksi liuotin haihdutettiin vakuumilla ja saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1361 g (68% teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 4).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan liuottamalla pieni määrä tuotetta dikloorimetaaniin pienessä koeputkessa ja liuoksen päälle lisättiin kerros heksaania. Saatu kerroksittainen liuos haihtui kuiviin.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.20 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 7.49 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.63 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.53 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 4.13 ppm [d, NH_2 , $J= 2,1$ Hz].

13.1.7 4-jodofenoli ja N-metyyli-4-aminopyridiini

Punnittiin reaktiokolviin 0,0672 g (0,62 mmol) N-metyyli-4-aminopyridiiniä ja liuotettiin 15 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin dekanterilasiin 0,1345 g (0,61 mmol) 4-jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saatu tuote oli öljymäinen, joten sitä yritettiin kiinteyttää pakastimessa. Kun tuote ei kiinteytynyt, sitä pestiin ensin pentaanilla ja sitten eetterillä haihduttaen liuottimet nopeasti vakuumilla. Tuote pysyi öljymäisenä, joten sen päälle lisättiin kerros pentaania ja siirrettiin kolvissa pakastimeen. Lopulta violetinvärinen ja öljymäinen tuote liuotettiin eetteriin, ja saatu liuos siirrettiin koeputkeen haihtumaan. Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 5).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.15 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 7.45 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.65 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.46 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 4.33 ppm [s, NH], 2.87 ppm [d, CH_3 , $J= 5,1$ Hz].

13.1.8 4-jodofenoli ja 4-merkaptopyridiini

Dikloorimetaani/etanoli liuottimena: Punnittiin reaktiokolviin 0,0500 g (0,45 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja lisättiin 20 ml:aa dikloorimetaania. Punnittiin dekanterilasiin 0,0998 g (0,45 mmol) 4-jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen kahden tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Koska 4-merkaptopyridiinin liukoisuus reaktion aikana oli varsin heikko, liuotettiin kuivattu sakka 15 ml:aan etanolia ja annettiin reagoida sekoittaen tunnin. Liuotin haihdutettiin vakuumilla. Tuote jäi kosteaksi, joten se jätettiin kolvissa kuivumaan vetokaappiin yön yli. Kun tuote ei kuivunut, siirrettiin tuote kolvissa jääkaappiin. Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 5).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.50 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.62 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz]. Lisäksi spektrissä on useita matalamman intensiteetin piikkejä.

Asetonitriili liuottimena: Punnittiin reaktiokolviin 0,0486 g (0,44 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja liuotettiin 25 ml:aan asetonitriiliä. Punnittiin dekanterilasiin 0,1007 g (0,46 mmol) 4-jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan asetonitriiliä. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Koska tuote jäi kosteaksi, sitä pestiin pentaanilla haihduttaen liuotin nopeasti vakuumilla. Tämän jälkeen tuotteen annettiin vielä kuivua kolvissaan vetokaapissa. Kuivuneen keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0985 g (66% teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 6).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ ~10.15 ppm [m, SH], 7.50 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 7.34 ppm [d, 2H, $J= 1,5$ Hz], 7.28 ppm [d, 2H], 7.12 ppm [s, OH], 6.65 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz].

13.2 Jodoaniliinireaktiot

13.2.1 4-jodoaniliini ja 4-nitroaniliini

Punnittiin reaktiokolviin 0,0783 g (0,57 mmol) 4-nitroaniliinia ja liuotettiin 25 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin dekanterilasiin 0,1222 g (0,56 mmol) 4-jodoaniliinia ja liuotettiin 2 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1433 g (72 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 6).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.08 ppm [d, 2H, $J= 9,3$ Hz], 7.41 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.63 ppm [d, 2H, $J= 9,3$ Hz], 6.47 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 4.32 ppm [m, NH_2], 3.75 ppm [m, NH_2].

13.2.2 4-jodoaniliini ja 4-aminobentsonitriili

Punnittiin dekantterilasiin 0,0697 g (0,59 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin reaktiokolviin 0,1300 g (0,59 mmol) 4-jodoaniliinia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Haihdutuksen jälkeen tuote vaikutti kostuvan, joten reaktiokolvi laitettiin hetkeksi jääkaappiin. Kolvi tuotiin takaisin huoneenlämpöön ja tuotteen annettiin kuivua vetokaapissa hetken ajan ennen tuotteen punnitsemista. Kuivan vaaleanvioletin tuotteen massaksi punnittiin 0,1718 g (86 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 7).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 7.41 ppm [m, 4H], 6.64 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.47 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 4.5-3.5 ppm [m, NH_2].

13.2.3 4-jodoaniliini ja 4-aminopyridiini

Punnittiin reaktiokolviin 0,0599 g (0,64 mmol) 4-aminopyridiiniä ja liuotettiin 30 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin dekantterilasiin 0,1390 g (0,63 mmol) 4-jodoaniliinia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun vaaleanvioletin tuotteen massaksi punnittiin 0,1752 g (88 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 7).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.22 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 7.40 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.52-6.45 ppm [m, 4H], 4.08 ppm [s, NH_2], 3.67 ppm [s, NH_2].

13.2.4 4-jodoaniliini ja 4-merkaptopyridiini (Yhdiste 84)

Punnittiin reaktiokolviin 0,0660 g (0,59 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja liuotettiin 15 ml:aan metanolia. Punnittiin dekantterilasiin 0,1324 g (0,60 mmol) 4-jodoaniliinia ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen

liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun tuotteen massaksi punnittiin 0,1631 g (83 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 8).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan haihduttamalla reaktioliuoksesta otettu pieni näyte kuiviin.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.55 ppm [d, 0,2H, $J= 6,0$ Hz], 8.06 ppm [d, 0,3H, $J= 4,8$ Hz], 7.40 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.47 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 3.74 ppm [m, NH_2].

13.2.5 4-jodoaniliini ja 4-merkaptopyridiini (1:2)

Punnittiin reaktiokolviin 0,0995 g (0,90 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja liuotettiin 20 ml:aan metanolia. Punnittiin dekantterilasiin 0,1008 g (0,46 mmol) 4-jodoaniliinia ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun tuotteen massaksi punnittiin 0,1455 g (74% teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 8).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.57-8.49 ppm [m, 1H], 8.06 ppm [d, 1H, $J= 8,7$ Hz], ~7.4 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.48 ppm [t, 2H, $J= 8,7$ Hz], 3.75 ppm [m, NH_2].

13.2.6 4-jodoaniliini ja N-metyyli-4-nitrosoaniliini

Punnittiin reaktiokolviin 0,0418 g (0,31 mmol) N-metyyli-4-nitrosoaniliinia ja lisättiin 25 ml asetonitriiliä. Punnittiin dekantterilasiin 0,0655 g (0,30 mmol) 4-jodoaniliinia ja liuotettiin 5 ml:aan asetonitriiliä. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida öljyhauteella lämmittäen kahden tunnin ajan, minkä jälkeen liuoksen annettiin jäähtyä 15 min ajan. Liuos suodatettiin pumpulin läpi toiseen kolviin liukenemattoman N-metyyli-4-nitrosoaniliinin poistamiseksi. Liuotin haihdutettiin vakuumilla. Koska saatu tuote oli öljyinen, sitä pestiin kahdesti eetterillä ja kolmesti pentaanilla haihduttaen pesuliuotin nopeasti vakuumilla. Kun tuote pysyi yhä öljyisenä, liuotettiin se tetrahydrofuraaniin ja saadusta liuoksesta tehtiin kiteytyksiä. Tuotteesta ei mitattu NMR-spektriä öljyisyyden vuoksi.

13.2.7 4-jodoaniliini ja 4-jodofenoli

Punnittiin dekantterilasiin 0,1001 g (0,45 mmol) 4-jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin reaktiokolviin 0,0995 g (0,45 mmol) 4-jodoaniliinia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun vaaleanvioletin tuotteen massaksi punnittiin 0,1751 g (88 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 9).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 7.52 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 7.41 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.62 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.47 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 4.68 ppm [m, NH_2], 3.66 ppm [d, NH_2 , $J= 4,5$ Hz]. Lisäksi tuotealueella havaittiin signaali 3.75 ppm [s].

13.3 Fluorattujen jodobentseenien reaktiot

13.3.1 Pentafluorojodobentseeni ja 4-aminopyridiini

Punnittiin dekantterilasiin 0,0258 g (0,27 mmol) 4-aminopyridiiniä ja liuotettiin 20 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin ruiskulla 0,0737 g (0,25 mmol) pentafluorojodobentseeniä reaktiokolviin ja kaadettiin sekaan dekantterilasin liuos. Annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun tuotteen massaksi punnittiin 0,0164 g (17 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 9).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.22 ppm [d, 2H, $J= 6,0$ Hz], 6.53 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 4.11 ppm [s, NH_2].

13.3.2 Pentafluorojodobentseeni ja 4-nitroaniliini

Punnittiin dekantterilasiin 0,0488 g (0,35 mmol) 4-nitroaniliinia ja liuotettiin 20 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin ruiskulla 0,0937 g (0,32 mmol) pentafluorojodobentseeniä reaktiokolviin ja kaadettiin sekaan dekantterilasin liuos. Annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin

vakuumilla. Saadun tuotteen massaksi punnittiin 0,0296 g (21 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 10).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin lisäämällä reaktioliuoksesta otetun näytteen päälle kerros heksaania pienessä koeputkessa.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.07 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.62 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 4.23-4.20 ppm [m, NH_2].

13.3.3 1,4-dijodotetrafluorobentseeni ja 4-aminopyridiini (Yhdiste 85)

Punnittiin reaktiokolviin 0,0311 g (0,33 mmol) 4-aminopyridiiniä ja liuotettiin 25 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin dekantterilasiin 0,1336 g (0,33 mmol) 1,4-dijodotetrafluorobentseeniä ja liuotettiin 3 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0858 g (52 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 10).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan liuottamalla pieni määrä tuotetta aetoniin pienessä koeputkessa ja liuoksen annettiin haihtua kuiviin.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.22 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 6.53 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 4.23-4.20 ppm [m, NH_2]. Lisäksi tuotealueelta havaittiin pienemmät signaalit 7.69 ppm [s], 7.54 ppm [s] ja \sim 4.1 ppm [m].

13.3.4 1,4-dijodotetrafluorobentseeni ja 4-nitroaniliini

Punnittiin reaktiokolviin 0,0506 g (0,37 mmol) 4-nitroaniliinia ja liuotettiin 20 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin dekantterilasiin 0,1456 g (0,36 mmol) 1,4-dijodotetrafluorobentseeniä ja liuotettiin 3 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0981 g (50 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 11).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.07 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.62 ppm [d, 2H, $J= 9,3$ Hz], 4.23-4.20 ppm [m, 1H, NH_2]. Lisäksi havaittiin tuotealueelta pienet signaalit 7.68 ppm [s] ja 7.53 ppm [s].

13.3.5 1,4-dijodotetrafluorobentseeni ja 4-aminobentsonitriili

Punnittiin dekanterilasiin 0,0448 g (0,38 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin reaktiokolviin 0,1535 g (0,38 mmol) 1,4-dijodotetrafluorobentseeniä ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun tuotteen massaksi punnittiin 0,1537 g (78 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 11).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.41 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.64 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 4.22-4.11 ppm [m, NH_2]. Lisäksi havaittiin tuotealueelta pienet signaalit 7.68 ppm [s] ja 7.53 ppm [s].

13.3.6 1,4-dijodotetrafluorobentseeni ja 4-merkaptopyridiini (Yhdiste 86)

Punnittiin reaktiokolviin 0,0423 g (0,38 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja liuotettiin 10 ml:aan metanolia. Punnittiin dekanterilasiin 0,1535 g (0,38 mmol) 1,4-dijodotetrafluorobentseeniä ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun vaaleankeltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1125 g (58 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 12).

Havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ ~8.7 ppm [m, 0,75H], 8.36 ppm [s, 1H], 7.72-7.26 ppm [m, 2,5H], 4.24-4.20 ppm [m, 1H].

13.4 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin ja 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin synteetit

13.4.1 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin ensimmäinen synteesi

Punnittiin hanskakaapissa Schlenkin kolviin 0,2236 g (2,0 mmol) kaliumtertbutoksidia ja 0,1704 g (1,0 mmol) 2,3,5,6-tetrafluorofenolia sekä toiseen kolviin 0,381 g (1,5 mmol) jodia. Tuotiin kolvit ulos hanskakaapista Schlenkin linjaan ja pidettiin jodikolvia jäissä ennen liuottimen lisäämistä. Lisättiin jodikolviin 2 ml:aa dimetyyliformamidia ja siirrettiin syntynyt liuos neulalla Schlenkin kolviin. Annettiin syntyneen liuoksen reagoida 60-asteisella öljyhautella lämmittäen tunnin ajan, minkä jälkeen kolvin annettiin jäähtyä 30 min ajan. Uutettiin liuos kahdesti eetterillä (20 ml ja 10 ml) ja dekantoitiin eetterikerrokset erilliseen kolviin, josta eetteri haihdutettiin vakuumilla. Pestiin saatua tuotetta heksaanilla. Dekantoitiin heksaani pois, liuotettiin tuote dikloorimetaaniin ja siirrettiin liuos takaisin reaktiokolviin. Dekantoitiin liuos toiseen kolviin ja kuivattiin reaktiokolviin jäänyt kiinteä osa vakuumilla. Kuivattiin myös toisen kolvin tuote haihduttamalla dikloorimetaani vakuumilla. Molemmista tuotteista mitattiin NMR (Liitteet 12 ja 13). Kumpikaan ei näyttänyt halutun tuotteen NMR:ltä.

Havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 7.92 ppm [s, 1H], 4.06 ppm [s, 4,5H].

Havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 7.91 ppm [s, 1H], 4.20 ppm [s, 0,2H].

13.4.2 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin toinen synteesi

Punnittiin hanskakaapissa Schlenkin kolviin 0,222 g (2,0 mmol) kaliumtertbutoksidia ja 0,164 g (0,99 mmol) 2,3,5,6-tetrafluorofenolia sekä toiseen yksikaulakolviin 0,253 g (1,0 mmol) jodia. Tuotiin kolvit ulos hanskakaapista Schlenkin linjaan ja pidettiin jodikolvi jäissä. Liuotettiin molempien kolvien sisältö tetrahydrofuraaniin, jodikolvin ollessa jäissä ja Schlenkin kolvin ollessa n. -70-asteisessa kylmähauteessa. Tuotiin Schlenkin kolvi huoneenlämpöön reaktioliuosta sekoittaen 30 min ajaksi, minkä jälkeen kolvi siirrettiin 60-asteiseen öljyhauteseen tunnin ajaksi. Lisättiin jodiliuos tipoitain kaksipäisellä neulalla ja jatkettiin sekoitusta tunnin ajan. Lisäyksen aikana liuoksessa sakeni ja muuttui vaaleankeltaiseksi, mutta tummeni lähes jodin väriseksi lisäyksen jatkuessa. Väri vaaleni uudelleen hieman reaktion edetessä. Haihdutettiin liuotin vakuumilla ja uutettiin orgaaninen tuote eetteriin. Dekantoitiin eetteri toiseen kolviin, jossa se haihdutettiin vakuumilla. Tuotteen massaksi punnittiin 0,1795 g. Pestiin tuotetta kolmesti heksaanilla (20 ml, 20 ml ja 10 ml) dekantoiden liuotin pois ja kuivattiin tuote

lopuksi vakuumilla. Tuotteen kiteyttämiseksi liuotettiin tuote eetteriin ja lisättiin päälle kerros heksaania kunnes tuote alkoi saostua. Siirrettiin tuote kiteytymään jääkaappiin kolvissa kahden viikon ajaksi. Imusuodatetun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0627 g. Tuotteesta mitattiin NMR-spektri useassa eri vaiheessa (Liitteet 13-15).

Raakatuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 6.02 ppm [s, 1H], 3.64 ppm [t, 8H], 3.12 ppm [d, 7,5H, $J= 1,5$ Hz].

Eetteriin liuenneelle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 6.04 ppm [m, 1H], ~4.1 ppm [m, 3H].

Heksaanilla pestylle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 6.01 ppm [m, 1H], ~3.1 ppm [s, 6,5H].

Uudelleenkiteytylle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $24\text{ }^\circ\text{C}$): δ 5.86 ppm [m, 1H].

13.4.3 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin kolmas synteesi

Punnittiin hanskakaapissa Schlenkin kolviin 0,116 g (1,0 mmol) kaliumtertbutoksidia ja 0,173 g (1,0 mmol) 2,3,5,6-tetrafluorofenolia sekä toiseen yksikaulakolviin 0,279 g (1,1 mmol) jodia. Tuotiin kolvit ulos hanskakaapista Schlenkin linjaan ja pidettiin jodikolvi jäässä. Liuotettiin molempien kolvien sisältö tetrahydrofuraaniin. Annettiin Schlenkin kolvin liuoksen reagoida 60-asteisessa öljyhauteessa tunnin ajan, minkä jälkeen lisättiin jodi kaksipäisellä neulalla. Liuos vaikutti jäävän jodin väriseksi lisäyksen jälkeen. Punnittiin hanskakaapissa kahteen yksikaulakolviin 0,112 g (1,0 mmol) kaliumtertbutoksidia ja 0,133 g (0,52 mmol) jodia. Tuotiin kolvit ulos hanskakaapista ja liuotettiin kolvien sisällöt tetrahydrofuraaniin. Lisättiin liuokset reaktiokolviin kaksipäisellä neulalla ja jatkettiin sekoitusta 40 min, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Ruskea ja öljyinen jäännös uutettiin dietyylieetterillä, joka suodatettiin kaksipäisen neulan avulla toiseen kolviin. Eetteri haihdutettiin vakuumilla ja jäljelle jäänyttä sakkaa pestiin heksaanilla (yht. 40 ml), minkä jälkeen tuote kuivattiin uudelleen vakuumilla. Saannoksi punnittiin 0,2481 g. Tuote oli aluksi ruskehtava mutta vaaleni ajan mittaan. Tuotteesta mitatuissa NMR-spektreissä ei ollut havaittavissa halutun tuotteen piikkiä (Liitteet 15 ja 16).

Ruskean tuotteen suurimmat havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 3.41 ppm [m, 1H], 2.91 ppm [m, 7,5H].

Vaalenneesta tuotteesta havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 3.46 ppm [m, 1H], 2.58 ppm [m, 8H].

13.4.4 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin neljäs synteesi

Punnittiin hanskakaapissa Schlenkin kolviin 0,223 g (2,0 mmol) kaliumtertbutoksidia ja 0,170 g (1,0 mmol) 2,3,5,6-tetrafluorofenolia sekä toiseen kolviin 0,383 g (1,5 mmol) jodia. Tuotiin kolvit ulos hanskakaapista Schlenkin linjaan ja pidettiin jodikolvia jäissä. Liuotettiin molempien kolvien sisältö tetrahydrofuraaniin. Annettiin Schlenkin kolvin liuoksen reagoida 60-asteisella öljyhauteella lämmittäen tunnin ajan, minkä jälkeen jodiliuos lisättiin kaksipäisen neulan avulla ja sekoitusta jatkettiin reilun tunnin ajan. Lisäyksen aikana liuokseen syntyi paljon vaaleaa sakkaa, mutta liuos tummeni lisäyksen jatkuessa. Reaktion päätyttyä liuos haihdutettiin vakuumilla ja tuote uutettiin dietyylieetteriin. Eetteri dekantoitiin toiseen kolviin, josta se haihdutettiin vakuumilla. Saatua kiinteää tuotetta pestiin heksaanilla ja kuivattiin lopuksi uudelleen vakuumilla. Tuotteen massaksi punnittiin 0,1433 g. Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 16).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 3.64 ppm [m, 1H], 3.42 ppm [m, 2,5H].

13.4.5 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenolin viides synteesi

Punnittiin kaksikaulakolviin 1,7859 g (24 mmol) tert-butanolia ja 0,3138 g (1,1 mmol) pentafluorjodobentseeniä. Lisättiin kaksi kaliumhydroksidi-tablettia (n. 0,1743 g (3,1 mmol)) ja refluksoititiin saatua seosta Schlenkin linjassa 90-asteisella öljyhauteella lämmittäen kuuden tunnin ajan. Refluksoinnin päätyttyä liuokseen lisättiin muutama millilitra 5% vetykloridiliuosta ja haihdutettiin ylimääräinen tert-butanoli vakuumilla. Jäljelle jäänyt öljy happamoitiin 5% vetykloridiliuoksella ja laitettiin reaktiokolvi yöksi jääkaappiin. Aamulla kolvissa oli värillistä ja väritöntä öljyä. Väritön öljy suodatettiin erotussuppiloon ja tuote uutettiin dietyylieetteriin. Vesifaasi laskettiin dekanterilasiin ja jäljelle jäänyt eetterifaasi kuivattiin natriumsulfaatilla ja suodatettiin kolviin, josta liuotin haihdutettiin vakuumilla. Tuotteena saadusta öljystä mitattiin NMR. Alkuperäisen tuoteöljyn ruskea ja kiteytynyt osa kuivattiin imusuodatuksella ja pestiin kylmällä metanolilla. Saadusta valkeasta tuotteesta sekä erotussuppilon kuivuneesta

vesifaasista syntyneestä tuotteesta mitattiin NMR-spektrit (Liitteet 17 ja 18). Yksikään spektri ei vastannut halutun tuotteen NMR-spektriä.

Eetterifaasiin uutetulle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 3.81 ppm [m, 1H], 3.52 ppm [m, 2H]. ^{19}F NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ -52.19 ppm [m], -55.05 ppm [d], -59.33 ppm [m], -87.78 ppm [m], -93.59 ppm [d], -98.29 ppm [m].

Kiteytyneen osan tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 3.75 ppm [m, 1H].

13.4.6 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin ensimmäinen synteisi

Punnittiin hanskakaapissa 0,160 g (2,0 mmol) litiumtertbutoksidia ja 0,190 g (1,1 mmol) tetrafluoroanisolia Schlenkin kolviin ja 0,384 g (1,5 mmol) jodia erilliseen yksikaulakolviin. Tuotiin kolvit ulos hanskakaapista Schlenkin linjaan ja pidettiin jodikolvina jäissä. Liuotettiin jodi 2 ml:aan dimetyyliformamidia ja siirrettiin liuos kaksipäisellä neulalla Schlenkin kolviin sekoittaen. Syntyneen liuoksen annettiin reagoida 60-asteisella öljyhauteella lämmittäen tunnin ajan, minkä jälkeen kolvin annettiin jäähtyä. Tuote erotettiin liuksesta pylväskromatografiolla, jossa eluenttina käytettiin 10% dikloorimetaania heksaanissa. Kromatografian edistymistä tarkkailtiin viivoittimella. Ensimmäinen liuosfraktio 0-16 cm kierrätettiin, seuraavat fraktiot otettiin talteen erillisiin dekantterilaseihin: 16-21 cm, 21-37 cm, 37-42 cm, 42-45 cm ja 45- cm. Kahden ensimmäisen fraktion jälkeen kromatografiaa nopeutettiin paineilmalla. Talteenotettujen fraktioiden annettiin haihtua vetokaapissa viikonlopun yli. Fraktiossa 21-37 cm oli viikonlopun jälkeen n. 0,100 g tuotetta. Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liitteet 18 ja 19).

Fraktion 21-37 cm tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $24\text{ }^\circ\text{C}$): δ 4.09 ppm [t, 3H].

Fraktiosta 37-42 cm otetusta näytteestä havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , $24\text{ }^\circ\text{C}$): δ 3.74 ppm [s].

13.4.7 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin toinen synteisi

Punnittiin hanskakaapissa 0,320 g (4,0 mmol) litiumtertbutoksidia, 0,370 g (2,1 mmol) tetrafluoroanisolia ja 0,770 g (3,0 mmol) jodia Schlenkin kolviin. Tuotiin kolvi ulos

hanskakaapista Schlenkin linjaan ja lisättiin kolviin 2,5 ml:aa dimetyyliformamidia. Syntyneen liuoksen annettiin reagoida 60-asteisella öljyhauteella lämmittäen kahden tunnin ajan, minkä jälkeen kolvin annettiin jäähtyä vetokaapissa yön yli. Tuote erotettiin liuoksesta pylväskromatografialla, jossa eluenttina käytettiin 10% dikloorimetaania heksaanissa. Kromatografian edistymistä tarkkailtiin viivoittimella. Ensimmäinen liuosfraktio 0-13 cm kierrätettiin, seuraavat fraktiot otettiin talteen: 13-20 cm, 20-35 cm, 35-50 cm, ja 50- cm. Kaksi keskimmäistä fraktiota otettiin talteen kolveihin, joista liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimella. Fraktion 20-35 cm sisältäneen kolvin tuotetta kuivattiin lisäksi hieman myös vakuumilla. Tässä fraktiossa oli pääosa tuotteesta (0,4653 g väritöntä öljyä, 74% teoreettisesta saannosta) mutta myös fraktiossa 35-50 cm oli hieman tuotetta. Muut fraktiot sisältäneiden dekanterilasien annettiin haihtua kuiviin vetokaapissa. Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 19).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 4.09 ppm [t, 3H].

13.5 Reaktiot 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolin kanssa

13.5.1 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-nitroaniliini

Punnittiin dekanterilasiin 0,0448 g (0,32 mmol) 4-nitroaniliinia ja liuotettiin dikloorimetaaniin. Punnittiin reaktiokolviin 0,1009 g (0,33 mmol) 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolia ruiskulla ja lisättiin 2 ml dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasien liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saatu tuote oli hyvin kosteaa, joten se käytettiin suoraan kiteytyksiin. Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 20).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.06 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.62 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 4.37 ppm [s, NH_2], 4.09 ppm [t, 2H, CH_3 , $J= 1,5$ Hz]. ^{19}F NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ -54.79 ppm [d], -88.51 ppm [m].

13.5.2 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-aminobentsonitriili

Punnittiin dekanterilasiin 0,0341 g (0,29 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Punnittiin reaktiokolviin 0,0774 g (0,25 mmol) 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolia ruiskulla ja lisättiin 2 ml dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasien liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä

sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saatu tuote oli hyvin kosteaa, joten se käytettiin suoraan kiteytyksiin. Tuotteesta ei mitattu NMR-spektriä.

13.5.3 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-aminopyridiini

Punnittiin dekanterilasiin 0,0273 g (0,29 mmol) 4-aminopyridiiniä ja lisättiin 15 ml dikloorimetaania. Punnittiin reaktiokolviin 0,0860 g (0,28 mmol) 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolia ruiskulla ja lisättiin 2 ml dikloorimetaania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan siitä hetkestä jolloin kaikki pyridiini oli liennut. Lopuksi liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saatu tuote oli hyvin kosteaa, joten se käytettiin suoraan kiteytyksiin. Tuotteesta ei mitattu NMR-spektriä.

13.5.4 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-merkaptopyridiini

Punnittiin dekanterilasiin 0,0366 g (0,33 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja liuotettiin 15 ml:aan metanolia. Punnittiin reaktiokolviin 0,1011 g (0,33 mmol) 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolia ruiskulla ja lisättiin 5 ml metanolia. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun vaaleankeltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0932 g (68 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 21).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 10.16 ppm [m, 1H], 7.34 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 7.26 ppm [d, 2H, $J= 7,2$ Hz], 4.07 ppm [s, CH_3]. Lisäksi tuotealueella havaittiin pieni signaali 8.51 ppm [s].

13.5.5 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisoli ja 4-jodofenoli

Punnittiin dekanterilasiin 0,0409 g (0,19 mmol) 4-jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan dikloorimetaania. Huuhdottiin tuotepurkin pohjalta n. 0,0563 g (0,18 mmol) 2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodoanisolia dikloorimetaanilla reaktiokolviin. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen

tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saatu tuote oli hyvin kosteaa, joten se käytettiin suoraan kiteytyksiin. Tuotteesta ei mitattu NMR-spektriä.

13.6 Isonikotiinihapporeaktiot

13.6.1 Isonikotiinihappo ja 4-jodofenoli

Punnittiin dekantterilasiin 0,1286 g (0,58 mmol) 4-jodofenolia ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Punnittiin reaktiokolviin 0,0722 g (0,59 mmol) isonikotiinihappoa ja lisättiin 20 ml metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen 30 min ajan, minkä jälkeen liuosta aloitettiin lämmittämään öljyhauteella hapon heikon liukoisuuden vuoksi. Sekoitusta jatkettiin 50-asteisella öljyhauteella lämmittäen tunnin ajan, minkä jälkeen kolvin annettiin jäähtyä 30 min ajan. Jäähtyneen liuoksen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Tuote vaikutti tekävän kaksi erillistä värikerrosta kolvin seinälle. Koska tuote vaikutti yhä kostealta, annettiin sen kuivua lisää vetokaapissa tunnin ajan. Kuivan vaaleanvioletin tuotteen massaksi punnittiin 0,1584 g (79 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 21).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.76 ppm [t, 0,15H], 7.82 ppm [t, 0,15H], 7.51 ppm [m, 2H], 7.06 ppm [s, 1H], 6.64 ppm [m, 2H].

13.6.2 Isonikotiinihappo ja 4-jodoaniliini

Punnittiin dekantterilasiin 0,1281 g (0,58 mmol) 4-jodoaniliinia ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Punnittiin reaktiokolviin 0,0718 g (0,58 mmol) isonikotiinihappoa ja lisättiin 10 ml metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida 50-asteisella öljyhauteella lämmittäen 1,5 h ajan, minkä jälkeen kolvin annettiin jäähtyä 30 min ajan. Liuotin haihdutettiin vakuumilla. Tuote vaikutti tekävän kaksi erillistä värikerrosta kolvin seinälle. Saadun vaaleanvioletin tuotteen massaksi punnittiin 0,1614 g (81 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 22).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.76 ppm [d, 0,2H, $J= 6,0$ Hz], 7.82 ppm [m, 0,2H], 7.35 ppm [d, 2H, $J= 9,0$ Hz], 6.47 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 4.43 ppm [s, 2H].

13.6.3 Isonikotiinihappo ja 4-jodobentsoehappo

Punnittiin dekantterilasiin 0,1341 g (0,54 mmol) 4-jodobentsoehappoa ja lisättiin hieman metanolia. Punnittiin reaktiokolviin 0,0680 g (0,55 mmol) isonikotiinihappoa ja lisättiin hieman metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida 55-asteisella öljyhauteella lämmittäen tunnin ajan siitä hetkestä kun molemmat hapot olivat lienneet. Reaktion päätyttyä kolvin annettiin jäähtyä, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen, pulverimaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1654 g (82 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 22).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.76 ppm [d, 0,8H, $J= 6,0$ Hz], 7.89-7.81 ppm [m, 4,5H], 7.73 ppm [m, 4H].

13.6.4 Isonikotiinihappo ja 4-aminobentsonitriili

Punnittiin dekantterilasiin 0,0689 g (0,58 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Punnittiin reaktiokolviin 0,0731 g (0,59 mmol) isonikotiinihappoa ja lisättiin 10 ml metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida öljyhauteella lämmittäen tunnin ajan siitä hetkestä kun happo oli liuennut. Reaktion päätyttyä kolvin annettiin jäähtyä 30 min ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1177 g (84 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 23).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.75 ppm [d, 0,1H, $J= 6,0$ Hz], 7.82 ppm [d, 0,1H, $J= 6,0$ Hz], 7.39 ppm [m, 2H], 6.67 ppm [m, 2H], 4.85 ppm [s, NH_2].

13.7 Jodobentsoehapporeaktiot

13.7.1 4-jodobentsoehappo ja 4-aminopyridiini (Yhdiste 87)

Punnittiin reaktiokolviin 0,1453 g (0,59 mmol) 4-jodobentsoehappoa ja lisättiin 10 ml metanolia. Punnittiin dekantterilasiin 0,0546 g (0,58 mmol) 4-aminopyridiiniä ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida 40-asteisella öljyhauteella lämmittäen tunnin ajan.

Reaktion päätyttyä kolvin annettiin jäähtyä, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Tuote jäi pääosin värittömäksi öljyksi, joten sitä pestiin eetterillä ja kuivattiin nopeasti vakuumilla. Kiinteytyneen ja hieman tahmaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1526 g (77 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 23).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan liuottamalla pieni määrä tuotetta asetonitriiliin pienessä koeputkessa ja haihduttamalla saatu liuos kuiviin.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.11 ppm [d, 2H, $J= 6,9$ Hz], 7.82 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 7.75 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.63 ppm [m, 2H], 5.29 ppm [d, 2H, $J= 2,4$ Hz], 3.95 ppm [s, 6H].

13.7.2 4-jodobentsoehappo ja 4-merkaptopyridiini (Yhdiste 88)

Punnittiin reaktiokolviin 0,1379 g (0,56 mmol) 4-jodobentsoehappoa ja lisättiin 10 ml metanolia. Punnittiin dekantterilasiin 0,0624 g (0,56 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja liuotettiin 10 ml:aan metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida 30-asteisella öljyhauteella lämmittäen tunnin ajan, minkä jälkeen kolvin annettiin jäähtyä. Liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1567 g (78 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 24).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan liuottamalla pieni määrä tuotetta asetoniin pienessä koeputkessa ja haihduttamalla saatu liuos kuiviin.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 10.23 ppm [s, 0,75H], 7.88 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 7.73 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 7.35-7.25 ppm [m, 4H]. Lisäksi tuotealueella havaittiin pienet signaalit 8.53-8.46 ppm [m] ja 7.48 ppm [s].

13.7.3 4-jodobentsoehappo ja 4-merkaptopyridiini (1:2)

Metanoli reaktioluottimena: Punnittiin reaktiokolviin 0,1045 g (0,42 mmol) 4-jodobentsoehappoa ja lisättiin 5 ml metanolia. Punnittiin dekantterilasiin 0,0955 g (0,86

mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja lisättiin 10 ml metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida 50-asteisella öljyhauteella lämmittäen kahden tunnin ajan, minkä jälkeen kolvin annettiin jäähtyä. Liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1499 g (76 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 24).

Havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 10.10 ppm [m, 2H], 8.52 ppm [m, 1,5H], 7.88 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 7.73 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 7.35-7.25 ppm [m, 10H].

Asetonitrili reaktioluottimena: Punnittiin reaktiokolviin 0,1052 g (0,42 mmol) 4-jodobentsoehappoa ja lisättiin 10 ml asetonitriliä. Punnittiin dekantterilasiin 0,0946 g (0,85 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja lisättiin 5 ml asetonitriliä. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida 50-asteisella öljyhauteella lämmittäen kahden tunnin ajan, minkä jälkeen kolvin annettiin jäähtyä. Liuoksesta alkoi sen jäähtyessä kiteytyä tuotetta, joten sen annettiin olla hetki huoneenlämmössä ja lopulta jääkaapissa yön yli. Aamulla liuos dekantoitiin erilleen ja liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1006 g (50 % teoreettisesta saannosta). Kiteytyneen tuotteen annettiin kuivua vetokaapissa viikonlopun yli. Kiteisen osuuden massaksi punnittiin 0,0368 g (18 % teoreettisesta saannosta). Sekä jauhemaisesta että kiteytyneestä tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 25).

Jauhemaiselle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 10.17 ppm [m, 1H], 8.52 ppm [d, 0,4H, $J= 6,0$ Hz], 7.88 ppm [d, 0,4H, $J= 8,4$ Hz], 7.73 ppm [d, 0,4H, $J= 8,7$ Hz], 7.35-7.25 ppm [m, 4H].

Kiteiselle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.53-8.48 ppm [m, 2H], 7.88 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 7.73 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 7.48 ppm [s, 0,75H], 7.34-7.27 ppm [m, 2H].

13.7.4 4-jodobentsoehappo ja 4-aminobentsonitrili

Punnittiin reaktiokolviin 0,1355 g (0,55 mmol) 4-jodobentsoehappoa ja lisättiin 5 ml metanolia. Punnittiin dekantterilasiin 0,0652 g (0,55 mmol) 4-aminobentsonitriliä ja

liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida 35-asteisella öljyhauteella lämmittäen tunnin ajan kaiken hapon liukenemisestä lähtien. Kolvin annettiin jäähtyä minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1724 g (86 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 26).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 7.88 ppm [d, 1,5H, $J= 8,7$ Hz], 7.73 ppm [d, 1,5H, $J= 8,7$ Hz], 7.39 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.67 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 4.83 ppm [s, 2H].

13.8 Syanobentsoehapporeaktiot

13.8.1 4-syanobentsoehappo ja 4-aminopyridiini

Punnittiin reaktiokolviin 0,1219 g (0,83 mmol) 4-syanobentsoehappoa ja liuotettiin 5 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin dekanterilasiin 0,0785 g (0,83 mmol) 4-aminopyridiiniä ja liuotettiin 5 ml:aan tetrahydrofuraania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä 30 min ajan. Reaktiossa syntyi sakkaa jo minuutin sekoituksen jälkeen. Reaktion päätyttyä liuos dekantoitiin pois pipetillä ja sakka kuivattiin vakuumilla. Valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1435 g (71 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 26).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.12 ppm [d, 4H, $J= 7,8$ Hz], 7.76 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 6.69 ppm [d, 2H, $J= 6,0$ Hz], 5.58 ppm [s, 2H].

13.8.2 4-syanobentsoehappo ja isonikotiiniamidi (Yhdiste 89)

Punnittiin reaktiokolviin 0,1104 g (0,75 mmol) 4-syanobentsoehappoa ja liuotettiin 5 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin dekanterilasiin 0,0903 g (0,74 mmol) isonikotiiniamidia ja liuotettiin 10 ml:aan tetrahydrofuraania. Kaadettiin dekanterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,2141 g (107 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 27).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrittelyssä käytetyt kiteet saatiin aikaan liuottamalla pieni määrä tuotetta asetoniin ja antamalla liuoksen haihtua kuiviin pienessä koeputkessa.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.71 ppm [d, 2H, $J= 6,0$ Hz], 8.12 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 7.84 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 7.67 ppm [m, 2H], 6.89 ppm [s, 1H], 6.20 ppm [s, 1H]. Lisäksi tuotealueella havaittiin signaalit 5.45 ppm [s] ja 3.89-3.49 ppm [m].

13.8.3 4-syanobentsoehappo ja 4-pyridiinitioamidi

Punnittiin dekantterilasiin 0,1025 g (0,70 mmol) 4-syanobentsoehappoa ja liuotettiin 10 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin reaktiokolviin 0,0966 g (0,70 mmol) 4-pyridiinitioamidia ja lisättiin 5 ml tetrahydrofuraania. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1692 g (85 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 27).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.66 ppm [m, 2H], ~ 8.4 ppm [s, 1H], 8.12 ppm [d, 2H, $J= 8,1$ Hz], 7.84 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 7.68 ppm [d, 1,5H, $J= 6,0$ Hz], 7.45 ppm [d, 0,5H, $J= 6,3$ Hz]. Lisäksi tuotealueella havaittiin pienet signaalit 5.45-5.36 ppm [m] ja 3.89-3.62 ppm [m].

13.8.4 4-syanobentsoehappo ja 4-hydroksipyridiini (Yhdiste 90)

Punnittiin dekantterilasiin 0,1217 g (0,83 mmol) 4-syanobentsoehappoa ja liuotettiin 10 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin reaktiokolviin 0,0780 g (0,82 mmol) 4-hydroksipyridiiniä ja lisättiin 5 ml tetrahydrofuraania. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen 30 min ajan. Koska 4-hydroksipyridiini ei vaikuttanut liukenevan, lämmitettiin liuosta 50-asteisella öljyhauteella tunnin ajan. Annettiin liuoksen jäähtyä 30 min ajan, minkä jälkeen liuososa dekantoitiin toiseen kolviin. Reaktiokolviin jäänyt sakka kuivattiin ja liuososan liuotin haihdutettiin vakuumilla. Vaaleanpunertavan sakan massaksi punnittiin 0,0188 g (9 % teoreettisesta saannosta) ja liuososan valkean tuotteen

massaksi 0,1713 g (85 % teoreettisesta saannosta). Sekä sakasta että liuososan tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 28).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan liuottamalla pieni määrä liuososan tuotetta tetrahydrofuraaniin ja antamalla liuoksen haihtua kuiviin pienessä koeputkessa.

Sakalle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ ~8.1 ppm [d, 1,5H], 7.83 ppm [d, 1,5H, $J= 8,7$ Hz], 7.64 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz], 6.38 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz]. Lisäksi havaittiin pienemmät signaalit 7.28-6.94 ppm [m, 1H], 5.45 ppm [s, 0,33H] ja 3.65 ppm [m, 0,5H].

Liuoksesta kuivatulle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.13 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 7.83 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 7.64 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz], 6.40 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz]. Lisäksi tuotealueella havaittiin signaalit 7.28-6.97 ppm [m], 5.45 ppm [s] ja 3.28 ppm [s].

13.8.5 4-syanobentsoehappo ja 4-aminobentsonitriili

Punnittiin dekantterilasiin 0,1105 g (0,75 mmol) 4-syanobentsoehappoa ja liuotettiin 10 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin reaktiokolviin 0,0897 g (0,76 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan tetrahydrofuraania. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun kellanvalkean ja tahmaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1449 g (72 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 29).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ ~8.10 ppm [d, 2H], 7.84 ppm [d, 2H, $J= 8,4$ Hz], 7.39 ppm [d, 1,7H, $J= 8,7$ Hz], 6.67 ppm [d, 1,7H, $J= 8,7$ Hz]. Lisäksi tuotealueella havaittiin pienet signaalit 7.45 ppm [d, $J= 8,7$ Hz], 6.80 ppm [d, $J= 8,7$ Hz], 5.72-5.36 ppm [m] ja 3.85-3.65 ppm [m].

13.9 Ammoniakki-boraani-kompleksin reaktiot

13.9.1 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-aminobentsonitriili

Punnittiin dekanterilasiin 0,0598 g (0,51 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin hanskakaapissa 0,0157 g (0,51 mmol) ammoniakki-boraani-kompleksia yksikaulakolviin ja tuotiin kolvi ulos. Lisättiin 4-aminobentsonitriilin sisältänyt liuos ruiskulla kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkean tuotteen massaksi punnittiin 0,0601 g (80 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 29).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 7.42 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.64 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 4.12 ppm [s, 2H], 3.55-3.25 ppm [t, 2H]. Lisäksi havaittiin signaalit 3.75-3.70 ppm [m], 2.17 ppm [s], 1.85 ppm [t], 1.69 ppm [s], 1.54 ppm [s], 1.26 ppm [s] ja 0.88 ppm [s].

13.9.2 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-aminopyridiini

Punnittiin dekanterilasiin 0,0446 g (0,47 mmol) 4-aminopyridiiniä ja liuotettiin 7 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin hanskakaapissa 0,0147 g (0,48 mmol) ammoniakki-boraani-kompleksia yksikaulakolviin ja tuotiin kolvi ulos. Lisättiin 4-aminopyridiinin sisältänyt liuos ruiskulla kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen 1,5 h ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0465 g (78 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 30).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 8.22 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 6.52 ppm [m, 2H], 4.08 ppm [s, 2H], 3.61-3.30 ppm [t, 1,6H]. Lisäksi havaittiin signaalit 3.75-3.68 ppm [m], 2.17 ppm [s], 1.85-1.69 ppm [m], 1.26 ppm [s] ja 0.88 ppm [s].

13.9.3 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-aminofenoli

Punnittiin dekanterilasiin 0,0552 g (0,51 mmol) 4-aminofenolia ja liuotettiin 7 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin hanskakaapissa 0,0155 g (0,50 mmol) ammoniakki-

boraani-kompleksia yksikaulakolviin ja tuotiin kolvi ulos. Lisättiin 4-aminofenolin sisältänyt liuos ruiskulla kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun vaaleanpunaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0650 g (92 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liitteet 30 ja 31).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CDCl_3 , 30 °C): δ 6.69-6.58 ppm [m, 4H], 4.26 ppm [s, 1,5H], 3.52-3.22 ppm [t, 9H]. Lisäksi havaittiin signaalit 3.75-3.71 ppm [m], 2.17 ppm [s], 1.85 ppm [t], 1.69 ppm [s], 1.53 ppm [m], 1.26 ppm [m] ja 0.88 ppm [s].

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 6.58-6.49 ppm [m, 4H], 6.11 ppm [s, 1H], 3.69-3.38 ppm [m, 5,5H]. Lisäksi havaittiin signaalit 2.12 ppm [s], 1.81 ppm [s], 1.53 ppm [s], 1.18 ppm [s] ja 0.86 ppm [s].

13.9.4 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-merkaptopyridiini

Punnittiin dekantterilasiin 0,0560 g (0,50 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja lisättiin 10 ml tetrahydrofuraania. Punnittiin hanskakaapissa 0,0155 g (0,50 mmol) ammoniakki-boraani-kompleksia yksikaulakolviin ja tuotiin kolvi ulos. Koska pyridiini ei vaikuttanut liukenevan, lisättiin kolviin ruiskulla 1,5 ml tetrahydrofuraania ja kaadettiin kolvin sisältö dekantterilasiin. Annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen 1,5 h ajan minkä jälkeen liuos siirrettiin takaisin kolviin ja liuotin poistettiin vakuumilla. Koska tuote jäi kosteaksi, pestiin sitä dietyylieetterillä ja pentaanilla haihduttaen pesuliuokset nopeasti vakuumilla. Tuote ei kuitenkaan muuttunut kiinteämmäksi joten tuotteen sisältänyt kolvi laitettiin pakastimeen parin tunnin ajaksi. Tämän jälkeen kolvi nostettiin vetokaappiin, jossa sen annettiin olla kuivumassa yön yli. Tuote jäi edelleen kosteaksi, joten tehtiin siitä suoraan kiteytyksiä. Tuotteesta ei mitattu NMR-spektriä.

13.9.5 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja isonikotiinihappo

Punnittiin reaktiokolviin 0,0366 g (0,30 mmol) isonikotiinihappoa ja lisättiin 3 ml (0,30 mmol) ammoniakki-boraani-kompleksin suhteen 0,1 M tetrahydrofuraani-liuosta. Lisättiin kolviin 1 ml tetrahydrofuraania ja sekoitettiin saatua liuosta huoneenlämmössä vajaan tunnin ajan, minkä jälkeen sekoitusta jatkettiin 50-asteisella öljyhauteella

lämmittäen reilun tunnin ajan. Kaikki isonikotiinihappo ei liennut edes lämmitettäessä. Kolvin annettiin jäähtyä ja liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0208 g (46 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 31).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.75 ppm [d, 1H, $J= 6,0$ Hz], 7.82 ppm [d, 1H, $J= 6,0$ Hz], 3.70-3.38 ppm [t, 8,5H]. Lisäksi havaittiin signaalit 8.60 ppm [d, $J= 6,6$ Hz], 8.01 ppm [d, $J= 6,3$ Hz], 2.31 ppm [d], 1.52 ppm [s], 1.28 ppm [s], 1.18 ppm [s] ja 0.86 ppm [s].

13.9.6 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja isonikotiiniamidi (Yhdiste 91)

Punnittiin dekanterilasiin 0,0613 g (0,50 mmol) isonikotiiniamidia ja liuotettiin 6 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin hanskakaapissa 0,0154 g (0,50 mmol) ammoniakki-boraani-kompleksia yksikaulakolviin ja tuotiin kolvi ulos. Lisättiin isonikotiiniamidin sisältänyt liuos ruiskulla kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen 1,5 h ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0586 g (77 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 32).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan lisäämällä reaktioliuoksesta pieneen koeputkeen otetun näytteen pinnalle kerros pentaania.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.71 ppm [m, 2H], 7.66 ppm [m, 2H], 6.89 ppm [s, 1H], 6.20 ppm [s, 1H], 3.71-3.39 ppm [t, 3,5H]. Lisäksi havaittiin signaalit 2.65 ppm [s], 2.13 ppm [s], 1.81 ppm [s], 1.52 ppm [s], 1.18 ppm [s] ja 0.87 ppm [s].

13.9.7 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-hydroksipyridiini (Yhdiste 92)

Punnittiin dekanterilasiin 0,0523 g (0,55 mmol) 4-hydroksipyridiiniä ja lisättiin 10 ml tetrahydrofuraania. Punnittiin hanskakaapissa 0,0170 g (0,55 mmol) ammoniakki-boraani-kompleksia yksikaulakolviin ja tuotiin kolvi ulos. THF:ssä. Koska kaikki pyridiini ei vaikuttanut liukenevan, lisättiin kolviin ruiskulla 2 ml tetrahydrofuraania ja kaadettiin kolvin sisältö dekanterilasiin. Annettiin syntyneen liuoksen reagoida

huoneenlämmössä sekoittaen 30 min ajan minkä jälkeen dekanterilasia lämmitettiin sähkölevyllä liukoisuuden parantamiseksi. Lämmitystä jatkettiin n. tunnin ajan minkä jälkeen liuos siirrettiin takaisin kolviin ja liuotin poistettiin vakuuilla. Tahmaisen, valkean tuotteen massaksi punnittiin 0,0321 g (46 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 32).

Yksikideröntgenkristallografisessa määrityksessä käytetyt kiteet saatiin aikaan liuottamalla pieni määrä tuotetta metanoliin ja antamalla liuoksen haihtua kuiviin pienessä koeputkessa.

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 7.57 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz], 6.24 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz], 3.73-3.41 ppm [m, 7H]. Lisäksi havaittiin signaalit 8.13 ppm [d, $J= 6,9$ Hz], 6.89 ppm [d, $J= 7,2$ Hz], 1.81 ppm [s], 1.53 ppm [s], 1.18-1.09 ppm [s] ja 0.86 ppm [s].

13.9.8 Ammoniakki-boraani-kompleksi ja 4-syanopyridiini

Punnittiin dekanterilasiin 0,0509 g (0,49 mmol) 4-syanopyridiiniä ja liuotettiin 5 ml:aan tetrahydrofuraania. Punnittiin hanskakaapissa 0,0151 g (0,49 mmol) ammoniakki-boraani-kompleksia yksikaulakolviin ja tuotiin kolvi ulos. Lisättiin 4-syanopyridiinin sisältänyt liuos ruiskulla kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen kahden tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuuilla. Kellanvalkoisen ja tahmean tuotteen massaksi punnittiin 0,0414 g (63 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 33).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.79 ppm [d, 2H, $J= 5,7$ Hz], 7.64 ppm [m, 2H], 3.70-3.38 ppm [t, 9H]. Lisäksi havaittiin signaalit 2.64 ppm [s], 2.12 ppm [s], 1.80 ppm [s], 1.52 ppm [s], 1.18 ppm [s] ja 0.86 ppm [s].

13.10 Reaktiot (R)-(-)-1-amino-2-propanolin kanssa

13.10.1 R(-)-1-amino-2-propanoli ja 4-aminobentsonitriili

Punnittiin dekanterilasiin 0,0798 g (0,68 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja lisättiin tolueenia. Punnittiin reaktiokolviin 0,0508 g (0,68 mmol) R(-)-1-amino-2-propanolia ruiskulla ja lisättiin hieman tolueenia. Kaadettiin dekanterilasin sisältö kolviin ja

annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0695 g (53 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 33).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 7.39 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.67 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 4.85 ppm [s, 2H]. Lisäksi havaittiin pienet signaalit 3.56-3.51 ppm [m], 2.65-2.60 ppm [m] ja 2.41-2.34 ppm [m].

13.10.2 R(-)-1-amino-2-propanoli ja 4-aminopyridiini

Tolueeni reaktioluottimena: Punnittiin dekanterilasiin 0,0559 g (0,59 mmol) 4-aminopyridiiniä ja lisättiin tolueenia. Punnittiin reaktiokolviin 0,0451 g (0,60 mmol) R(-)-1-amino-2-propanolia ruiskulla ja lisättiin hieman tolueenia. Kaadettiin dekanterilasin sisältö kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen 20 min ajan, minkä jälkeen lisättiin lämmitystä 4-aminopyridiinin liukenemattomuuden takia. Sekoitusta jatkettiin 50-asteisella öljyhauteella lämmittäen tunnin ajan, minkä jälkeen liuos suodatettiin pumpulin läpi toiseen kolviin, josta liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0156 g (15 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta ja reaktiokolviin jääneistä kiteistä mitattiin NMR-spektrit (Liite 34).

Reaktiokolvin kiteistä havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.05 ppm [d, 2H, $J= 6,0$ Hz], 6.52 ppm [m, 2H], 4.75 ppm [s, 2H].

Liuosfaasista kuivatulle tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.05 ppm [d, 2H, $J= 5,7$ Hz], 6.52 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 4.76 ppm [s, 2H].

Heksaani reaktioluottimena: Punnittiin dekanterilasiin 0,1112 g (1,2 mmol) 4-aminopyridiiniä ja reaktiokolviin 0,0892 g (1,2 mmol) R(-)-1-amino-2-propanolia ruiskulla. Lisättiin kolviin 20 ml heksaania ja 4-aminopyridiini. Refluksoitettiin syntynyttä liuosta kahden tunnin ajan, minkä jälkeen liuos dekantoitiin toiseen kolviin. Reaktiokolvin pohjalle jääneet kiteet kuivattiin ja reaktioliuos haihdutettiin vakuumilla. Liuoskolviin pohjalle jäi kellertävä öljy. Sekä kiteistä että öljystä mitattiin NMR-spektri (Liite 35).

Tuoteöljylle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.05 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 6.52 ppm [m, 2H], 4.81 ppm [s, 2H], 3.57-3.51 ppm [m, 9H], 2.64-2.58 ppm [m, 9H], 2.41-2.34 ppm [m, 9H], 1.27 ppm [s, 8H], 1.04 ppm [d, 28H], 0.89 ppm [d, 5H].

Reaktiokolvin kiteille havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.05 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 6.52 ppm [m, 2H], 4.76 ppm [s, 2H].

13.10.3 R-(-)-1-amino-2-propanoli ja 4-hydroksipyridiini

Toluenei reaktioliuottimena: Punnittiin dekanterilasiin 0,0682 g (0,72 mmol) 4-hydroksipyridiiniä ja lisättiin tolueneia. Punnittiin reaktiokolviin 0,0538 g (0,72 mmol) R-(-)-1-amino-2-propanolia ruiskulla ja lisättiin hieman tolueneia. Kaadettiin dekanterilasin sisältö kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen hetken ajan, minkä jälkeen lisättiin lämmitystä 4-hydroksipyridiinin liukenemattomuuden takia. Sekoitusta jatkettiin 50-asteisella öljyhauteella lämmittäen kahden tunnin ajan, minkä jälkeen liuos dekantoitiin toiseen kolviin. Reaktiokolvin pohjalle jäänyt tahmea sakka kuivattiin vakuumilla. Sakan hankalan koostumuksen vuoksi se käytettiin suoraan kiteytyksiin. Sakasta mitattiin NMR-spektri (Liite 36).

Havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.55 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz], 7.53-7.18 ppm [d], 6.20 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz], 3.58-3.56 ppm [m], 2.83-2.62 ppm [m, 9,5H], 2.44-2.33 ppm [m, 1H], 1.05 ppm [d, 1,5H].

Tetrahydrofuraanilla pestystä sakasta havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.55 ppm [d, 2H, $J= 7,2$ Hz], 6.21 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz].

Asetoni reaktioliuottimena: Punnittiin reaktiokolviin 0,0619 g (0,82 mmol) R-(-)-1-amino-2-propanolia ruiskulla ja lisättiin 0,0782 g (0,82 mmol) 4-hydroksipyridiiniä. Lisättiin kolviin 15 ml asetonia ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen hetken ajan, minkä jälkeen lisättiin lämmitystä 4-hydroksipyridiinin liukenemattomuuden takia. Sekoitusta jatkettiin 50-asteisella öljyhauteella lämmittäen kahden tunnin ajan, minkä jälkeen liuos dekantoitiin dekanterilasiin. Reaktiokolvin pohjalle jäänyt sakka kuivattiin vakuumilla. Dekantoituun lämpimään liuokseen alkoi muodostua hyvin pian pieniä punertavia saostumia lähtöaineesta. Kaiken asetonin haihduttua kukkaset kuitenkin hävisivät ja

jäljellä oli vain pieni määrä keltaista öljymäistä nestettä. Sakasta ja öljystä mitattiin NMR-spektrit (Liite 37).

Reaktiokolvin sakalle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 9.46 ppm [s], 7.53 ppm [d, 2H, $J= 7,2$ Hz], 6.19 ppm [d, 2H, $J= 7,2$ Hz].

Dekantterilasin öljylle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.60 ppm [d, 2H, $J= 7,5$ Hz], 6.27 ppm [d, 2H, $J= 7,2$ Hz], 3.58-3.37 ppm [m, 7H], 2.64 ppm [d], 2.44-2.38 ppm [m], 1.05 ppm [d].

13.10.4 R-(-)-1-amino-2-propanoli ja isonikotiiniamidi

Punnittiin reaktiokolviin 0,1342 g (1,1 mmol) isonikotiiniamidia ja 0,0843 g (1,1 mmol) R-(-)-1-amino-2-propanolia. Lisättiin kolviin 15 ml heksaania ja refluksoitiin syntynyttä liuosta 1,5 h ajan, minkä jälkeen liuos dekantoitiin erilleen ja öljyhaude jäädytettiin. Lisättiin reaktiokolviin 0,0930 g (1,2 mmol) R-(-)-1-amino-2-propanolia liuotettuna 15 ml:aan dikloorimetaania. Refluksoitiin liuosta tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin poistettiin vakuumilla. Saatu tuote oli hyvin kosteaa joten sen annettiin kuivua vetokaapissa yön yli. Kun tuote jäi edelleen kosteaksi, siitä tehtiin suoraan kiteytyksiä. Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 38).

Havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.70 ppm [m, 2H], 7.67 ppm [m, 2H], 7.06 ppm [s, 1H], 6.40 ppm [s, 1H], 5.45 ppm [s, 5H], 3.58-3.52 ppm [m, 2H], 2.64-2.58 ppm [m, 2H], 2.42-2.35 ppm [m, 2H], 1.05 [d, 6H].

13.10.5 R-(-)-1-amino-2-propanoli ja 4-pyridiinitioamidi

Punnittiin reaktiokolviin 0,1311 g (0,95 mmol) 4-pyridiinitioamidia ja 0,0711 g (0,95 mmol) R-(-)-1-amino-2-propanolia. Lisättiin kolviin 15 ml dikloorimetaania ja refluksoitiin syntynyttä liuosta kahden tunnin ajan, minkä jälkeen liuos jätettiin jäähtymään vetokaappiin yön yli. Seuraavana aamuna liuotin haihdutettiin vakuumilla. Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 38). Spektrin perusteella tuote on useamman yhdisteen sekoitus.

13.11 Aminobentsonitriilireaktiot

13.11.1 4-aminobentsonitriili ja 4-aminopyridiini

Punnittiin reaktiokolviin 0,1113 g (0,94 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Punnittiin dekantterilasiin 0,0891 g (0,95 mmol) 4-aminopyridiiniä ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun vaalean tuotteen massaksi punnittiin 0,1787 g (89 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 39).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 8.06 ppm [d, 2H, $J= 6,3$ Hz], 7.39 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.67 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.52 ppm [m, 2H], 4.85 ppm [s, NH_2], 4.74 ppm [s, NH_2].

13.11.2 4-aminobentsonitriili ja 4-merkaptopyridiini

Punnittiin dekantterilasiin 0,1036 g (0,88 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja liuotettiin 5 ml:aan metanolia. Punnittiin reaktiokolviin 0,0974 g (0,88 mmol) 4-merkaptopyridiiniä ja liuotettiin 10 ml:aan metanolia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun keltaisen tuotteen massaksi punnittiin 0,1708 g (85 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 39).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , 30 °C): δ 10.18 ppm [s, 1H], 7.40-7.25 ppm [m, 6H], 6.67 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 4.85 ppm [m, 2H]. Lisäksi tuotealueella havaittiin pienempi signaali 8.52 ppm [m].

13.11.3 4-aminobentsonitriili ja tert-butanoli

Punnittiin dekantterilasiin 0,1231 g (1,0 mmol) 4-aminobentsonitriiliä ja lisättiin 5 ml tolueenia. Punnittiin reaktiokolviin 0,0797 g (1,1 mmol) tert-butanolia pipetillä ja lisättiin 5 ml tolueenia. Kaadettiin dekantterilasin liuos kolviin ja annettiin syntyneen liuoksen reagoida huoneenlämmössä sekoittaen kahden tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin vakuumilla. Saadun valkoisen tuotteen massaksi punnittiin 0,0936 g (46 % teoreettisesta saannosta). Tuotteesta mitattiin NMR-spektri (Liite 40).

Tuotteelle havaitut signaalit: ^1H NMR (CD_3CN , $30\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.39 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 6.67 ppm [d, 2H, $J= 8,7$ Hz], 4.84 ppm [s, 2H].

14 Kirjallisuusuuttelo

1. G.I. Stegeman ja R.A. Stegeman, *Nonlinear optics : phenomena, materials, and devices*, Wiley, 2012.
2. J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices*, 1st edition, Academic Press, 2013.
3. P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters ja G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7(4), 118-119.
4. G.J. Ashwell, G. Jefferies, D.G. Hamilton, D.E. Lynch, M.P.S. Roberts, G.S. Bahra ja C.R. Brown, Strong second-harmonic generation from centrosymmetric dyes, *Nature*. **1995**, 375(6530), 385-388.
5. S.K. Yesodha, C.K. Sadashiva Pillai ja N. Tsutsumi, Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems, *Progress in Polymer Science*. **2004**, 29(1), 45-74.
6. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition, CRC Press, 2003.
7. R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd edition, Academic Press, 2008.
8. S.K. Kurtz ja T.T. Perry, A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39(8), 3798-3798.
9. I. Aramburu, J. Ortega, C.L. Folcia ja J. Etxebarria, Second harmonic generation by micropowders: a revision of the Kurtz-Perry method and its practical application, *Applied Physics B*. **2014**, 116(1), 211-233.
10. J. Jerphagnon ja S.K. Kurtz, Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41(4), 1667-1681.
11. T. Verbiest, K. Clays ja V. Rodriguez, *Second-order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction*, CRC Press, 2009.
12. T. Manaka ja M. Iwamoto, Optical second-harmonic generation measurement for probing organic device operation, *Light: Science & Applications*. **2015**, 5(3), e16040-e16040.
13. M.A. Pauley ja C.H. Wang, Hyper-Rayleigh scattering measurements of nonlinear optical chromophores at 1907 nm, *Chemical Physics Letters*. **1997**, 280(5), 544-550.
14. H.K. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, Courier Corporation, 1996.

15. G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad ja M. Dudley, *Springer Handbook of Crystal Growth*, Springer, 2010.
16. T.E. Gier, Hydrothermal process for growing a single crystal with an aqueous mineralizer, US4305778 A, 1981, .
17. W. Cai ja A. Katrusiak, Structure of the high-pressure phase IV of KH_2PO_4 (KDP), *Dalton Trans.* **2013**, 42(4), 863-866.
18. Z. Lin, Z. Wang, C. Chen ja M. Lee, Mechanism of linear and nonlinear optical effects of KDP and urea crystals, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118(5), 2349-2356.
19. G. Li, L. Xue, G. Su, Z. Li, X. Zhuang ja Y. He, Rapid growth of KDP crystal from aqueous solutions with additives and its optical studies, *Crystal Research and Technology.* **2005**, 40(9), 867-870.
20. B. Babu, J. Chandrasekaran, S. Balaprabhakaran ja P. Ilayabarathi, Optical, structural and electrical properties of pure and urea doped KDP crystals, *Materials Science-Poland.* **2013**, 31(1), 151-157.
21. J. Halbout, S. Blit, W. Donaldson ja C. Tang, Efficient phase-matched second-harmonic generation and sum-frequency mixing in urea, *IEEE J. Quant. Electron.* **1979**, 15(10), 1176-1180.
22. S.J. Luo, J.T. Yang, W.F. Du ja A. Laref, Mechanism of Linear and Nonlinear Optical Properties of the Urea Crystal Family, *The Journal of Physical Chemistry A.* **2011**, 115(20), 5192-5200.
23. C. Chen, B. Wu, A. Jiang ja G. You, A NEW-TYPE ULTRAVIOLET SHG CRYSTAL - $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, *Science in China Series B-Chemistry, Biological, Agricultural, Medical & Earth Sciences.* **1985**, 28(3), 235-243.
24. C. Chen, T. Sasaki, R. Li, Y. Wu, Z. Lin, Y. Mori, Z. Hu, J. Wang, G. Aka, M. Yoshimura ja Y. Kaneda, *Nonlinear Optical Borate Crystals: Principals and Applications*, Wiley, 2012.
25. F.C. Zumsteg, J.D. Bierlein ja T.E. Gier, $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$: A new nonlinear optical material, *J. Appl. Phys.* **1976**, 47(11), 4980-4985.
26. C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li ja S. Lin, New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 , *Journal of the Optical Society of America B.* **1989**, 6(4), 616-621.
27. G.C. Catella ja D. Burlage, Crystal Growth and Optical Properties of AgGaS_2 and AgGaSe_2 , *MRS Bulletin.* **1998**, 23(7), 28-26.
28. G. Li, X. Liping, G. Su, X. Zhuang, Z. Li ja Y. He, Study on the growth and characterization of KDP-type crystals, *Journal of Crystal Growth.* **2005**, 274(3-4), 555-562.
29. B. Ferrand, I. Chartier, C. Coatantiec, M. Couchaud, G. Rolland, C. Wyon, J.J. Aubert ja D. Doizi, GROWTH OF $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ SINGLE GRYSTALS AND SHG EFFICIENCY MEASUREMENTS, *Journal de Physique IV Colloque.* **1991**, 01(C7), 753-756.
30. J.D. Bierlein ja H. Vanherzeele, Potassium titanyl phosphate: properties and new applications, *Journal of the Optical Society of America B.* **1989**, 6(4), 622-622.

31. S. Dhanuskodi ja K. Vasantha, Structural, thermal and optical characterizations of a NLO material: L-alaninium oxalate, *Crystal Research and Technology*. **2004**, 39(3), 259-265.
32. A. Kandasamy, R. Siddeswaran, P. Murugakoothan, P. Suresh Kumar ja R. Mohan, Synthesis, Growth, and Characterization of l-Proline Cadmium Chloride Monohydrate (l-PCCM) Crystals: A New Nonlinear Optical Material, *Crystal Growth & Design*. **2006**, 7(2), 183-186.
33. W. Tam, B. Guerin, J.C. Calabrese ja S.H. Stevenson, 3-Methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene (MMONS): Crystal structure of a highly efficient material for second-harmonic generation, *Chemical Physics Letters*. **1989**, 154(2), 93-96.
34. P. Munshi, B.W. Skelton, J.J. McKinnon ja M.A. Spackman, Polymorphism in 3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene (MMONS), a highly active NLO material, *CrystEngComm*. **2008**, 10(2), 197-206.
35. Kuva piirretty CSD-tietokannasta otetun datan avulla. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot ja S.C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. **2016**, 72(2), 171-179.
36. F. Pan, M.S. Wong, C. Bosshard ja P. Günter, Crystal growth and characterization of the organic salt 4-N, N-dimethylamino-4'-N-methyl-stilbazolium tosylate (dast), *Adv Mater*. **1996**, 8(7), 592-595.
37. S.R. Marder, J.W. Perry ja C.P. Yakymyshyn, Organic Salts with Large Second-Order Optical Nonlinearities, *Chemistry of Materials*. **1994**, 6(8), 1137-1147.
38. K. Ambujam, S. Selvakumar, D. Prem Anand, G. Mohamed ja P. Sagayaraj, Crystal growth, optical, mechanical and electrical properties of organic NLO material β -glycine, *Crystal Research and Technology*. **2006**, 41(7), 671-677.
39. A. Ruby ja S.A.C. Raj, Growth, spectral, optical and thermal characterization of NLO organic crystal-Glycine Thiourea, *International Journal of ChemTech Research*. **2013**, 5(1), 482-490.
40. H.S. Nagaraja, V. Upadhyaya, P. Mohan Rao, P. Sreeramana Aithal ja A.P. Bhat, Organic nonlinear optical crystals of benzoyl glycine, *J. Cryst. Growth*. **1998**, 193(4), 674-678.
41. C. Razzetti, M. Ardoino, L. Zanotti, M. Zha ja C. Paorici, Solution growth and characterisation of l-alanine single crystals, *Crystal Research and Technology*. **2002**, 37(5), 456-465.
42. J.J. Rodrigues, L. Misoguti, F.D. Nunes, C.R. Mendonça ja S.C. Zilio, Optical properties of L-threonine crystals, *Optical Materials*. **2003**, 22(3), 235-240.
43. S. Natarajan, S.A. Martin Britto ja E. Ramachandran, Growth, Thermal, Spectroscopic, and Optical Studies of l-Alaninium Maleate, a New Organic Nonlinear Optical Material, *Crystal Growth & Design*. **2006**, 6(1), 137-140.
44. R.M. Kumar, D. Rajan Babu, D. Jayaraman, R. Jayavel ja K. Kitamura, Studies on the growth aspects of semi-organic l-alanine acetate: a promising NLO crystal, *J. Cryst. Growth*. **2005**, 275(1), e1935-e1939.

45. P. Srinivasan, T. Kanagasekaran, R. Gopalakrishnan, G. Bhagavannarayana ja P. Ramasamy, Studies on the Growth and Characterization of l-Asparaginium Picrate (LASP) - A Novel Nonlinear Optical Crystal, *Crystal Growth & Design*. **2006**, 6(7), 1663-1670.
46. T.U. Devi, N. Lawrence, R. Ramesh Babu ja K. Ramamurthi, Growth and characterization of l-prolinium picrate single crystal: A promising NLO crystal, *J. Cryst. Growth*. **2008**, 310(1), 116-123.
47. K. Kirubavathi, K. Selvaraju, N. Vijayan ja S. Kumararaman, Synthesis growth and characterization of l-Valinium Picrate a new nonlinear optical crystal, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2008**, 71(1), 288-291.
48. P. Srinivasan, T. Kanagasekaran ja R. Gopalakrishnan, A Highly Efficient Organic Nonlinear Optical Donor-Acceptor Single Crystal: l-Valinium Picrate, *Crystal Growth & Design*. **2008**, 8(7), 2340-2345.
49. M. Shakir, S.K. Kushwaha, K.K. Maurya, M. Arora ja G. Bhagavannarayana, Growth and characterization of glycine picrate - Remarkable second-harmonic generation in centrosymmetric crystal, *J. Cryst. Growth*. **2009**, 311(15), 3871-3875.
50. M. Shakir, S.K. Kushwaha, K.K. Maurya, M. Arora ja G. Bhagavannarayana, Erratum to "Growth and characterization of glycine picrate - Remarkable secondharmonic generation in centrosymmetric crystal" by Mohd. Shakir, S.K. Kushwaha, K.K. Maurya, Manju Arora, G. Bhagavannarayana [J. Crystal Growth 311 (2009) 3871-3875], *Journal of Crystal Growth*. **2010**, 312(9), 1663.
51. S. Aruna, G. Bhagavannarayana ja P. Sagayaraj, Investigation on the physicochemical properties of nonlinear optical (NLO) single crystal: l-histidinium dinitrate, *J. Cryst. Growth*. **2007**, 304(1), 184-190.
52. B.D. Martin ja S. Natarajan, Growth and characterization of two new NLO materials from the amino acid family: l-Histidine nitrate and l-Cysteine tartrate monohydrate, *Opt. Commun.* **2008**, 281(3), 457-462.
53. Britto Dhas, S. A. Martin ja S. Natarajan, Growth and characterization of L-prolinium tartrate – A new organic NLO material, *Crystal Research and Technology*. **2007**, 42(5), 471-476.
54. J. Indira, P.P. Karat ja B.K. Sarojini, Growth, characterization and nonlinear optical property of chalcone derivative, *J. Cryst. Growth*. **2002**, 242(1), 209-214.
55. V. Shettigar, P.S. Patil, S. Naveen, S.M. Dharmaprakash, M.A. Sridhar ja J. Shashidhara Prasad, Crystal growth and characterization of new nonlinear optical chalcone derivative: 1-(4-Methoxyphenyl)-3-(3, 4-dimethoxyphenyl)-2-propen-1-one, *J. Cryst. Growth*. **2006**, 295(1), 44-49.
56. V. Crasta, V. Ravindrachary, R.F. Bhajantri ja R. Gonsalves, Growth and characterization of an organic NLO crystal: 1-(4-methylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-propen-1-one, *J. Cryst. Growth*. **2004**, 267(1), 129-133.
57. P.S. Patil, S.M. Dharmaprakash, H. Fun ja M.S. Karthikeyan, Synthesis, growth, and characterization of 4-OCH₃-4'-nitrochalcone single crystal: A potential NLO material, *J. Cryst. Growth*. **2006**, 297(1), 111-116.

58. G. Zhang, T. Kinoshita, K. Sasaki, Y. Goto ja M. Nakayama, Crystal growth of 4-Br-4'-methoxychalcone and its characterization, *J. Cryst. Growth*. **1990**, 100(3), 411-416.
59. B.K. Sarojini, B. Narayana, B.V. Ashalatha, J. Indira ja K.G. Lobo, Synthesis, crystal growth and studies on non-linear optical property of new chalcones, *J. Cryst. Growth*. **2006**, 295(1), 54-59.
60. S. Shettigar, K. Chandrasekharan, G. Umesh, B.K. Sarojini ja B. Narayana, Studies on nonlinear optical parameters of bis-chalcone derivatives doped polymer, *Polymer*. **2006**, 47(10), 3565-3567.
61. H.J. Ravindra, A.J. Kiran, S.M. Dharmaprakash, N. Satheesh Rai, K. Chandrasekharan, B. Kalluraya ja F. Rotermond, Growth and characterization of an efficient nonlinear optical D- π -A- π -D type chalcone single crystal, *J. Cryst. Growth*. **2008**, 310(18), 4169-4176.
62. T. Uchida, K. Kozawa, T. Sakai, M. Aoki, H. Yoguchi, A. Abdureyim ja Y. Watanabe, Novel Organic SHG Materials, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **1998**, 315(1), 135-140.
63. P.S. Patil, S.M. Dharmaprakash, K. Ramakrishna, H. Fun, S.K. Sai ja D. Narayana Rao, Second harmonic generation and crystal growth of new chalcone derivatives, *J. Cryst. Growth*. **2007**, 303(2), 520-524.
64. Y. Goto, A. Hayashi, Y. Kimura ja M. Nakayama, Second harmonic generation and crystal growth of substituted thienyl chalcone, *J. Cryst. Growth*. **1991**, 108(3-4), 688-698.
65. E.D. D'silva, G.K. Podagatlapalli, S.V. Rao, D.N. Rao ja S.M. Dharmaprakash, New, High Efficiency Nonlinear Optical Chalcone Co-Crystal and Structure-Property Relationship, *Crystal Growth & Design*. **2011**, 11(12), 5362-5369.
66. P.K. Dutta, P. Jain, P. Sen, R. Trivedi, P.K. Sen ja J. Dutta, Synthesis and characterization of a novel polyazomethine ether for NLO application, *European Polymer Journal*. **2003**, 39(5), 1007-1011.
67. T. Verbiest, D.M. Burland, M.C. Jurich ja V.Y. Lee, Exceptionally thermally stable polyimides for second-order nonlinear optical applications, *Science*. **1995**, 268(5217), 1604-1606.
68. N. Tsutsumi, O. Matsumoto, W. Sakai ja T. Kiyotsukuri, Nonlinear Optical Polymers. 2. Novel NLO Linear Polyurethane with Dipole Moments Aligned Transverse to the Main Backbone, *Macromolecules*. **1996**, 29(2), 592-597.
69. I. Ledoux, C. Lepers, A. Périgaud, J. Badan ja J. Zyss, Linear and nonlinear optical properties of N-4-nitrophenyl L-prolinol single crystals, *Opt. Commun*. **1990**, 80(2), 149-154.
70. S. George, A. Nangia, C. Lam, T.C.W. Mak ja J. Nicoud, Crystal engineering of urea α -network via I \cdots O $_2$ N synthon and design of SHG active crystal N-4-iodophenyl-N'-4'-nitrophenylurea, *Chem. Commun*. **2004**, 412(10), 1202-1203.
71. B.D. Martin, M. Suresh, G. Bhagavannarayana ja S. Natarajan, Growth and characterization of l-Tartaric acid, an NLO material, *J. Cryst. Growth*. **2007**, 309(1), 48-52.

72. F.Q. Meng, M.K. Lu, Z.H. Yang ja H. Zeng, Thermal and crystallographic properties of a new NLO material, urea-(d) tartaric acid single crystal, *Mater Lett.* **1998**, 33(5), 265-268.
73. P. Rameshkumar, R. Gunaseelan, S. Kumararaman, G. Baghavannarayana ja P. Sagayaraj, Unidirectional growth, linear and nonlinear optical, dielectric and mechanical properties of organic adduct of l-tartaric acid nicotinamide, *Physica B: Condensed Matter.* **2011**, 406(6), 1204-1210.
74. T. Prasanyaa, V. Jayaramakrishnan ja M. Haris, Synthesis, optical, thermal and second harmonic generation studies of pure, urea and thiourea doped organic l-tartaric acid–nicotinamide (LTN) crystals, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics.* **2014**, 125(2), 732-736.
75. G.A. Babu, S. Sreedhar, S. Venugopal Rao ja P. Ramasamy, Synthesis, growth, structural, thermal, linear and nonlinear optical properties of a new organic crystal: Dimethylammonium picrate, *J. Cryst. Growth.* **2010**, 312(12-13), 1957-1962.
76. A. Chandramohan, R. Bharathikannan, M.A. Kandhaswamy, J. Chandrasekaran, R. Renganathan ja V. Kandavelu, Synthesis, spectral, thermal and NLO properties of N,N - Dimethyl anilinium picrate, *Crystal Research and Technology.* **2008**, 43(2), 173-178.
77. A. Chandramohan, R. Bharathikannan, J. Chandrasekaran, P. Maadeswaran, R. Renganathan ja V. Kandavelu, Synthesis, crystal growth and characterization of a new organic NLO material: Caffeinium picrate (CAFP) – A charge transfer molecular complex salt, *J. Cryst. Growth.* **2008**, 310(24), 5409-5415.
78. A. Chandramohan, R. Bharathikannan, V. Kandavelu, J. Chandrasekaran ja M.A. Kandhaswamy, Synthesis, crystal growth, structural, thermal and optical properties of naphthalene picrate an organic NLO material, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* **2008**, 71(3), 755-759.
79. K. Naseema, V. Rao, K.V. Sujith ja B. Kalluraya, Crystal growth and characterization of an NLO organic crystal: N'-[(Z)-(4-methylphenyl)methylidene]-4-nitrobenzohydrazide, *Current Applied Physics.* **2010**, 10(4), 1236-1241.
80. M.O. Senge, M. Fazekas, E.G.A. Notaras, W.J. Blau, M. Zawadzka, O.B. Locos ja E.M. Ni Mhuircheartaigh, Nonlinear Optical Properties of Porphyrins, *Adv Mater.* **2007**, 19(19), 2737-2774.
81. G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López ja T. Torres, Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications, *Journal of Materials Chemistry.* **1998**, 8(8), 1671-1683.
82. C. Wang, T. Zhang ja W. Lin, Rational Synthesis of Noncentrosymmetric Metal–Organic Frameworks for Second-Order Nonlinear Optics, *Chem. Rev.* **2012**, 112(2), 1084-1104.
83. Y. Chen, J. Zhang, J. Cheng, Y. Kang, Z. Li ja Y. Yao, 1D chain structure, NLO and luminescence properties of [Zn₂(bpp)(pht)₂], *Inorganic Chemistry Communications.* **2004**, 7(10), 1139-1141.
84. R. Xiong, X. Xue, H. Zhao, X. You, B.F. Abrahams ja Z. Xue, Novel, Acentric Metal–Organic Coordination Polymers from Hydrothermal Reactions Involving In Situ Ligand Synthesis, *Angewandte Chemie International Edition.* **2002**, 41(20), 3800-3803.

85. Y. Tian, C. Duan, C. Zhao, X. You, T.C.W. Mak ja Z. Zhang, Synthesis, Crystal Structure, and Second-Order Optical Nonlinearity of Bis(2-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone)cadmium Halides (CdL_2X_2 ; X = Br, I), *Inorg.Chem.* **1997**, 36(6), 1247-1252.
86. L. Wang, M. Yang, G. Li, Z. Shi ja S. Feng, Highly Stable Chiral Cadmium 1,2,4-Benzenetricarboxylate: Synthesis, Structure, and NLO and Fluorescence Properties, *Inorg.Chem.* **2006**, 45(6), 2474-2478.
87. W. Lin, Z. Wang ja L. Ma, A Novel Octupolar Metal–Organic NLO Material Based on a Chiral 2D Coordination Network, *Journal of American Chemical Society.* **1999**, 121(48), 11249-11250.
88. S.P. Anthony ja T.P. Radhakrishnan, Coordination Polymers of Cu(I) with a Chiral Push–Pull Ligand: Hierarchical Network Structures and Second Harmonic Generation, *Crystal Growth & Design.* **2004**, 4(6), 1223-1227.
89. S.P. Anthony ja T.P. Radhakrishnan, Helical and network coordination polymers based on a novel C₂-symmetric ligand : SHG enhancement through specific metal coordination, *Chemical Communications.* **2004**, 5(9), 1058-1059.
90. Y. Wei, Y. Yu ja K. Wu, Highly Stable Diamondoid Network Coordination Polymer $[\text{Mn}(\text{NCP})_2]_n$ with Notable NLO, Magnetic, and Luminescence Properties, *Crystal Growth & Design.* **2007**, 7(11), 2262-2264.
91. X. Fan, S. Pan, X. Hou, G. Liu ja J. Wang, Semiorganic Nonlinear Optical Material: Preparation and Properties of $(\text{NH}_4)\cdot\text{Sr} [\text{L}-(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot \text{B}(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.* **2009**, 48(11), 4806-4810.
92. W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar ja B. Sahraoui, A Switchable NLO Organic-Inorganic Compound Based on Conformationally Chiral Disulfide Molecules and Bi(III)I₅ Iodobismuthate Networks, *Adv Mater.* **2008**, 20(5), 1013-1017.
93. Z. Lin, F. Jiang, L. Chen, D. Yuan ja M. Hong, New 3-D Chiral Framework of Indium with 1,3,5-Benzenetricarboxylate, *Inorg.Chem.* **2005**, 44(1), 73-76.
94. A.R. Dias, M.H. Garcia, J.C. Rodrigues, M.L.H. Green ja S.M. Kuebler, Synthesis and characterization of η^5 -monocyclopentadienyl (p-nitrobenzocyanide)ruthenium(II) salts: Second harmonic generation powder efficiencies, *Journal of Organometallic Chemistry.* **1994**, 475(1-2), 241-245.
95. Y. Xie, H. Zhao, X. Wang, Z. Qu, R. Xiong, X. Xue, Z. Xue ja X. You, 2D Chiral Uranyl(VI) Coordination Polymers with Second-Harmonic Generation Response and Ferroelectric Properties, *European Journal of Inorganic Chemistry.* **2003**, 2003(20), 3712-3715.
96. H. Chen, G. Guo, M. Wang, G. Xu, W. Zou, S. Guo, M. Wu ja J. Huang, Spontaneous chiral resolution, nonlinear optical and luminescence of eight-coordinate lanthanide(III) complexes, *Dalton Transactions.* **2009**, 399(46), 10166-10166.
97. K. Rajarajan, G.P. Joseph, S.M.R. Kumar, I.V. Potheher, A.J. Pragasam, K. Ambujam ja P. Sagayaraj, Growth and Optical Studies of a Novel Organometallic Complex NLO Crystal: Tetrathiourea Cadmium(II) Tetrathiocyanato Zinc(II), *Mater. Manuf. Process.* **2007**, 22(3), 370-374.

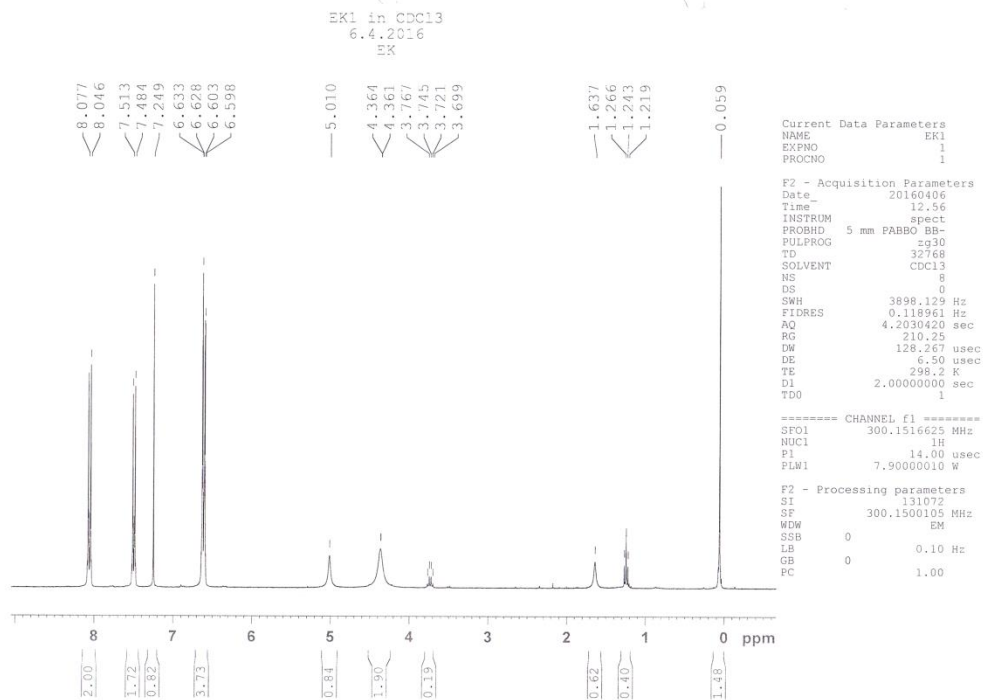
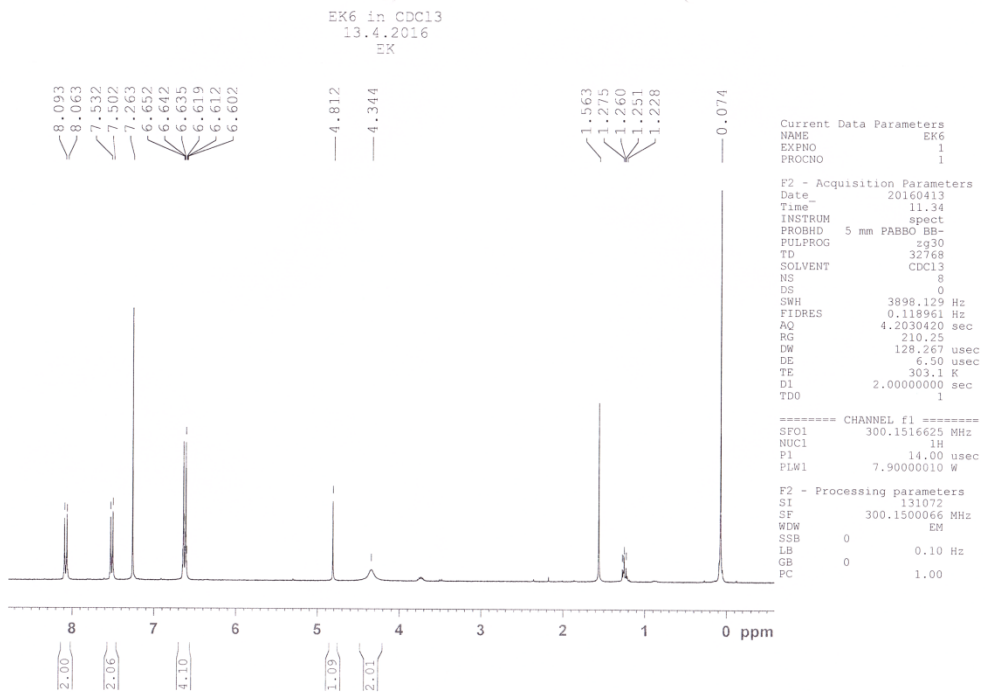
98. K. Rajarajan, S. Selvakumar, G.P. Joseph, I. Vedha Potheher, M. Gulam Mohamed ja P. Sagayaraj, Growth, dielectric and photoconducting studies of tetrathiourea mercury(II) tetrathiocyanato zinc(II) NLO single crystals, *J. Cryst. Growth*. **2006**, 286(2), 470-475.
99. P.M. Ushasree, R. Jayavel, C. Subramanian ja P. Ramasamy, Growth of zinc thiourea sulfate (ZTS) single crystals:: a potential semiorganic NLO material, *J. Cryst. Growth*. **1999**, 197(1), 216-220.
100. G. Bhagavannarayana ja S.K. Kushwaha, Enhancement of SHG efficiency by urea doping in ZTS single crystals and its correlation with crystalline perfection as revealed by Kurtz powder and high-resolution X-ray diffraction methods, *Journal of Applied Crystallography*. **2010**, 43(1), 154-162.
101. N.R. Dhumane, S.S. Hussaini, V.G. Dongre ja M.D. Shirsat, Influence of glycine on the nonlinear optical (NLO) properties of zinc (tris) thiourea sulfate (ZTS) single crystal, *Optical Materials*. **2008**, 31(2), 328-332.
102. S. Moitra ja T. Kar, Growth and characterization of nonlinear optical crystal zinc tris (thiourea) sulphate in presence of l-arginine, *Optical Materials*. **2007**, 30(3), 508-512.
103. T. Balakrishnan ja K. Ramamurthi, Growth and characterization of glycine lithium sulphate single crystal, *Crystal Research and Technology*. **2006**, 41(12), 1184-1188.
104. T. Balakrishnan ja K. Ramamurthi, Structural, thermal and optical properties of a semiorganic nonlinear optical single crystal: Glycine zinc sulphate, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2007**, 68(2), 360-363.
105. K. Jayalakshmi, M.A. Sridhar, J. Shashidhara Prasad, M. Narayan Bhat ja S.M. Dharamprakash, Synthesis, Growth, and Characterization of Sodium Coordinated Glycine-Nlo Material, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **2003**, 393(1), 95-103.
106. B.D. Martin ja S. Natarajan, Growth and characterization of a new organic NLO material: Glycine nitrate, *Opt. Commun*. **2007**, 278(2), 434-438.
107. K. Selvaraju, R. Valluvan, K. Kirubavathi ja S. Kumararaman, l-Cystine hydrochloride: A novel semi-organic nonlinear optical material for optical devices, *Opt. Commun*. **2007**, 269(1), 230-234.
108. M.D. Aggarwal, J. Stephens, A.K. Batra ja R.B. Lal, Bulk crystal growth and characterization of semiorganic nonlinear optical materials, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. **2003**, 5(3), 555-562.
109. V. Kannan, R. Bairava Ganesh ja P. Ramasamy, Growth of New Nonlinear Optical Crystals of Hydrochlorides of l-Histidine from Solution, *Crystal Growth & Design*. **2006**, 6(8), 1876-1880.
110. K.V. Rajendran, D. Jayaraman, R. Jayavel ja P. Ramasamy, Growth and characterization of nonlinear optical crystal: L-histidinium bromide, *J. Cryst. Growth*. **2003**, 255(3), 361-368.
111. J. Madhavan, S. Aruna, K. Prabha, J.P. Julius, G.P. Joseph, S. Selvakumar ja P. Sagayaraj, Growth and characterization of a novel NLO crystal l-histidine hydrofluoride dihydrate (LHHF), *J. Cryst. Growth*. **2006**, 293(2), 409-414.

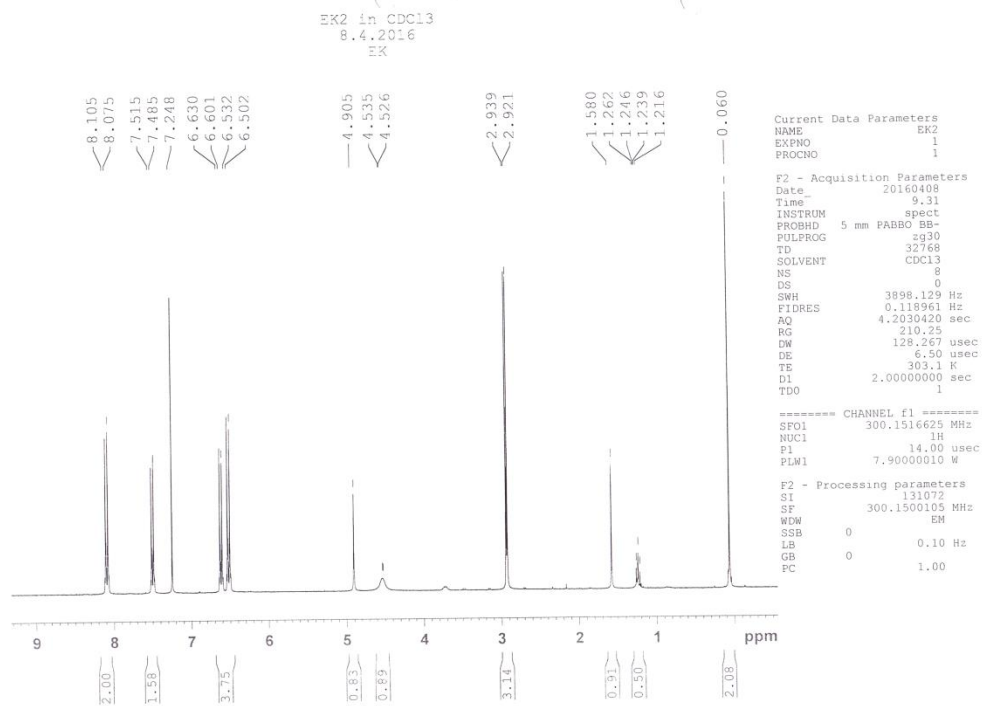
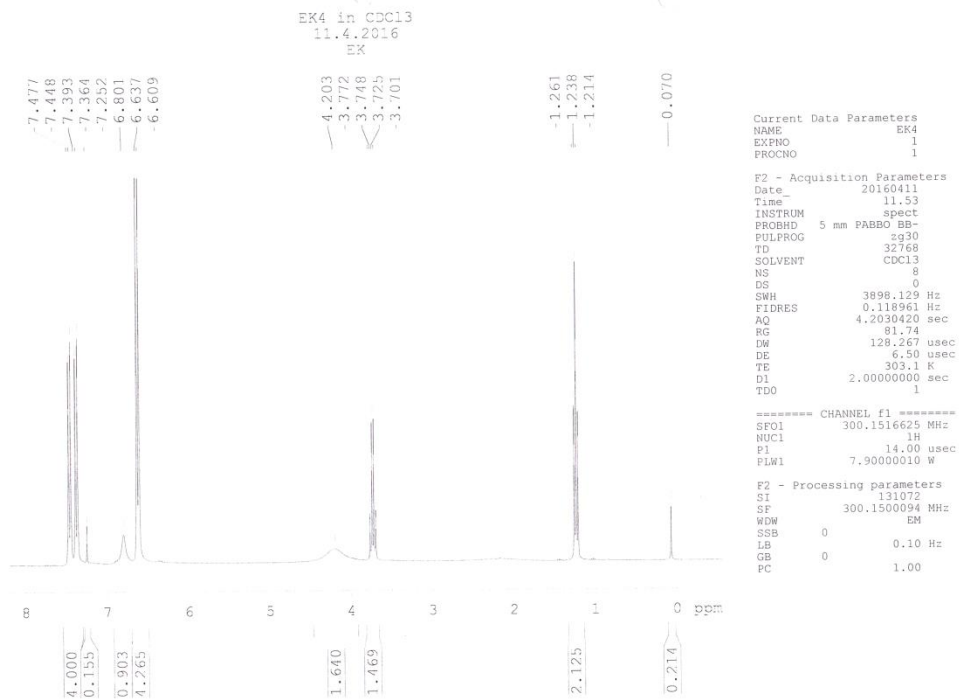
112. S. Aruna, M. Vimalan, P.C. Thomas, K. Thamizharasan, K. Ambujam, J. Madhavan ja P. Sagayaraj, Growth and characterization of semi organic nonlinear optical LHPCL crystals, *Crystal Research and Technology*. **2007**, 42(2), 180-185.
113. M. Fleck ja A.M. Petrosyan, Difficulties in the growth and characterization of non-linear optical materials: A case study of amino acids, *Journal of Crystal Growth*. **2010**, 312(15), 2284-2290.
114. Z. Otwinowski ja W. Minor, Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode, *Meth. Enzymol.* **1997**, 276 307-326.
115. Agilent, *CrysAlis PRO*, Yarnton, Oxfordshire, England, 2014.
116. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard ja H. Puschmann, *OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program, *Journal of Applied Crystallography*. **2009**, 42(2), 339-341.
117. G.M. Sheldrick, A short history of *SHELX*, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. **2008**, 64(1), 112-122.
118. I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson ja R. Taylor, New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. **2002**, 58(3), 389-397.
119. C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler ja J. van de Streek, *Mercury* : visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*. **2006**, 39(3), 453-457.
120. C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek ja P.A. Wood, *Mercury CSD 2.0* - new features for the visualization and investigation of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*. **2008**, 41(2), 466-470.
121. R. Taylor ja C.F. Macrae, Rules governing the crystal packing of mono- and dialcohols, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. **2001**, 57(6), 815-827.
122. S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Frišćić, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A.G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steed ja D.C. Waddell, Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(1), 413-447.
123. H. Do ja O. Daugulis, A Simple Base-Mediated Halogenation of Acidic sp² C-H Bonds under Noncryogenic Conditions, *Org. Lett.* **2009**, 11(2), 421-423.
124. H.D. Arman, T. Kaulgud ja E.R.T. Tiekink, 1,2,4,5-Tetrafluoro-3,6-diiodobenzene-4-(pyridin-4-ylsulfanyl)pyridine (1/1), *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. **2010**, 66(10), o2683-o2683.

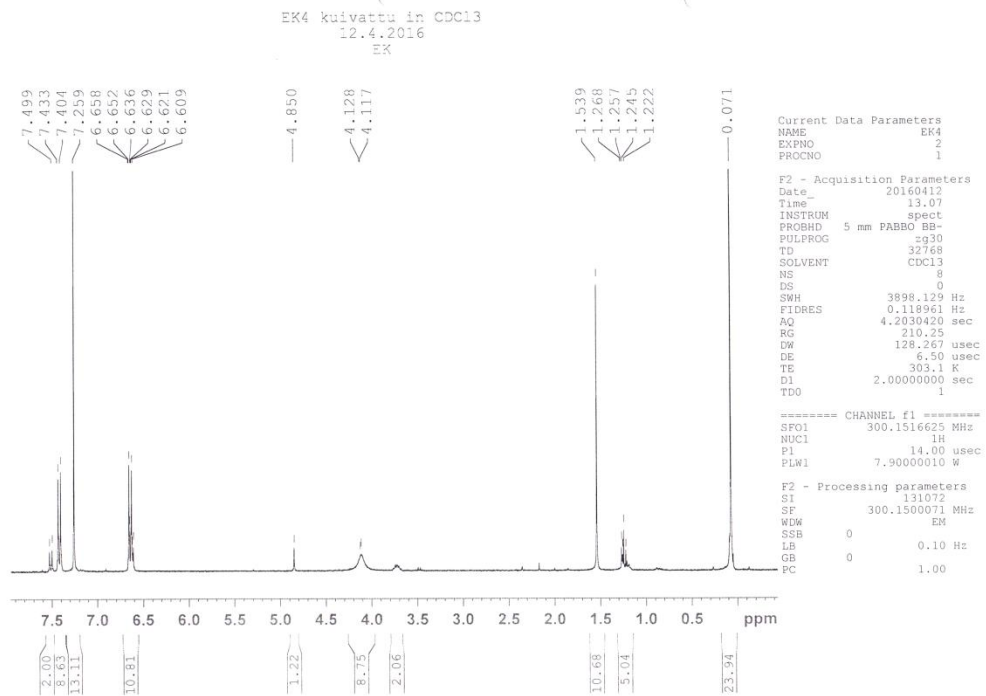
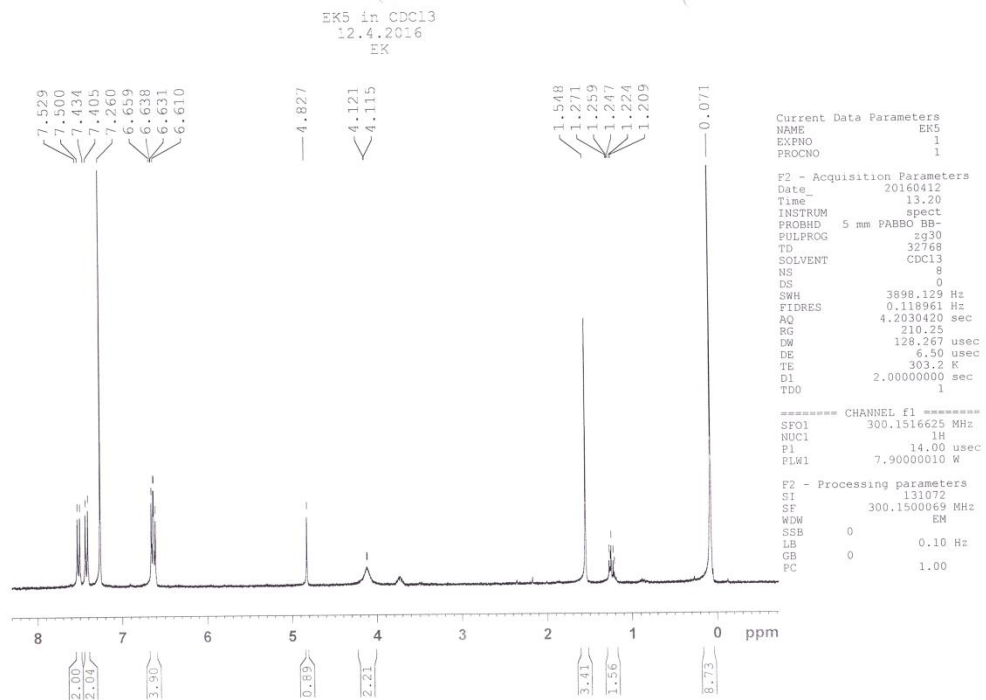
Liitteet

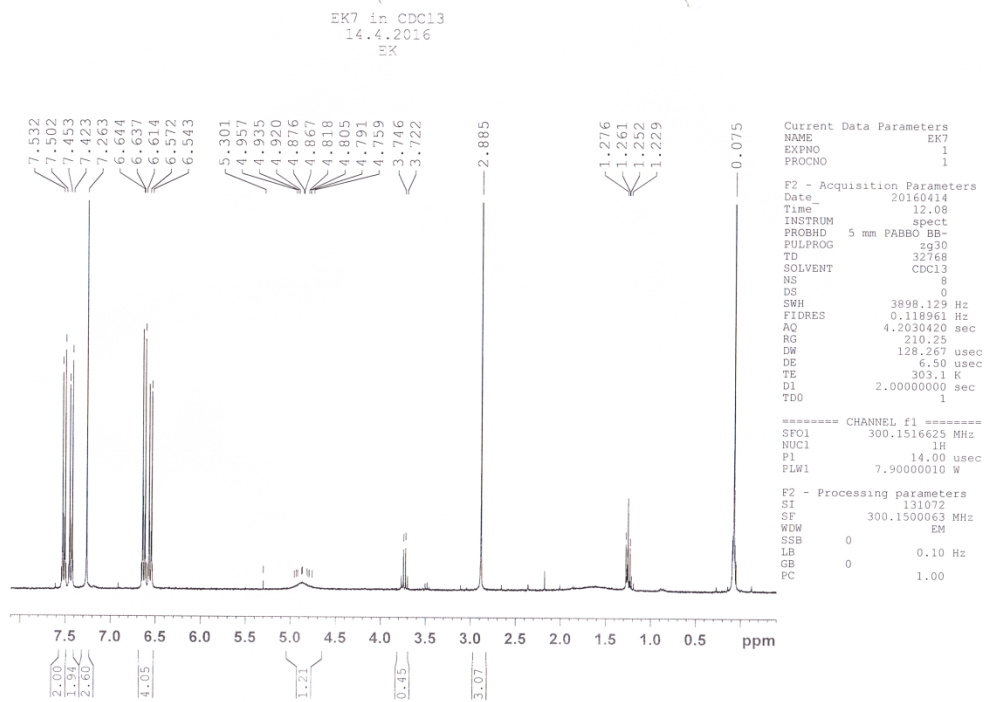
| | |
|----------|---|
| LIITE 1 | Reaktion 13.1.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 2 | Reaktioiden 13.1.2 ja 13.1.4.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 3 | Reaktion 13.1.4 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 4 | Reaktioiden 13.1.5 ja 13.1.6 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 5 | Reaktioiden 13.1.7 ja 13.1.8 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 6 | Reaktioiden 13.1.8 ja 13.2.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 7 | Reaktioiden 13.2.2 ja 13.2.3 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 8 | Reaktioiden 13.2.4 ja 13.2.5 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 9 | Reaktioiden 13.2.7 ja 13.3.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 10 | Reaktioiden 13.3.2 ja 13.3.3 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 11 | Reaktioiden 13.3.4 ja 13.3.5 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 12 | Reaktioiden 13.3.6 ja 13.4.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 13 | Reaktioiden 13.4.1 ja 13.4.2 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 14 | Reaktion 13.4.2 ^1H NMR-spektrejä |
| LIITE 15 | Reaktioiden 13.4.2 ja 13.4.3 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 16 | Reaktioiden 13.4.3 ja 13.4.4 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 17 | Reaktion 13.4.5 tuotteen ^1H NMR- ja ^{19}F NMR-spektrit |
| LIITE 18 | Reaktioiden 13.4.5 ja 13.4.6 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 19 | Reaktioiden 13.4.6 ja 13.4.7 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 20 | Reaktioiden 13.5.1 tuotteen ^1H NMR- ja ^{19}F NMR-spektrit |
| LIITE 21 | Reaktioiden 13.5.4 ja 13.6.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 22 | Reaktioiden 13.6.2 ja 13.6.3 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 23 | Reaktioiden 13.6.4 ja 13.7.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 24 | Reaktioiden 13.7.2 ja 13.7.3 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 25 | Reaktion 13.7.3 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 26 | Reaktioiden 13.7.4 ja 13.8.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |

| | |
|----------|--|
| LIITE 27 | Reaktioiden 13.8.2 ja 13.8.3 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 28 | Reaktion 13.8.4 ^1H NMR-spektrejä |
| LIITE 29 | Reaktioiden 13.8.5 ja 13.9.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 30 | Reaktioiden 13.9.2 ja 13.9.3 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 31 | Reaktioiden 13.9.3 ja 13.9.5 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 32 | Reaktioiden 13.9.6 ja 13.9.7 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 33 | Reaktioiden 13.9.8 ja 13.10.1 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 34 | Reaktion 13.10.2 ^1H NMR-spektrejä |
| LIITE 35 | Reaktion 13.10.2 ^1H NMR-spektrejä |
| LIITE 36 | Reaktion 13.10.3 ^1H NMR-spektrejä |
| LIITE 37 | Reaktion 13.10.3 ^1H NMR-spektrejä |
| LIITE 38 | Reaktioiden 13.10.4 ja 13.10.5 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 39 | Reaktioiden 13.11.1. ja 13.11.2 tuotteiden ^1H NMR-spektrit |
| LIITE 40 | Reaktion 13.11.3 tuotteen ^1H NMR-spektri |

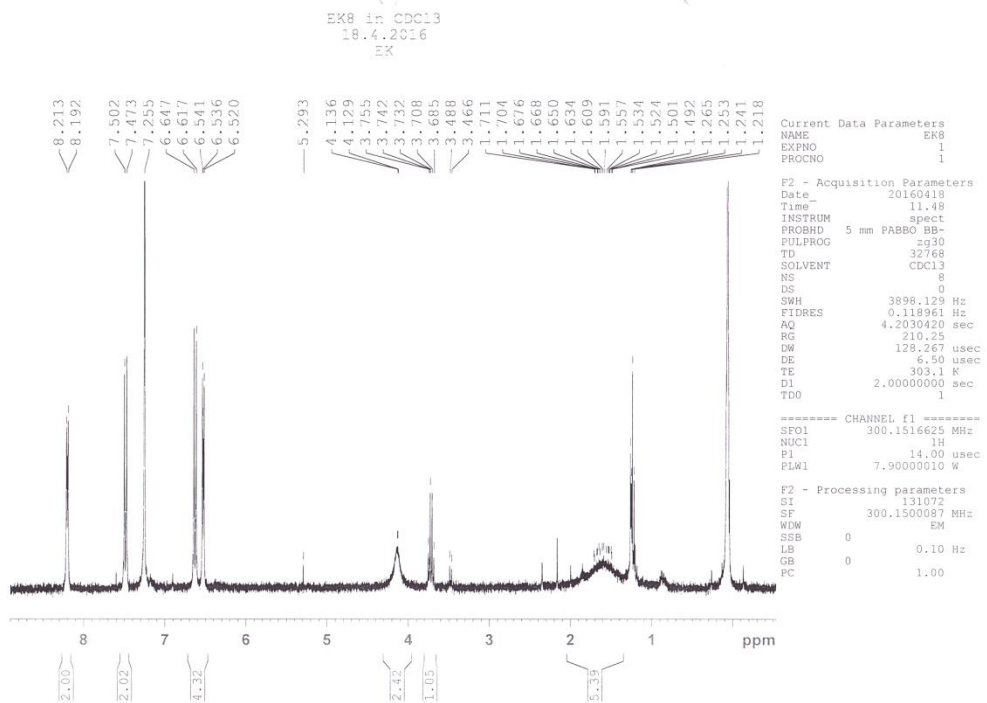
Etanolissa tehdyn reaktion 13.1.1 tuotteen ^1H NMR-spektriDikloorimetaanissa tehdyn reaktion 13.1.1 tuotteen ^1H NMR-spektri

Reaktion 13.1.2 tuotteen ¹H NMR-spektriEtanolissa tehdyn reaktion 13.1.4 koston tuotteen ¹H NMR-spektri

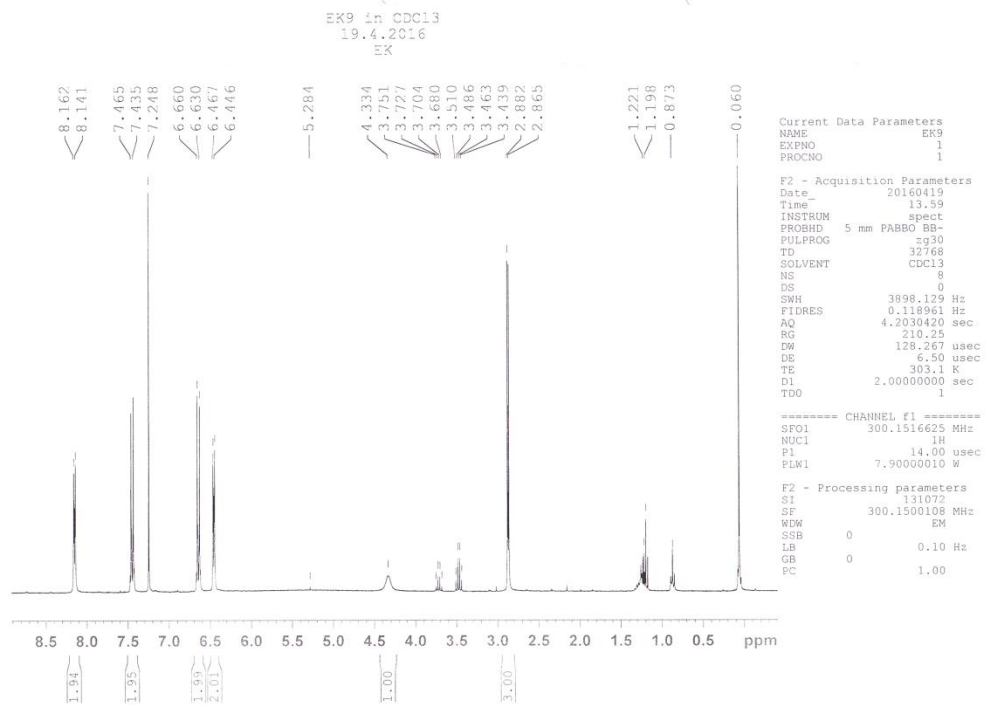
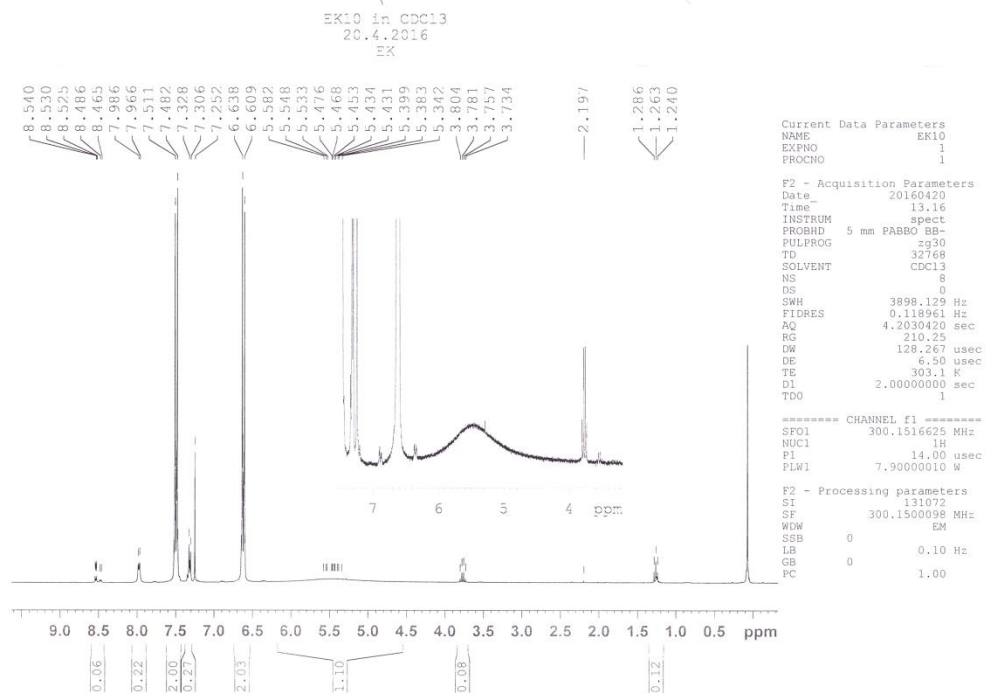
Etanolissa tehdyn reaktion 13.1.4 kuivan tuotteen ^1H NMR-spektriDikloorimetaanissa tehdyn reaktion 13.1.4 tuotteen ^1H NMR-spektri

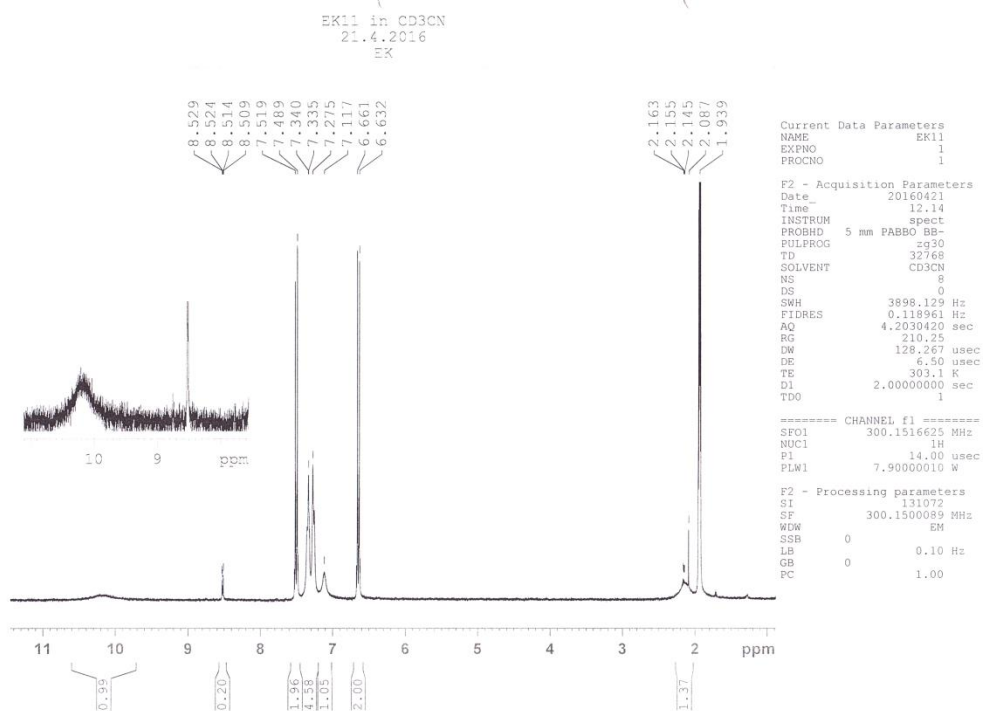
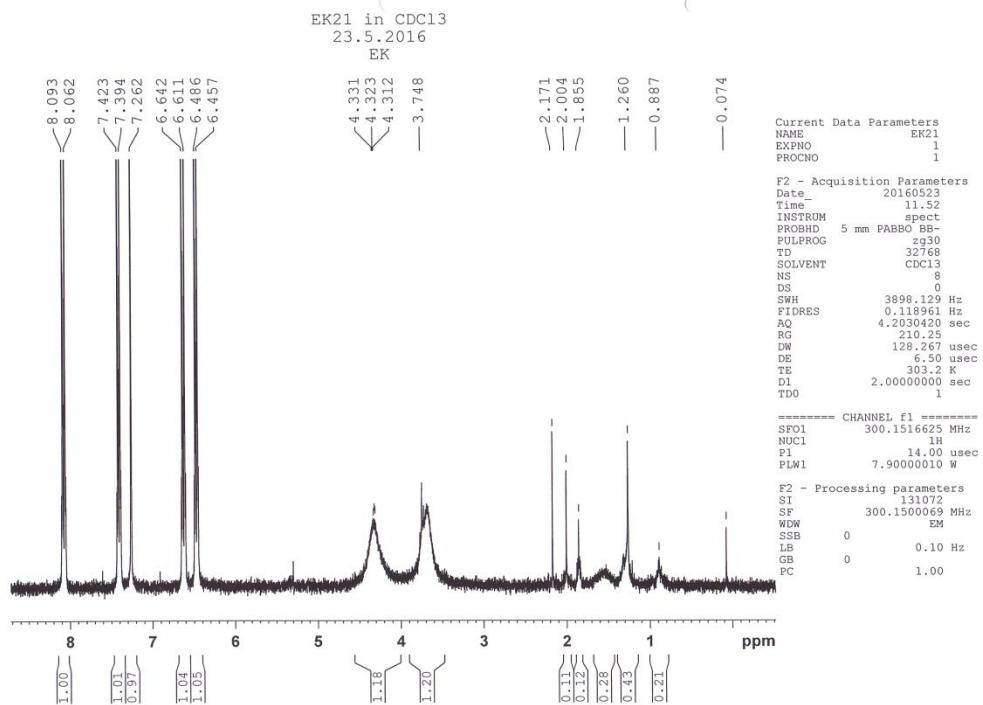


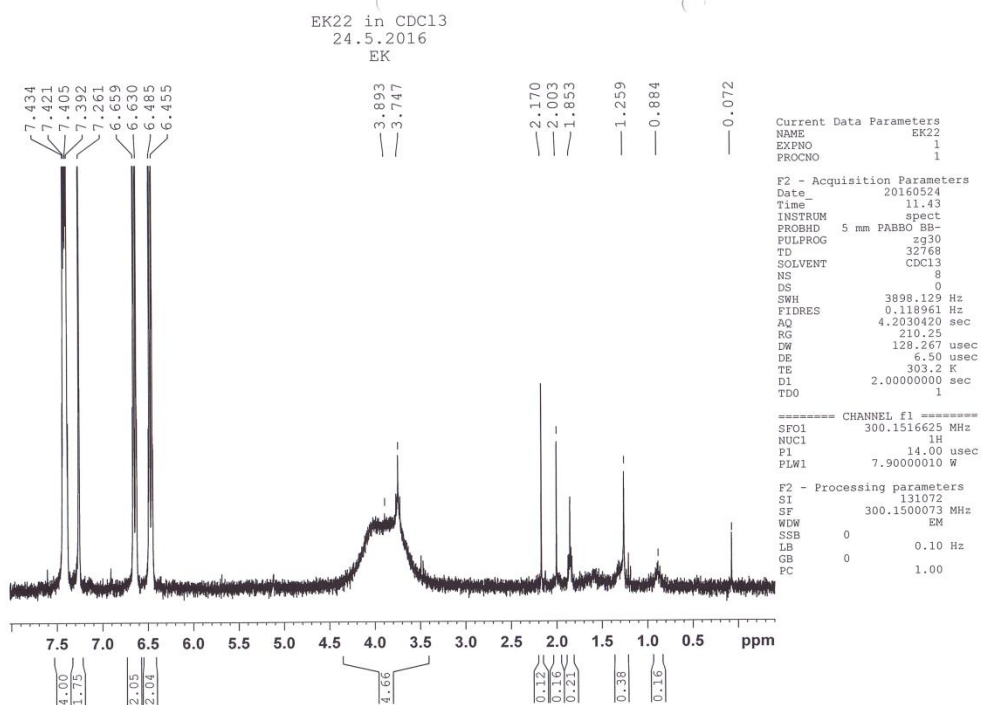
Reaktion 13.1.5 tuotteen ¹H NMR-spektri



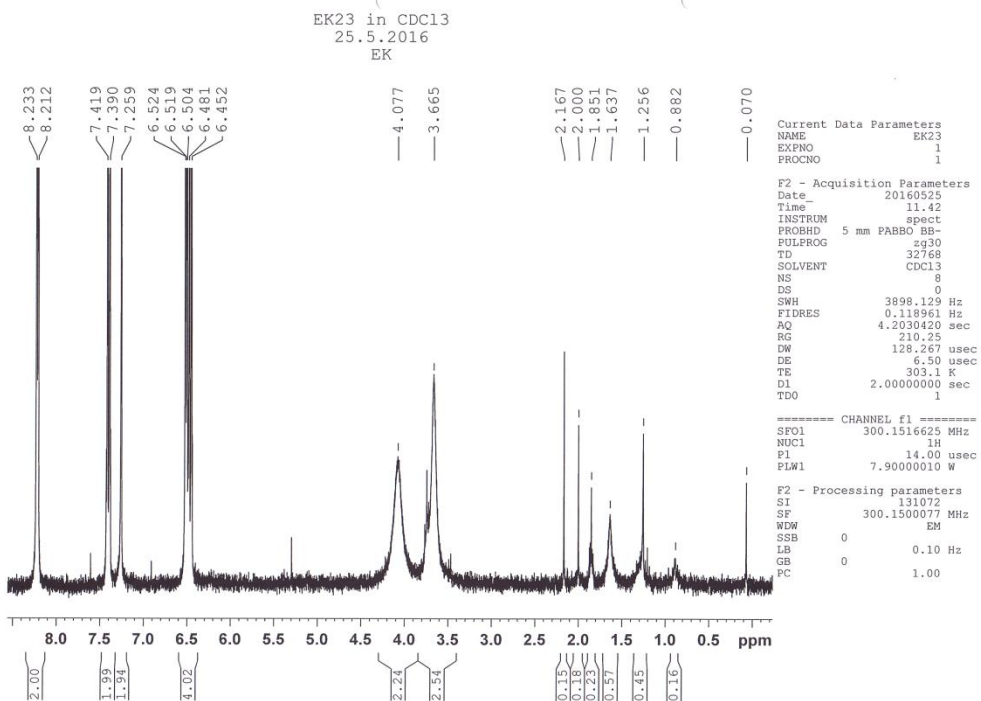
Reaktion 13.1.6 tuotteen ¹H NMR-spektri

Reaktion 13.1.7 tuotteen ^1H NMR-spektriDikloorimetaanissa ja etanolissa tehdyn reaktion 13.1.8 tuotteen ^1H NMR-spektri

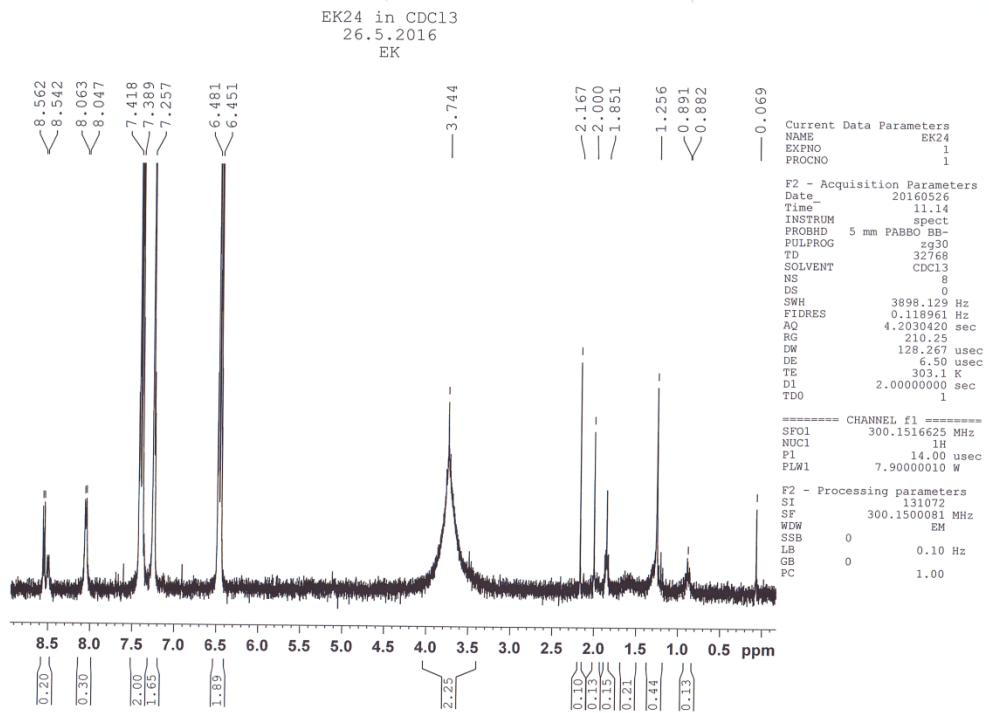
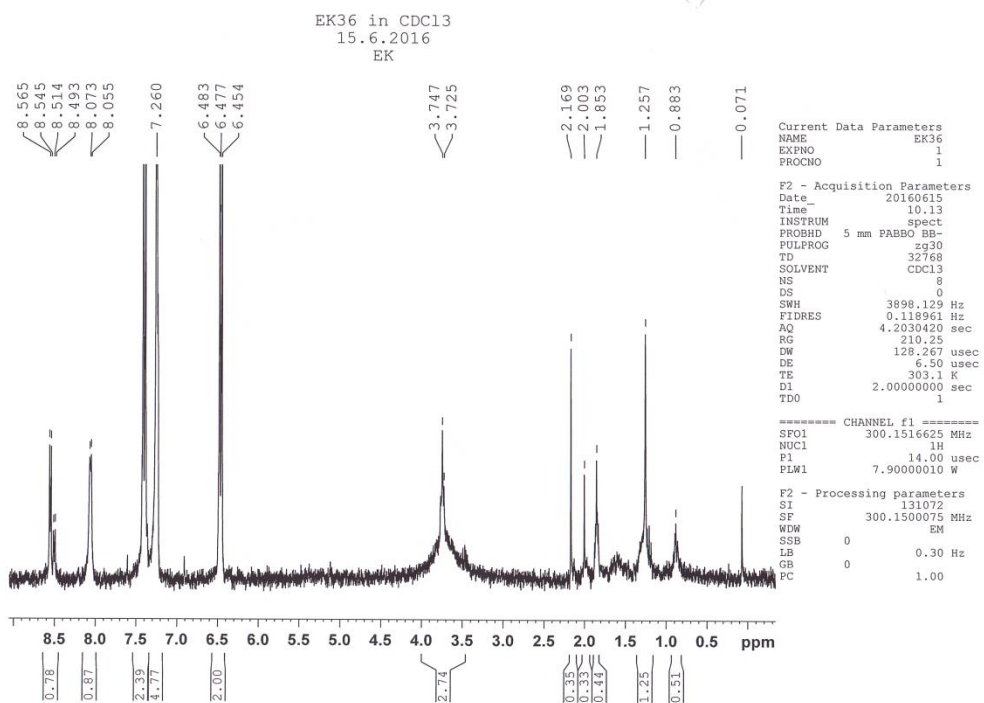
Asetonitrilissä tehdyn reaktion 13.1.8 tuotteen ^1H NMR-spektriReaktion 13.2.1 tuotteen ^1H NMR-spektri

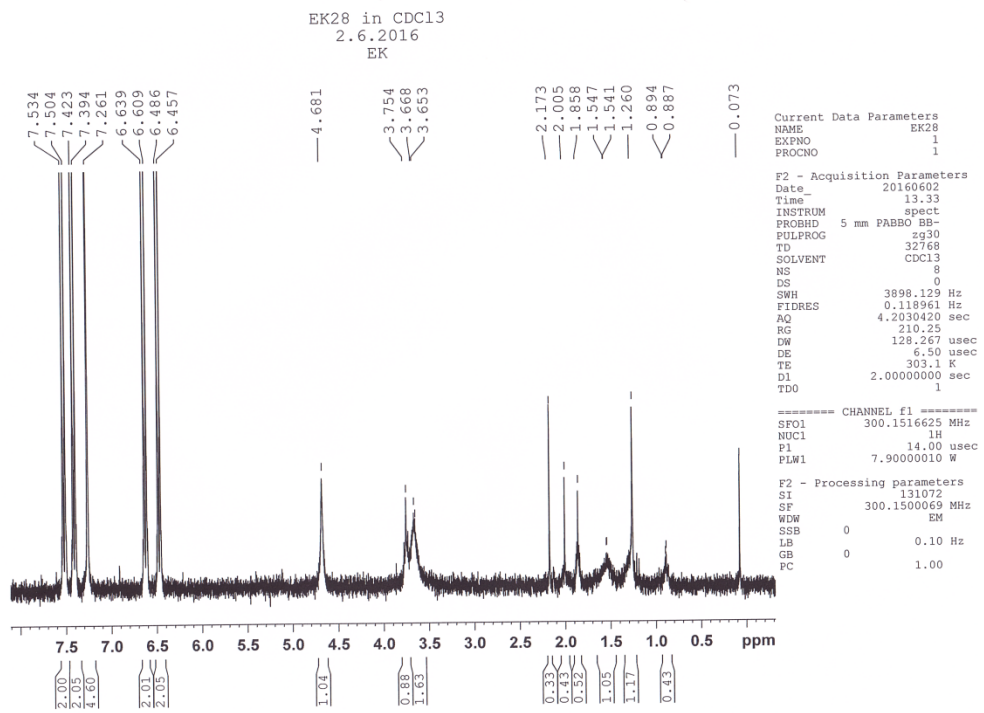


Reaktion 13.2.2 tuotteen ¹H NMR-spektri

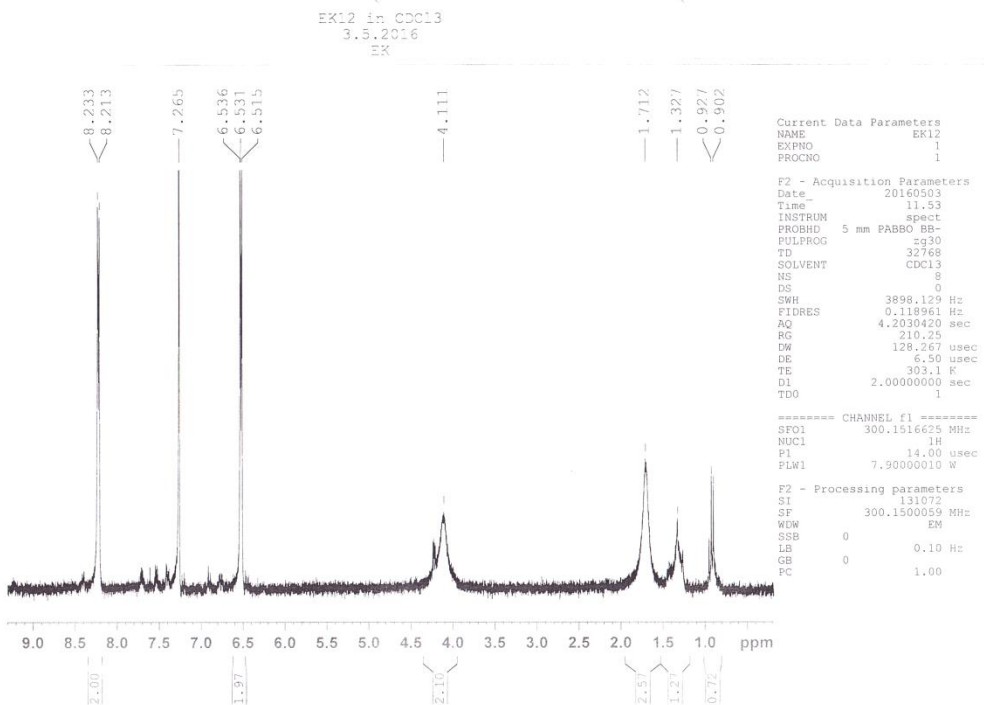


Reaktion 13.2.3 tuotteen ¹H NMR-spektri

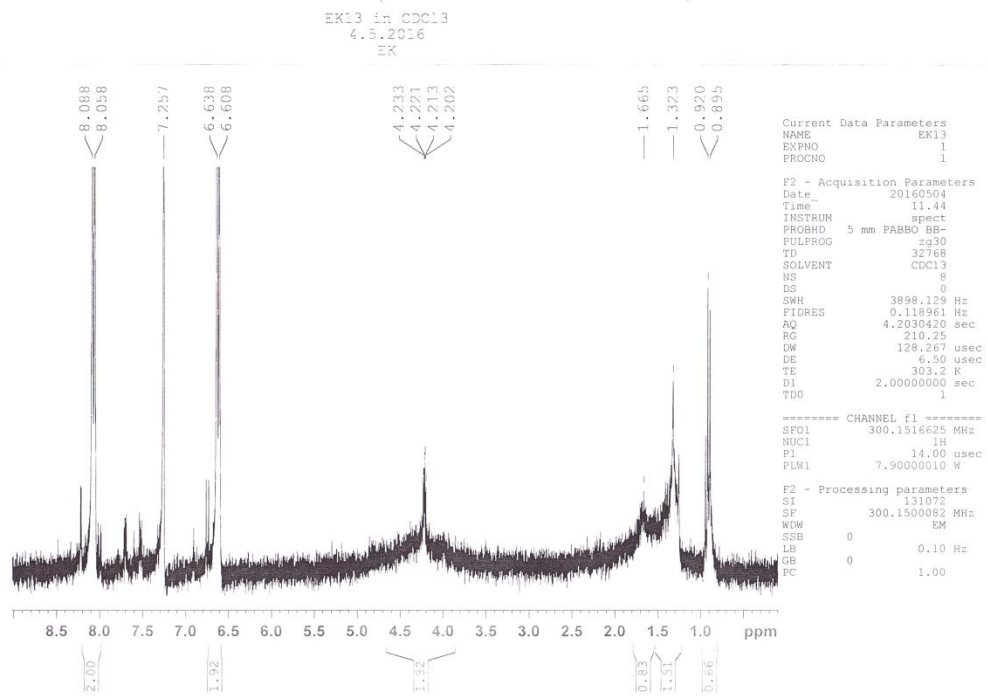
Reaktion 13.2.4 tuotteen ¹H NMR-spektriReaktion 13.2.5 tuotteen ¹H NMR-spektri



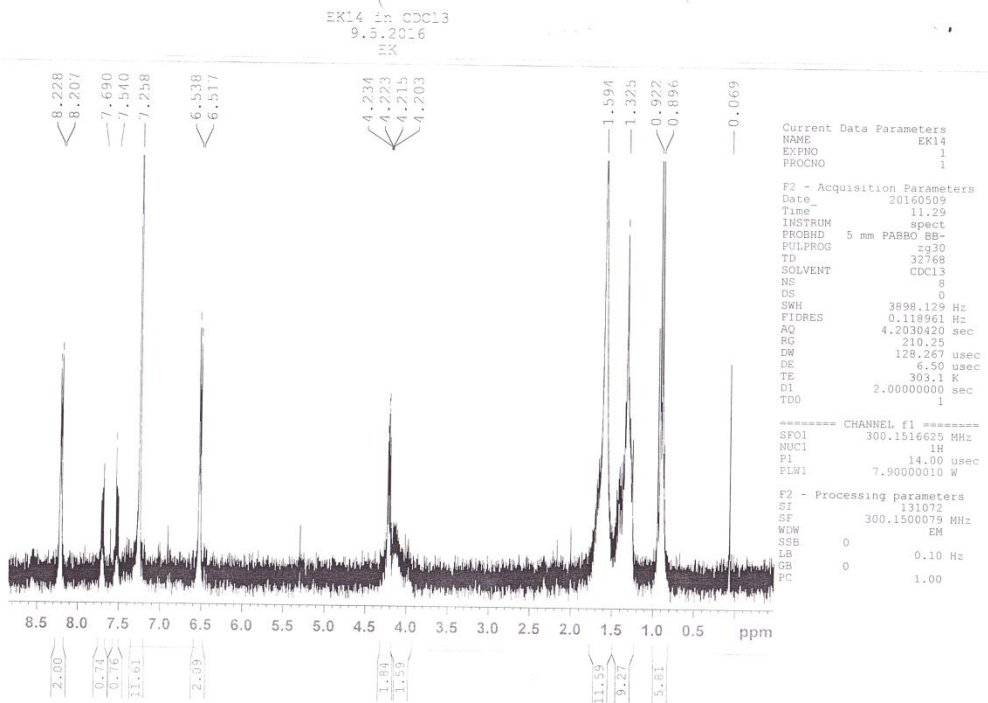
Reaktion 13.2.7 tuotteen ¹H NMR-spektri



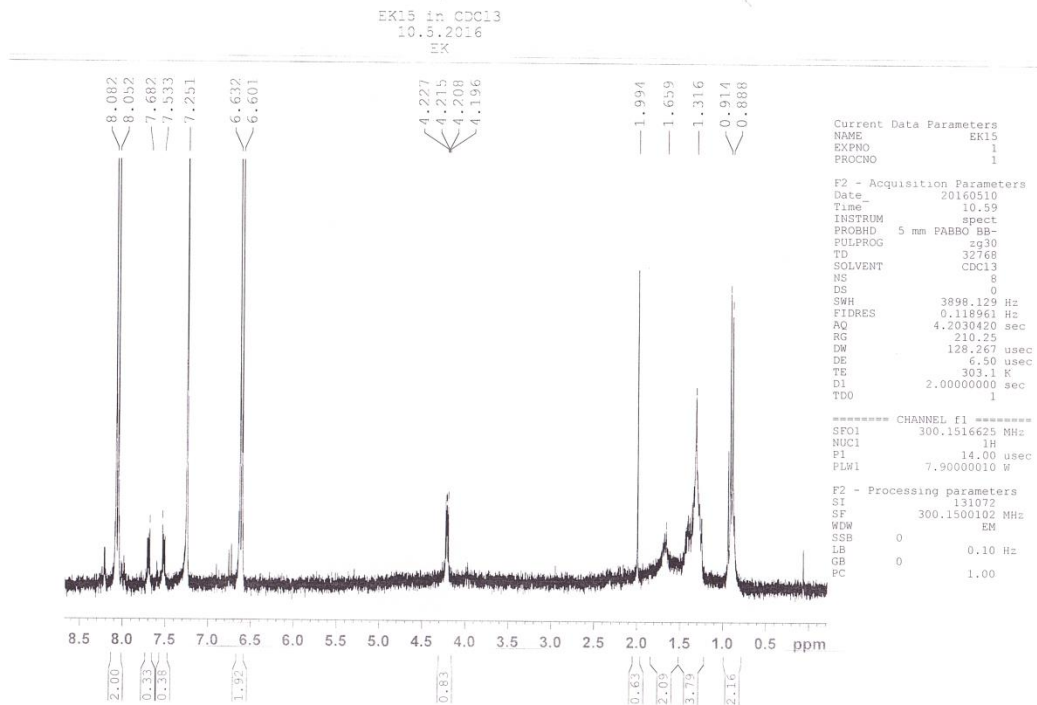
Reaktion 13.3.1 tuotteen ¹H NMR-spektri



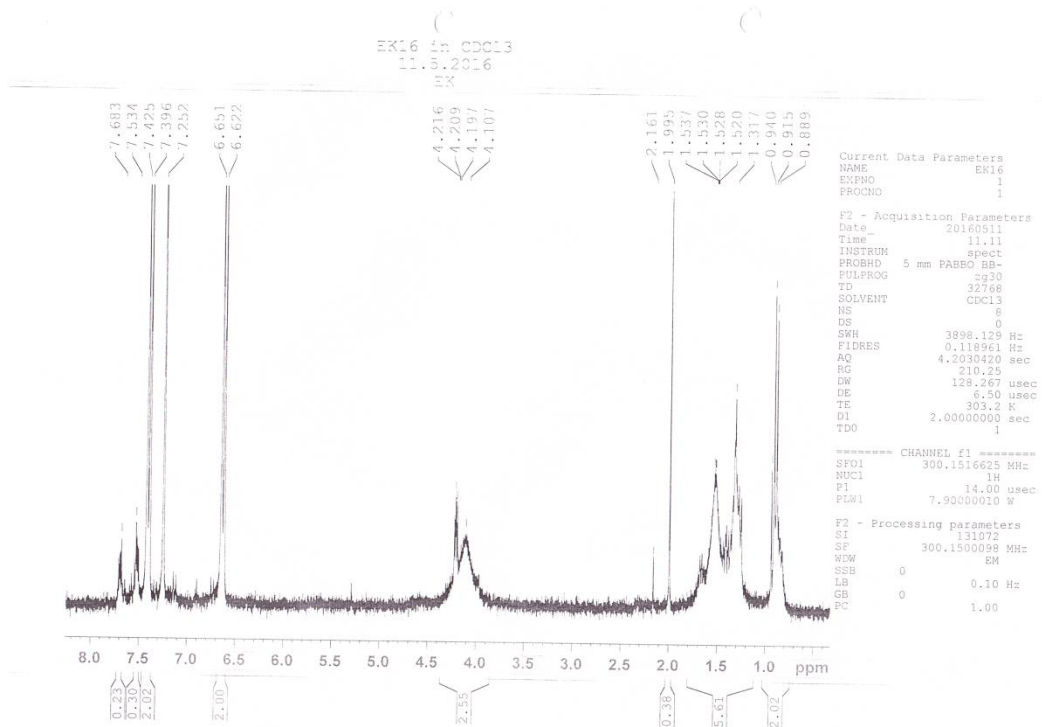
Reaktion 13.3.2 tuotteen ¹H NMR-spektri



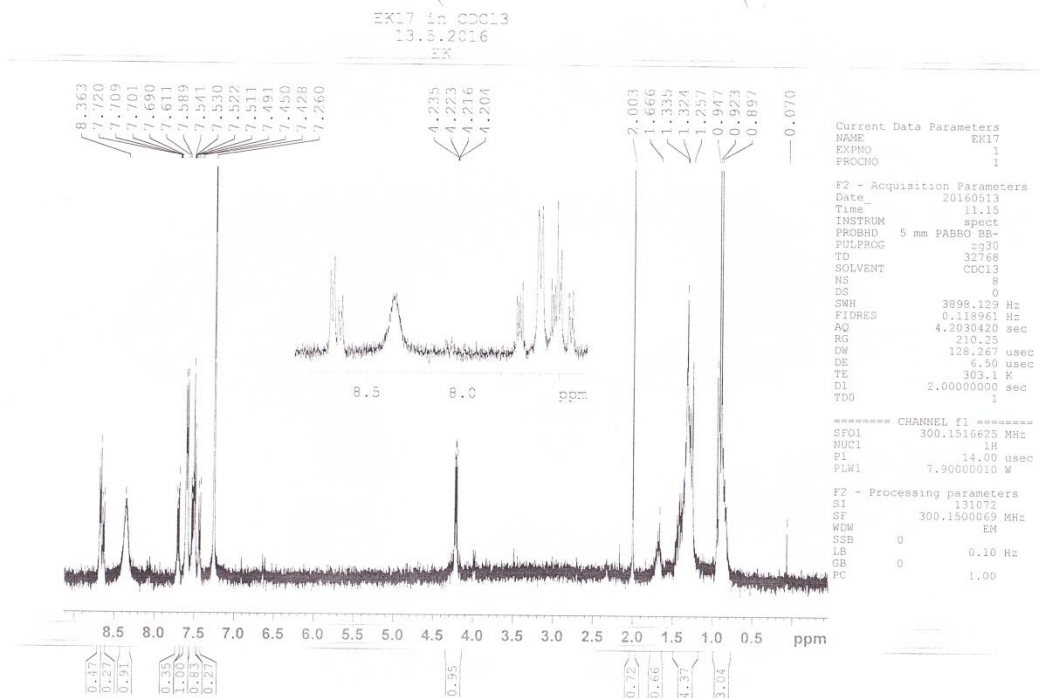
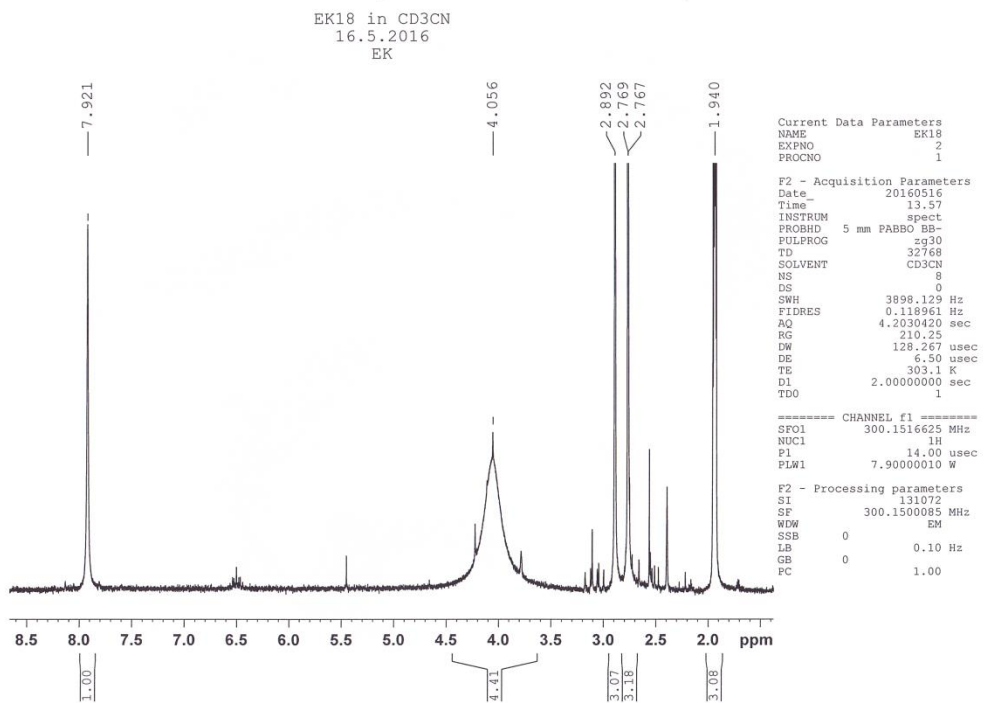
Reaktion 13.3.3 tuotteen ¹H NMR-spektri

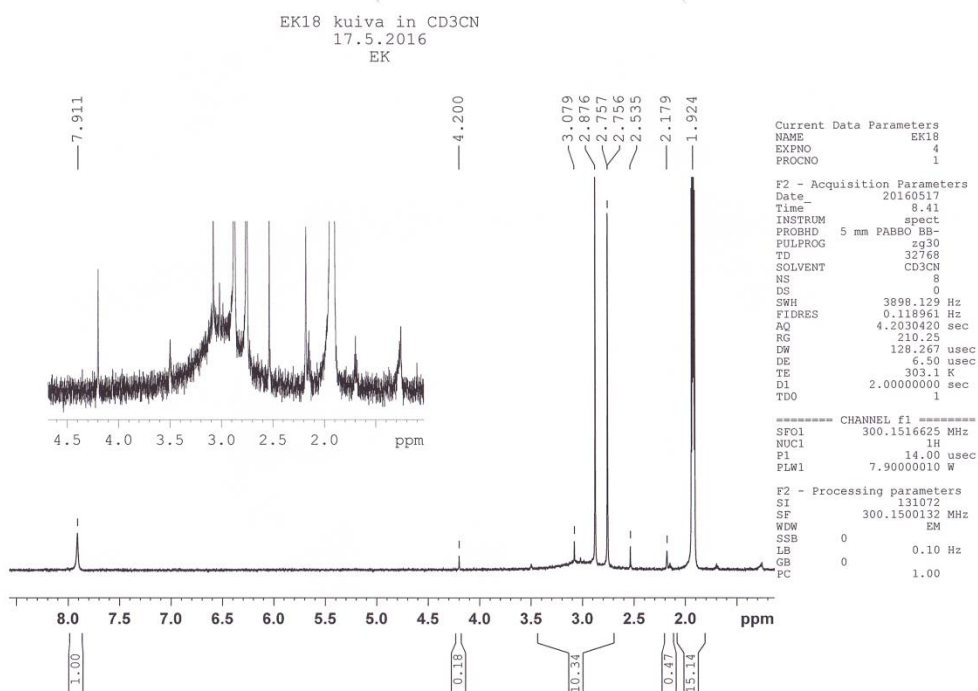
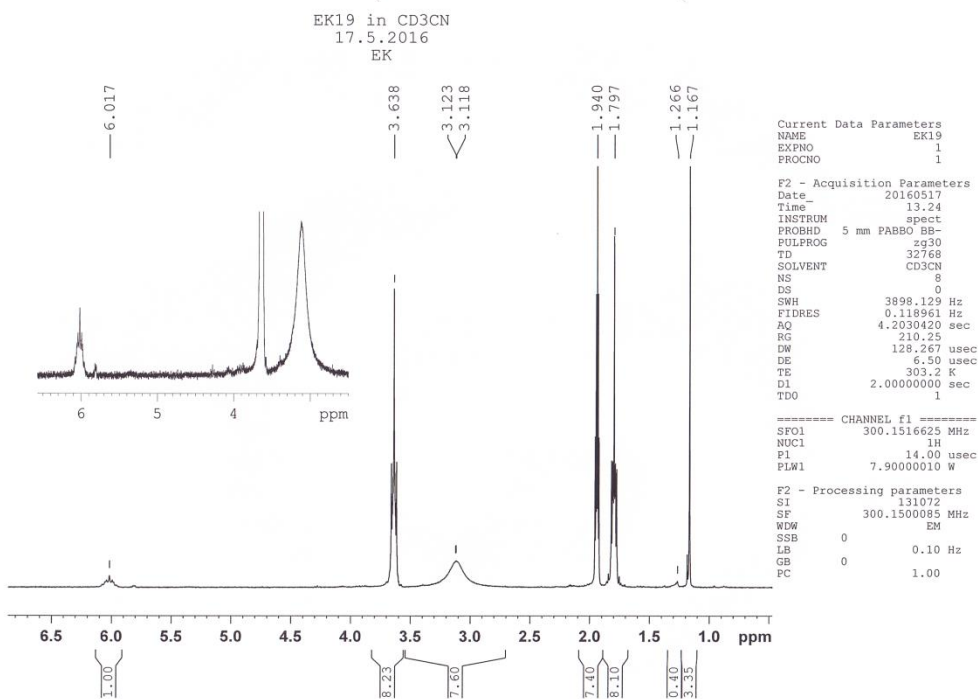


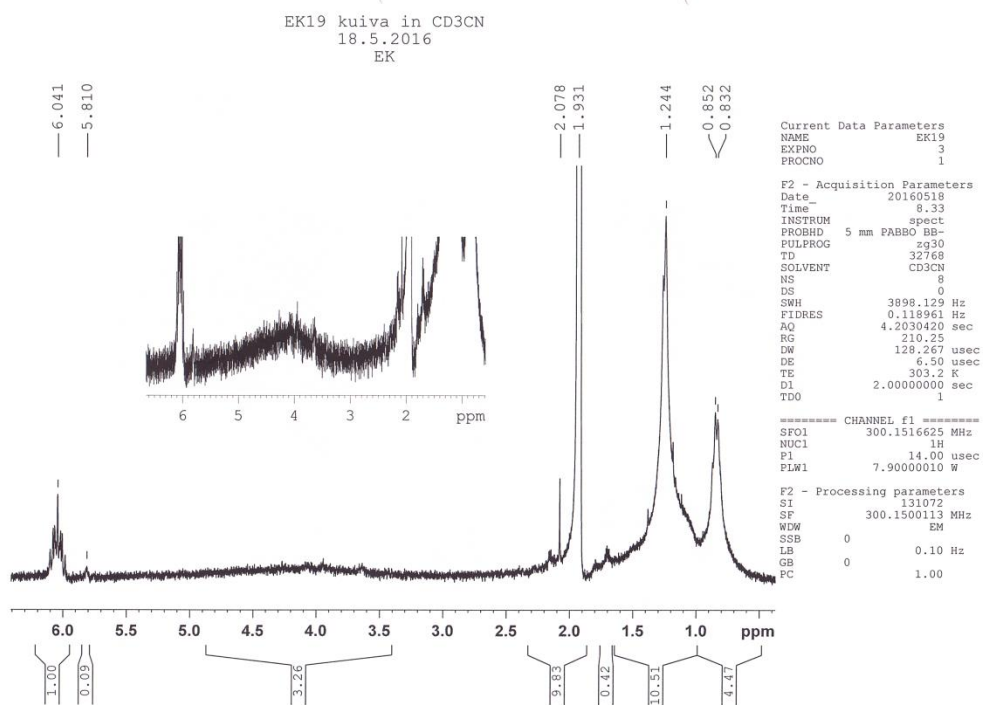
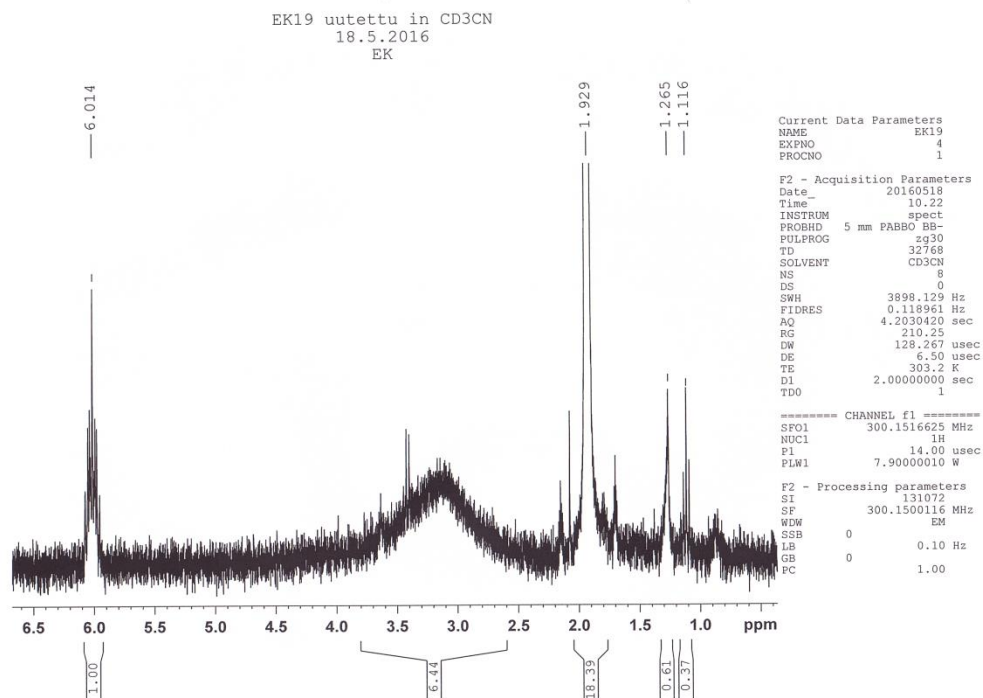
Reaktion 13.3.4 tuotteen ¹H NMR-spektri

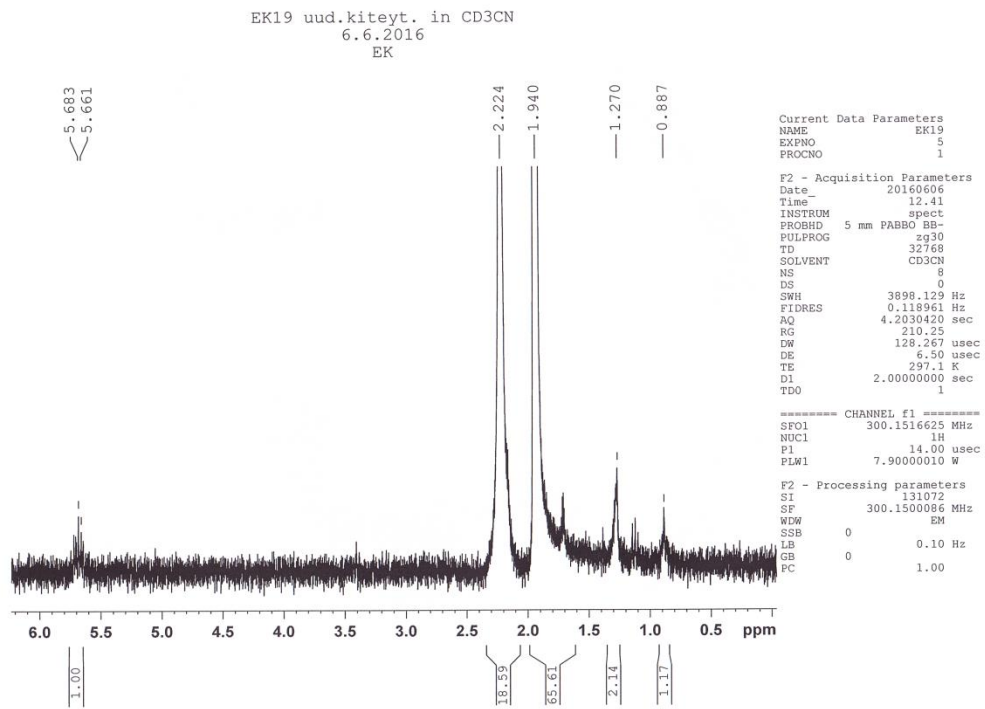
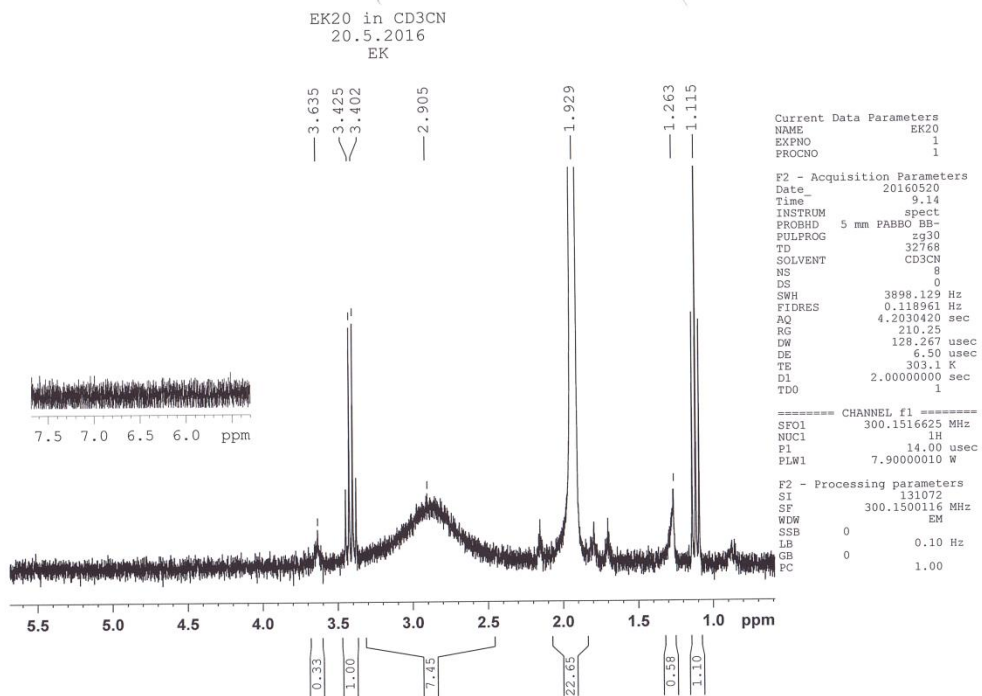


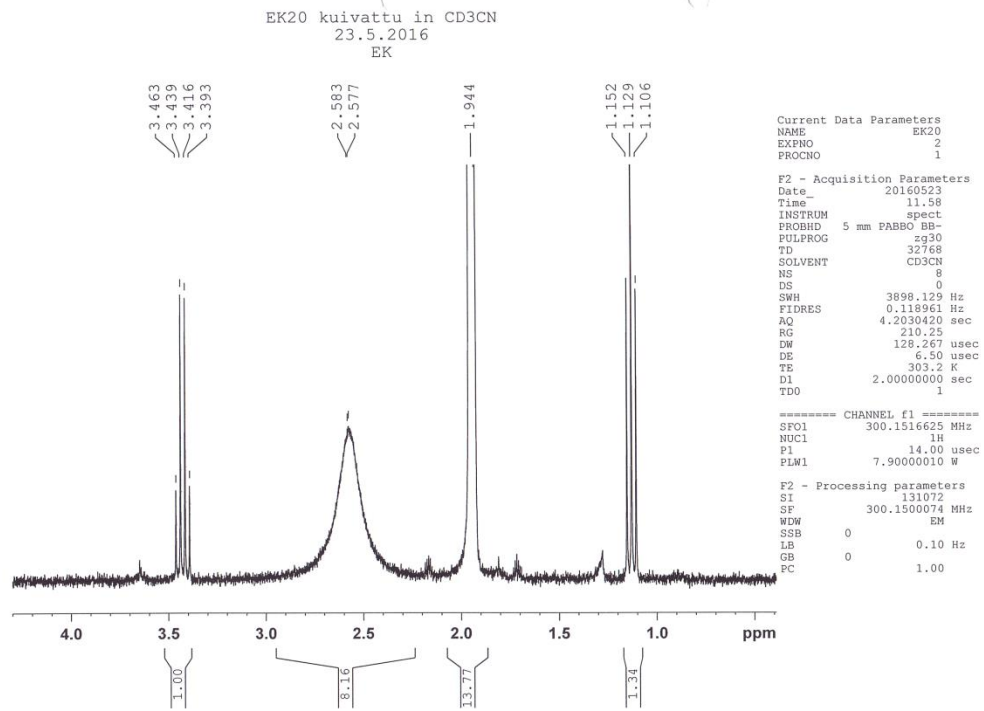
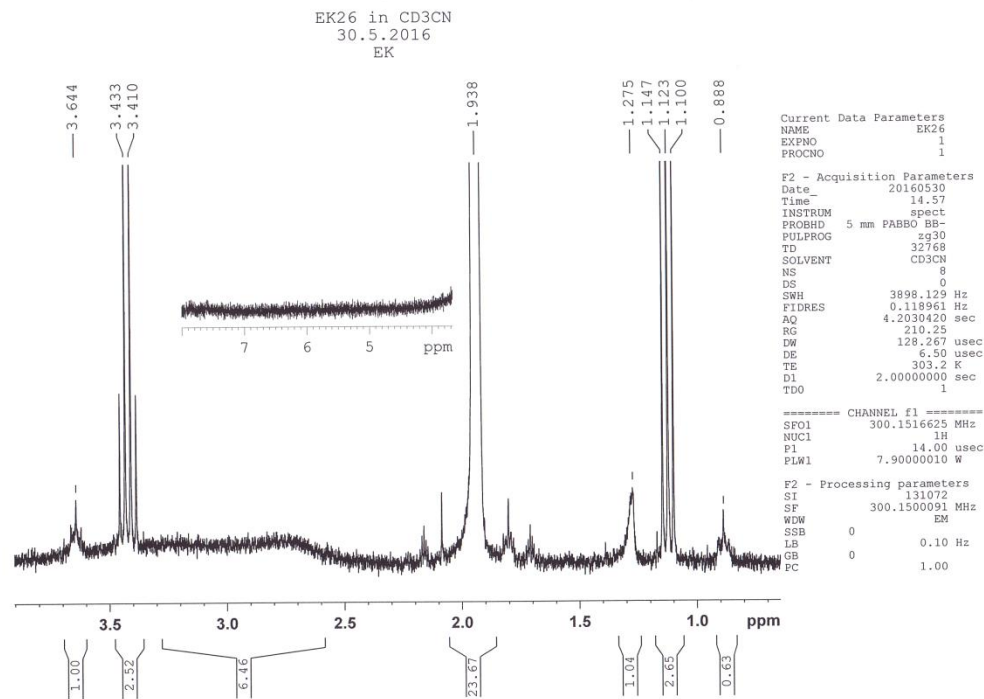
Reaktion 13.3.5 tuotteen ¹H NMR-spektri

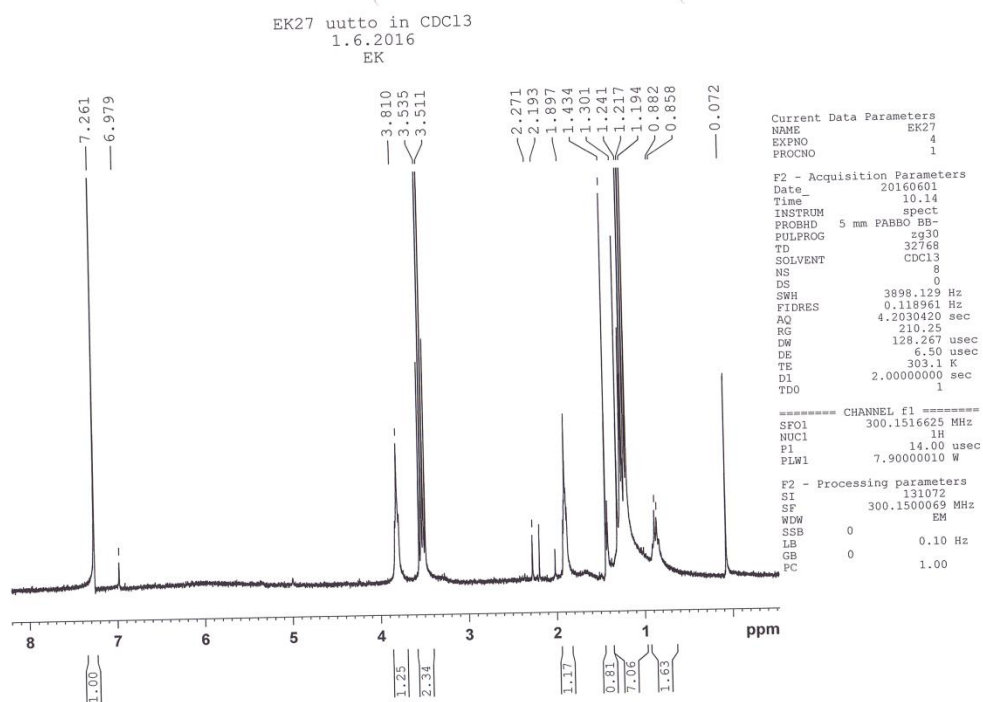
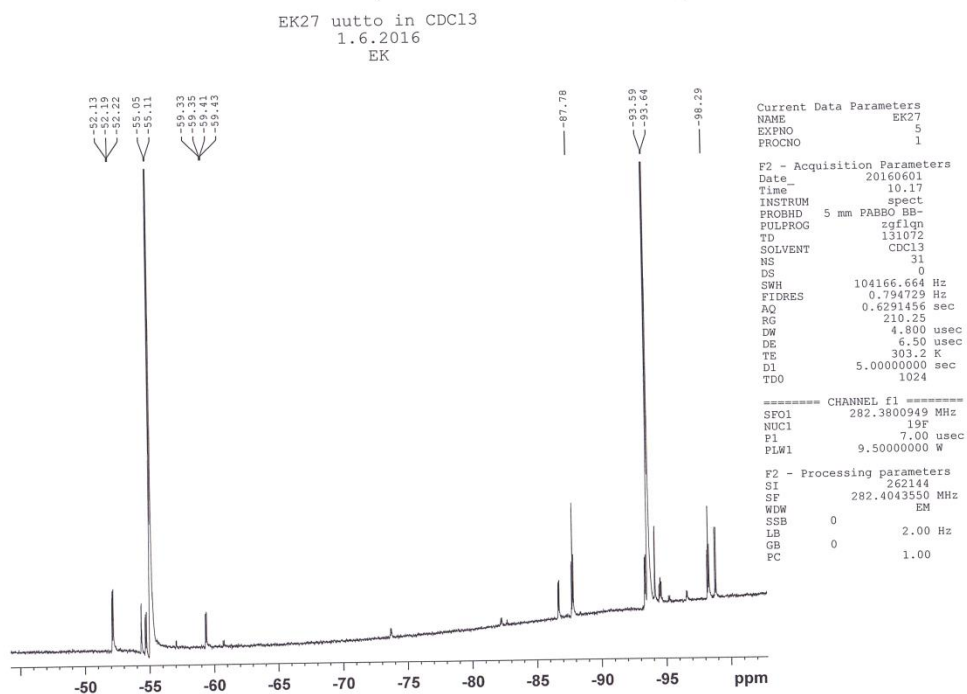
Reaktion 13.3.6 tuotteen ¹H NMR-spektriReaktion 13.4.1 tuotteen ¹H NMR-spektri

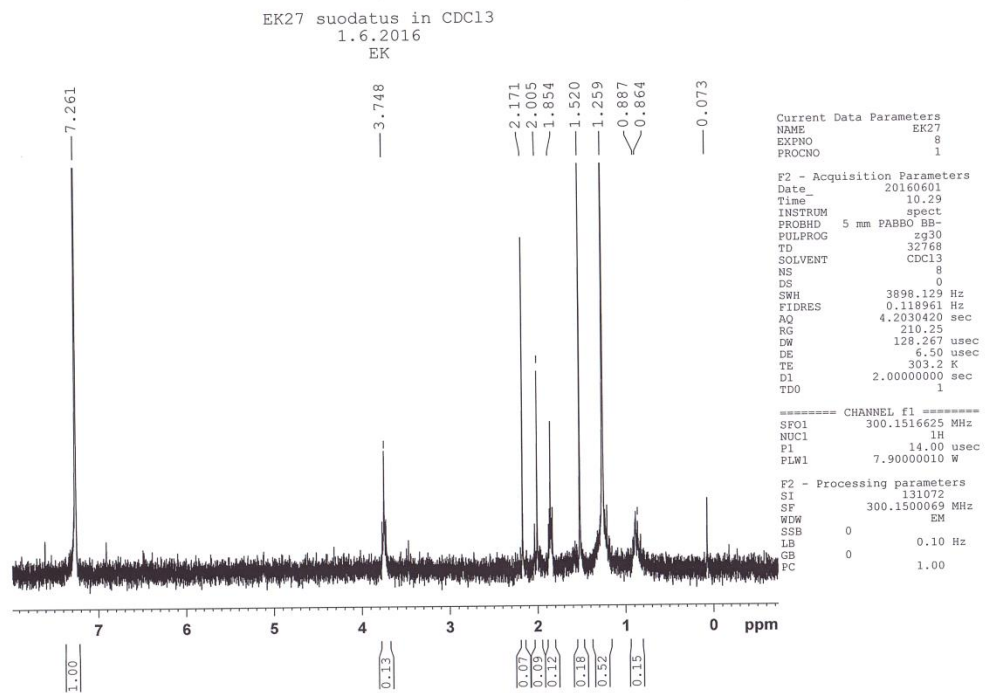
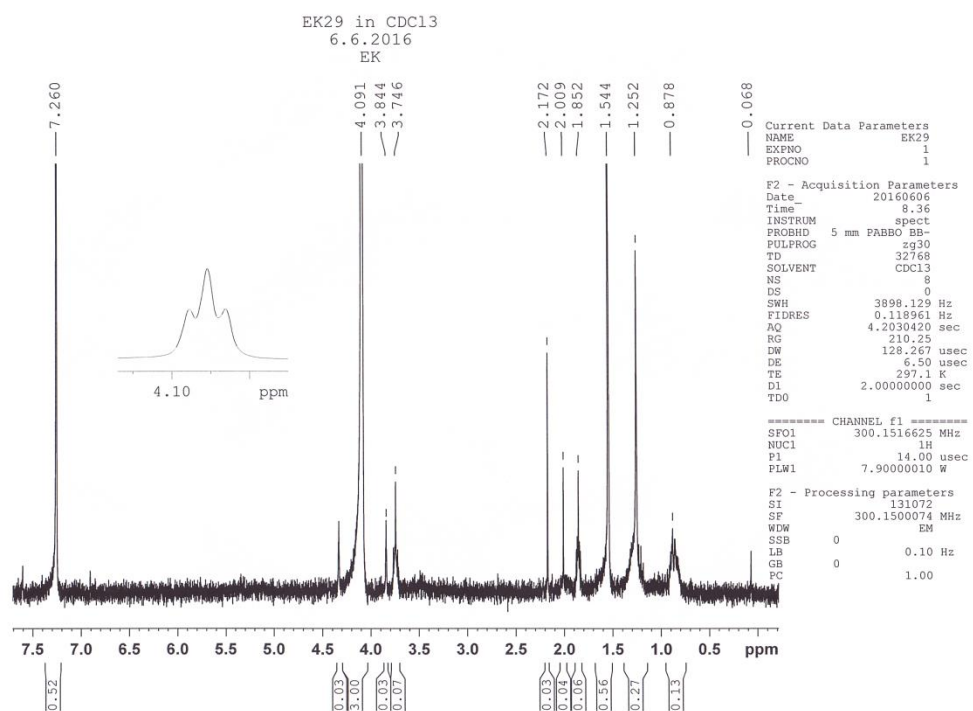
Reaktion 13.4.1 kuivan tuotteen ^1H NMR-spektriReaktion 13.4.2 raakatuotteen ^1H NMR-spektri

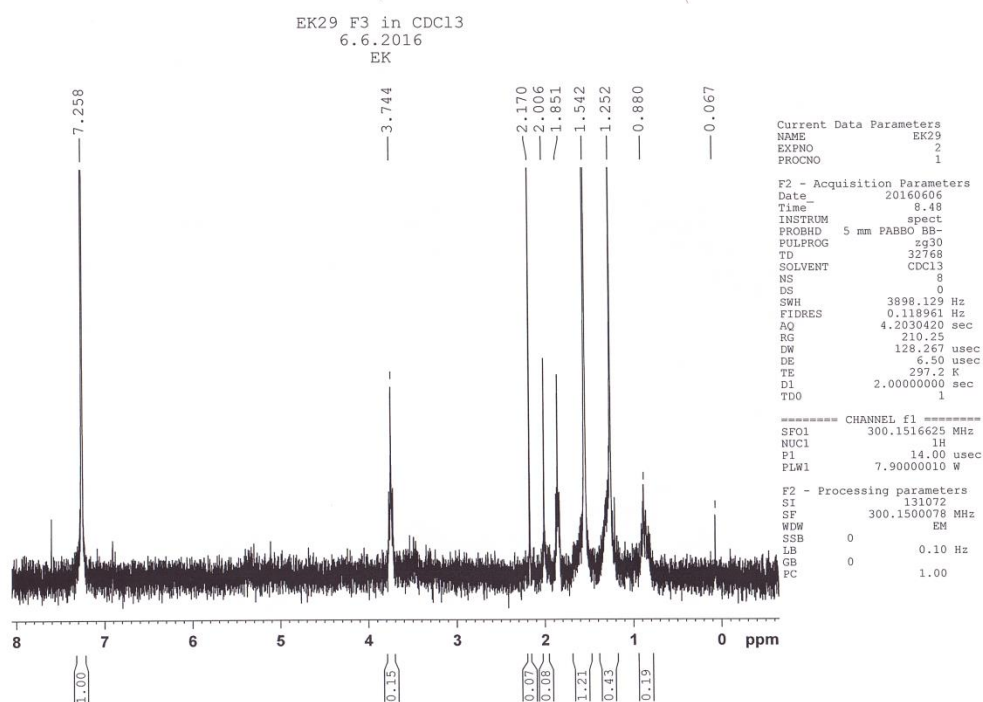
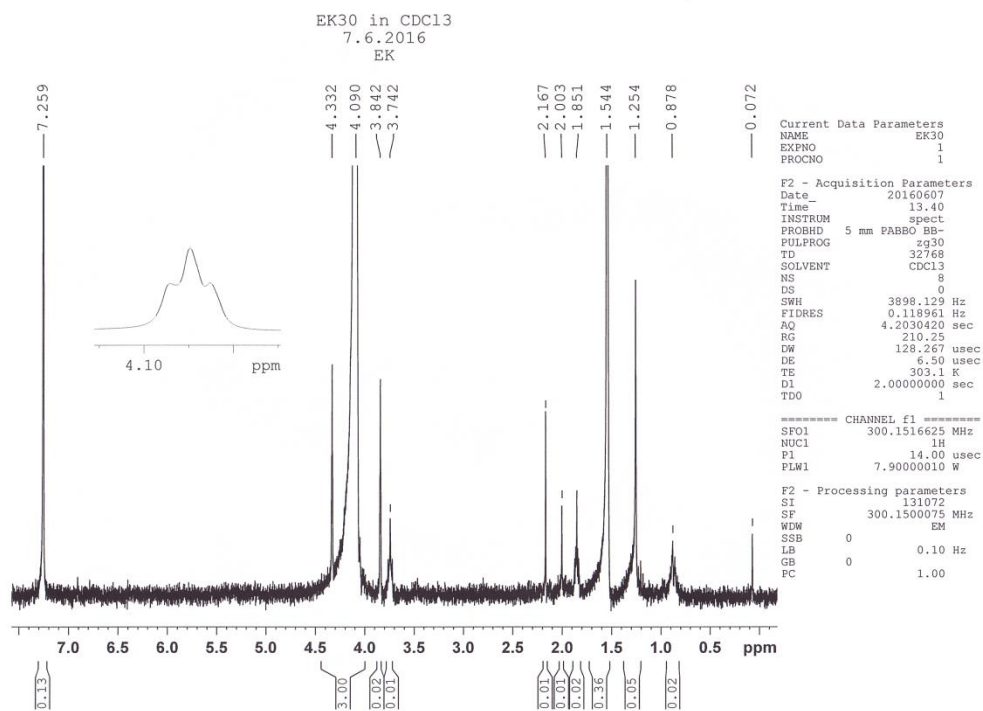
Reaktion 13.4.2 eetteriin liunneen tuotteen ^1H NMR-spektriReaktion 13.4.2 heksaanilla pestyn tuotteen ^1H NMR-spektri

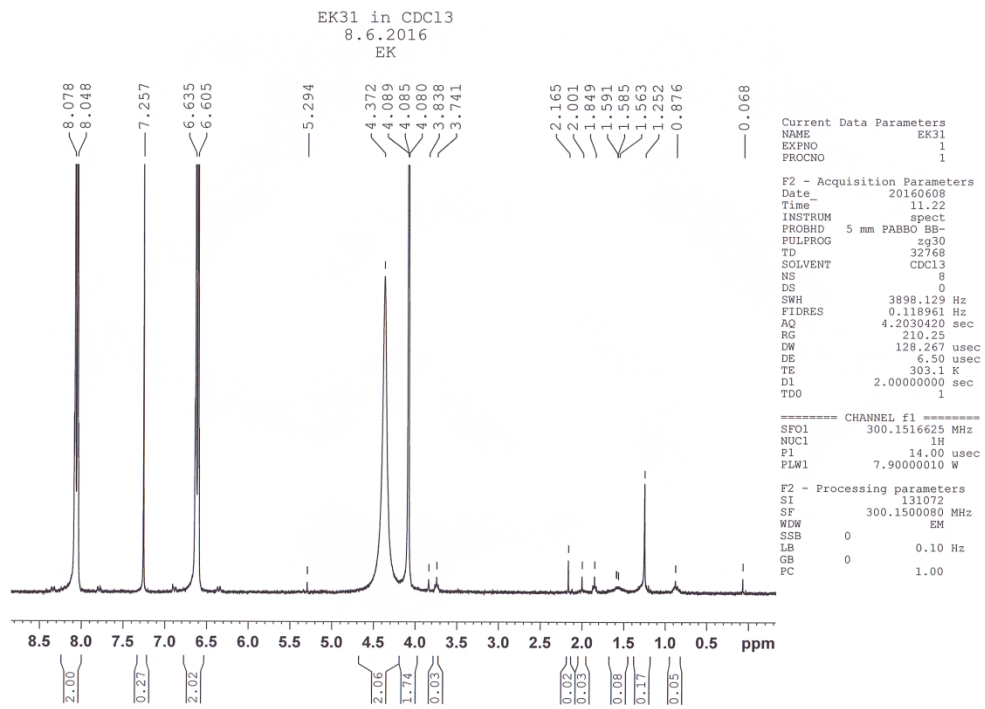
Reaktion 13.4.2 uudelleenkitetytyn tuotteen ^1H NMR-spektriReaktion 13.4.3 ruskean tuotteen ^1H NMR-spektri

Reaktion 13.4.3 vaaenneen tuotteen ^1H NMR-spektriReaktion 13.4.4 kuivan tuotteen ^1H NMR-spektri

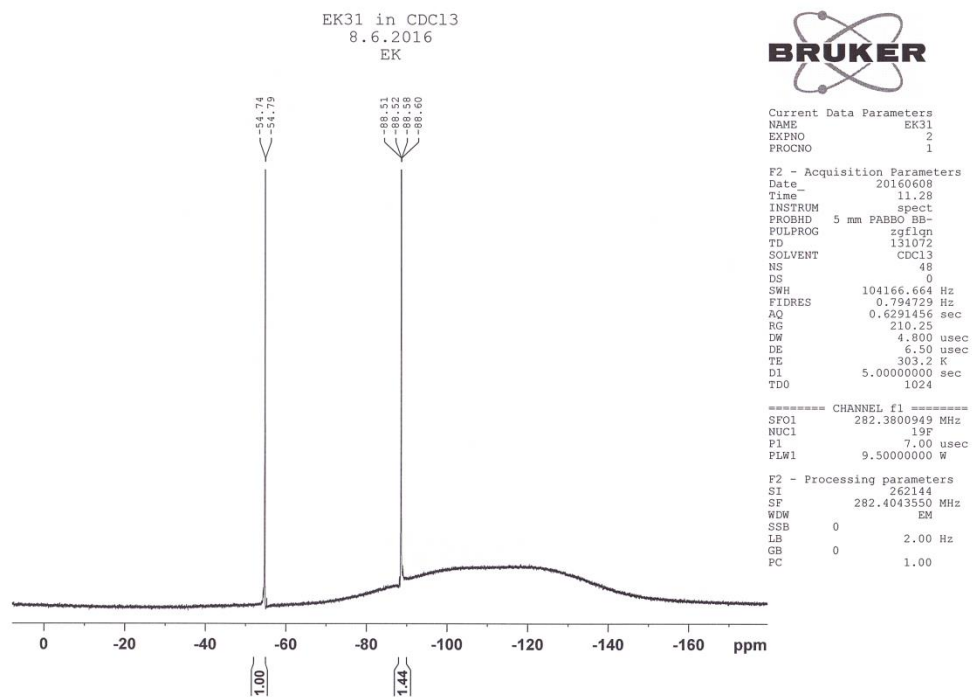
Reaktion 13.4.5 etterifaasin tuotteen ^1H NMR-spektriReaktion 13.4.5 etterifaasin tuotteen ^{19}F NMR-spektri

Reaktion 13.4.5 kiteisen osan tuotteen ¹H NMR-spektriReaktion 13.4.6 fraktion 21-37 cm tuotteen ¹H NMR-spektri

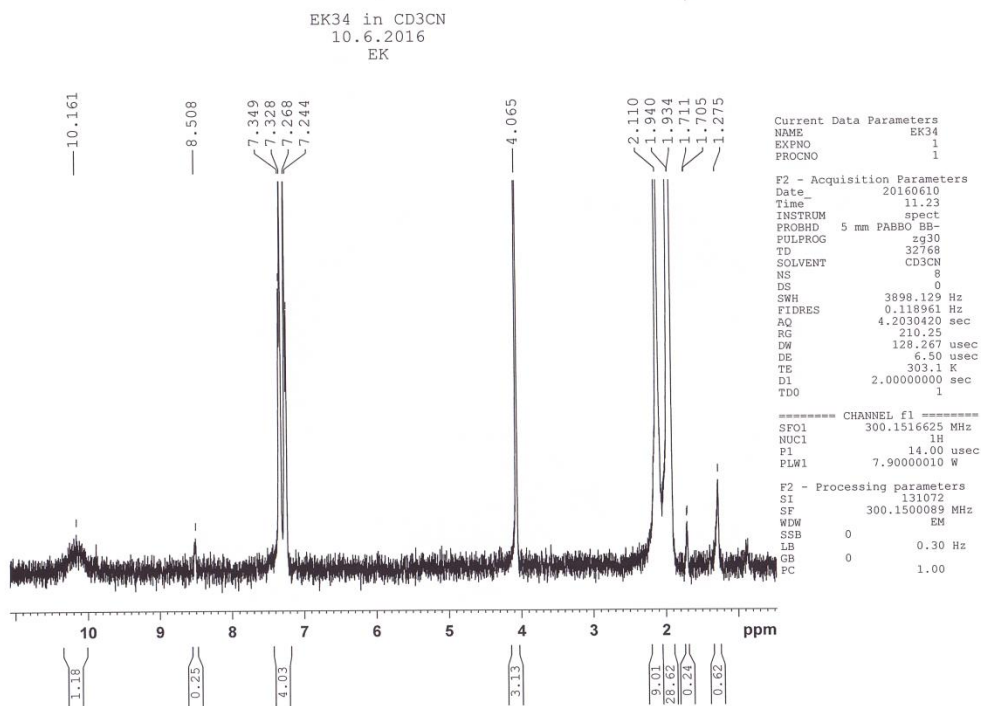
Reaktion 13.4.6 fraktion 37-42 cm tuotteen ^1H NMR-spektriReaktion 13.4.7 tuotteen ^1H NMR-spektri



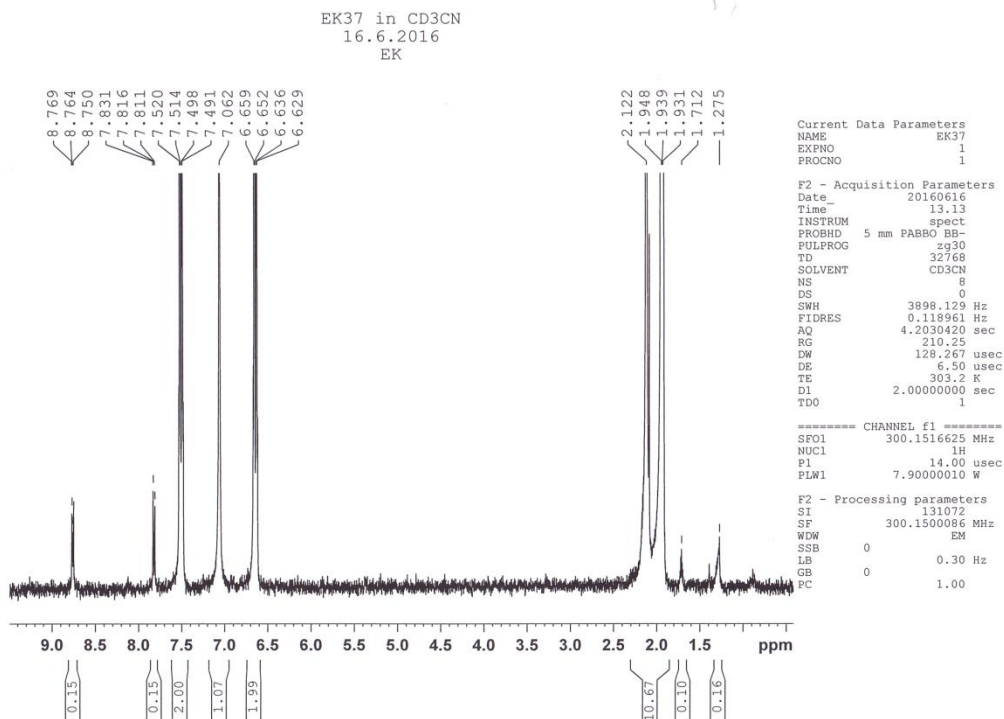
Reaktion 13.5.1 tuotteen ¹H NMR-spektri



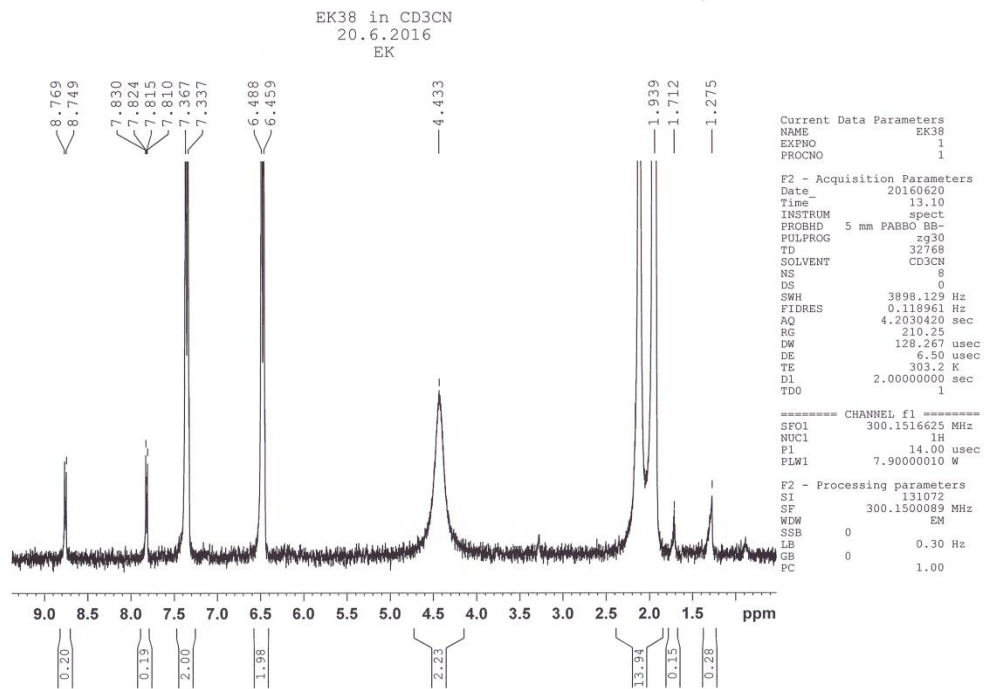
Reaktion 13.5.1 tuotteen ¹⁹F NMR-spektri



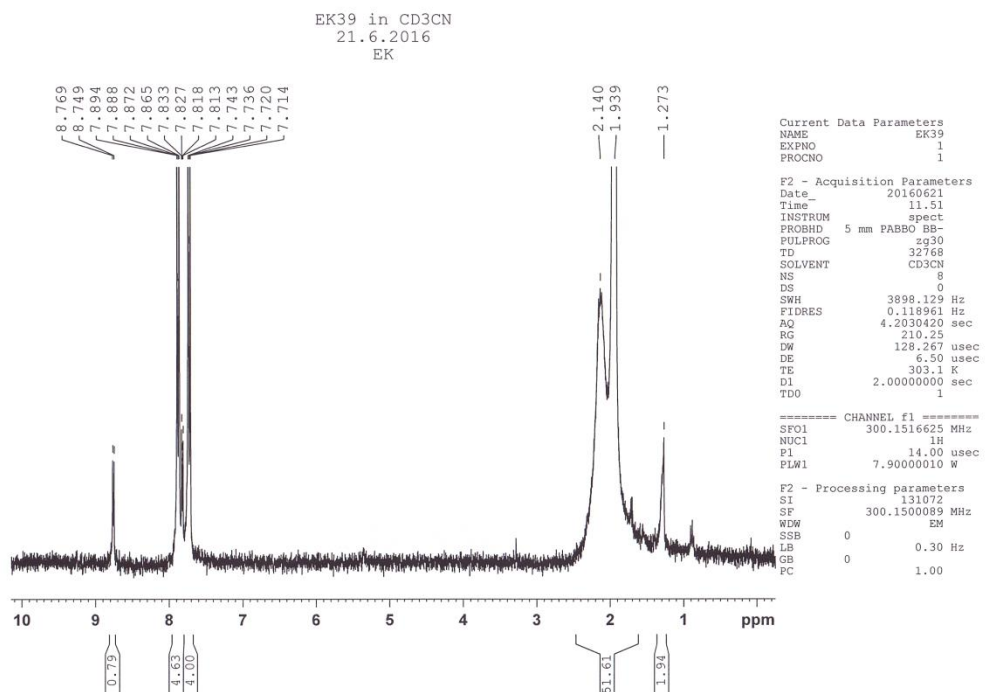
Reaktion 13.5.4 tuotteen ¹H NMR-spektri



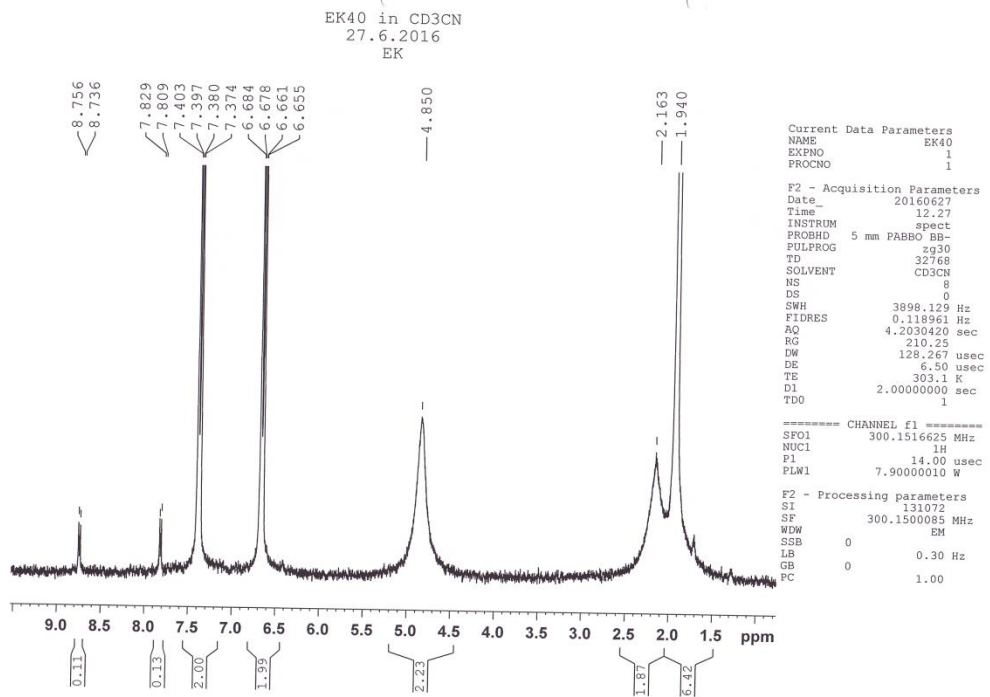
Reaktion 13.6.1 tuotteen ¹H NMR-spektri



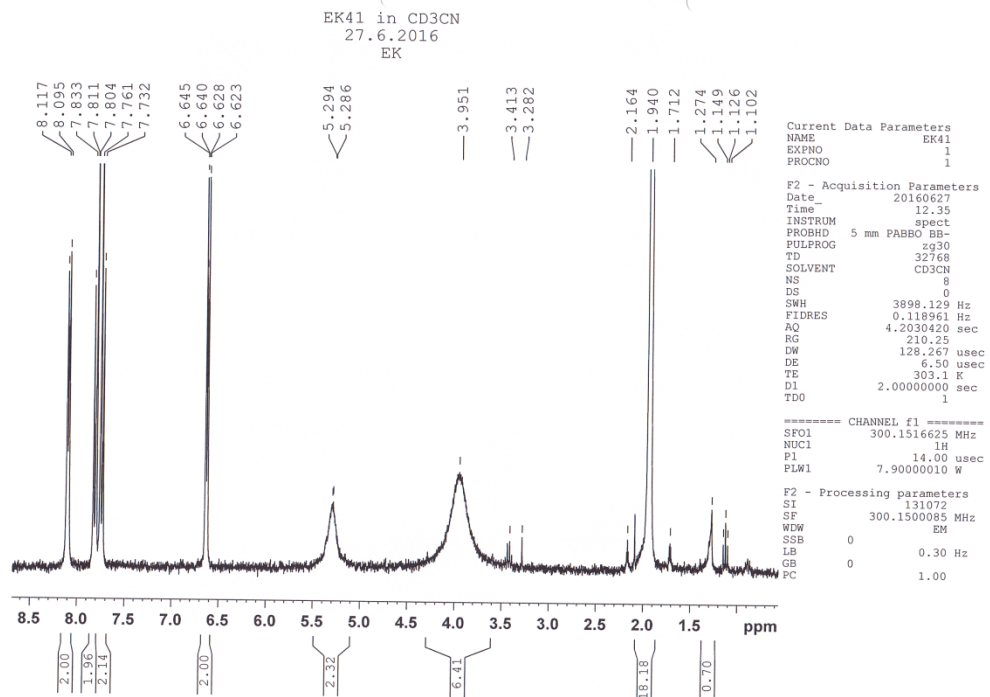
Reaktion 13.6.2 tuotteen ¹H NMR-spektri



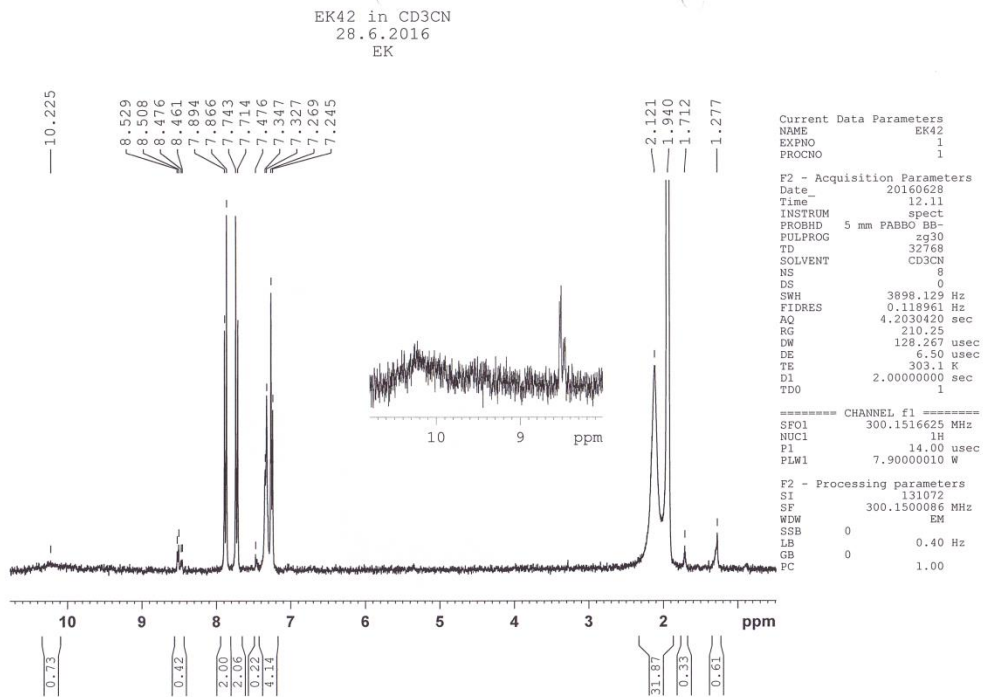
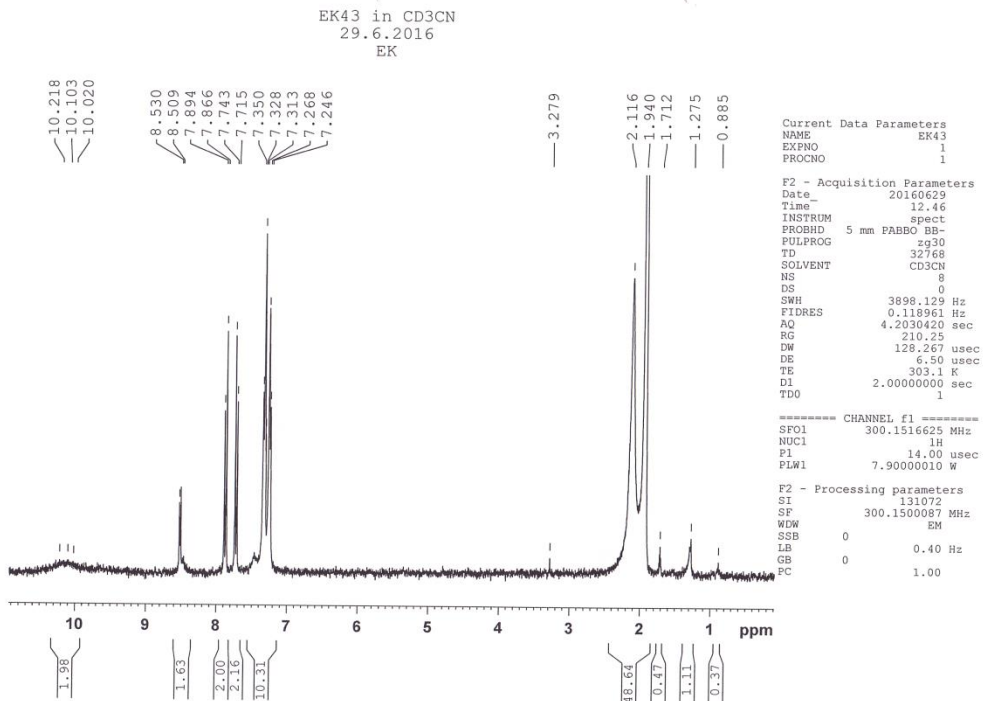
Reaktion 13.6.3 tuotteen ¹H NMR-spektri

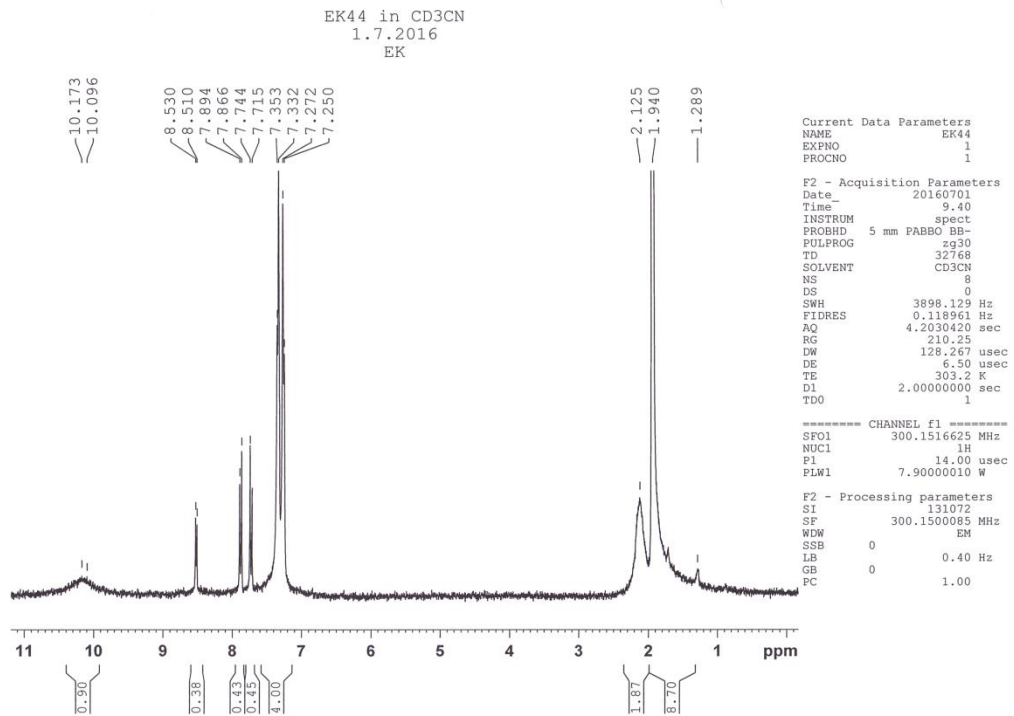
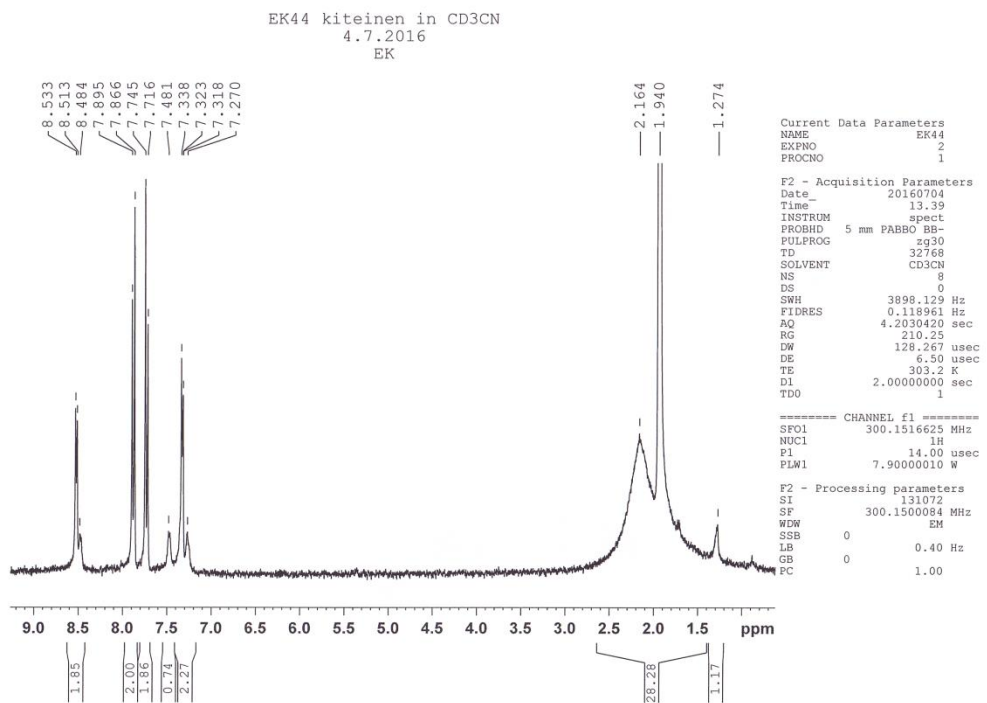


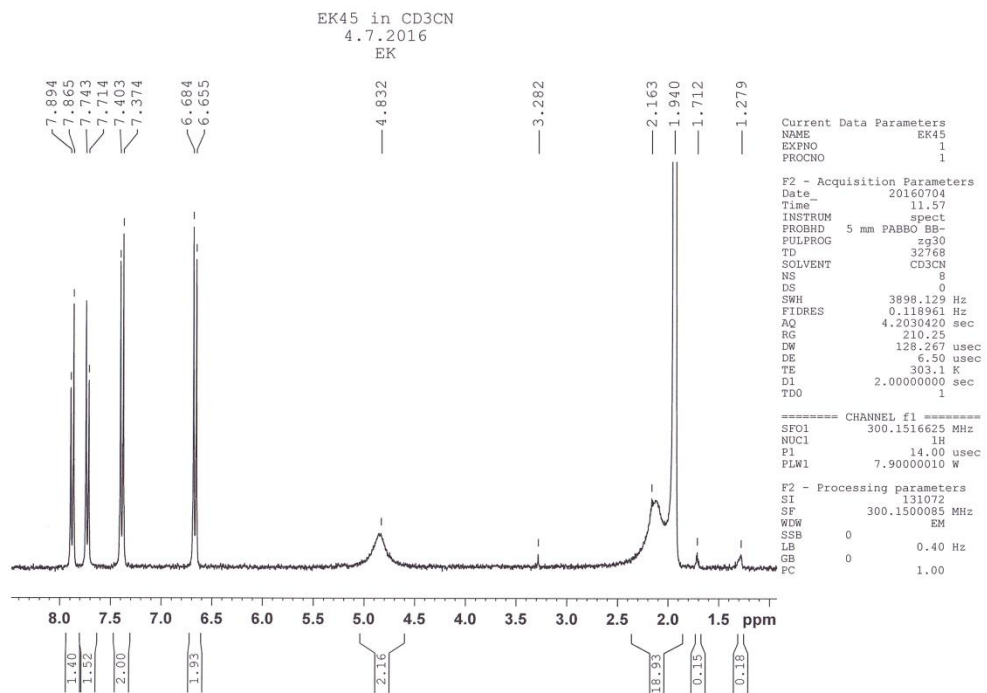
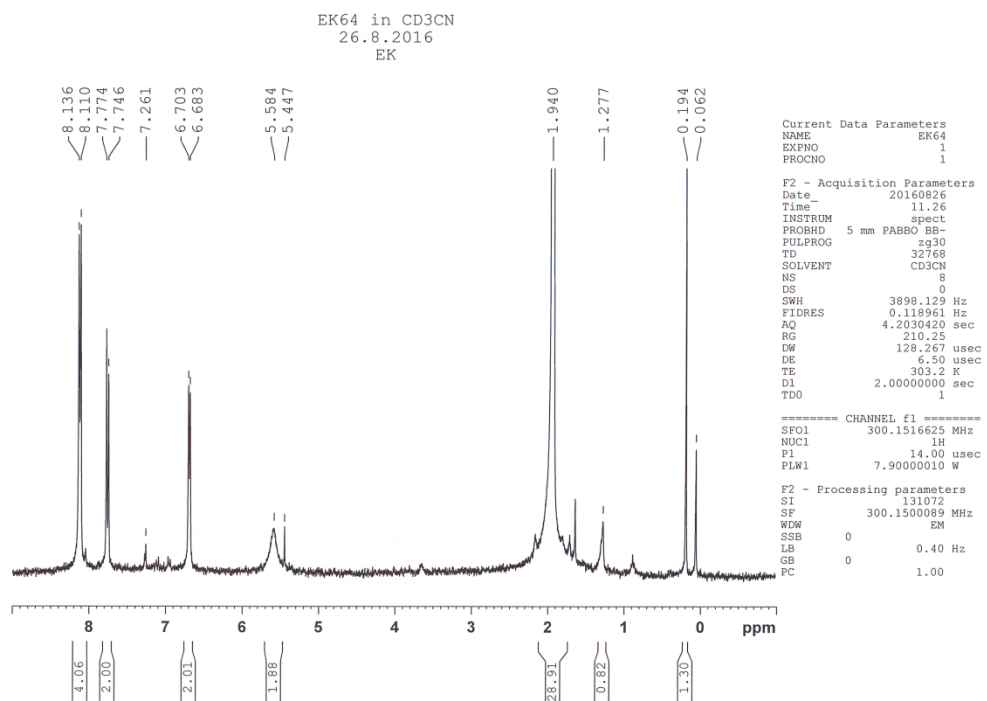
Reaktion 13.6.4 tuotteen ¹H NMR-spektri

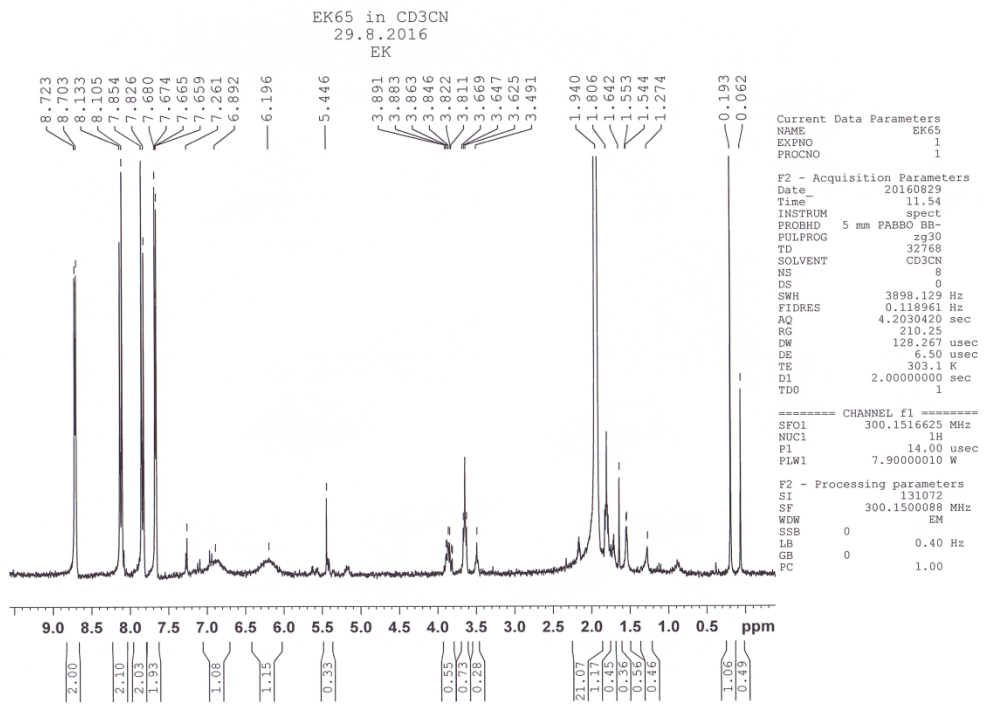


Reaktion 13.7.1 tuotteen ¹H NMR-spektri

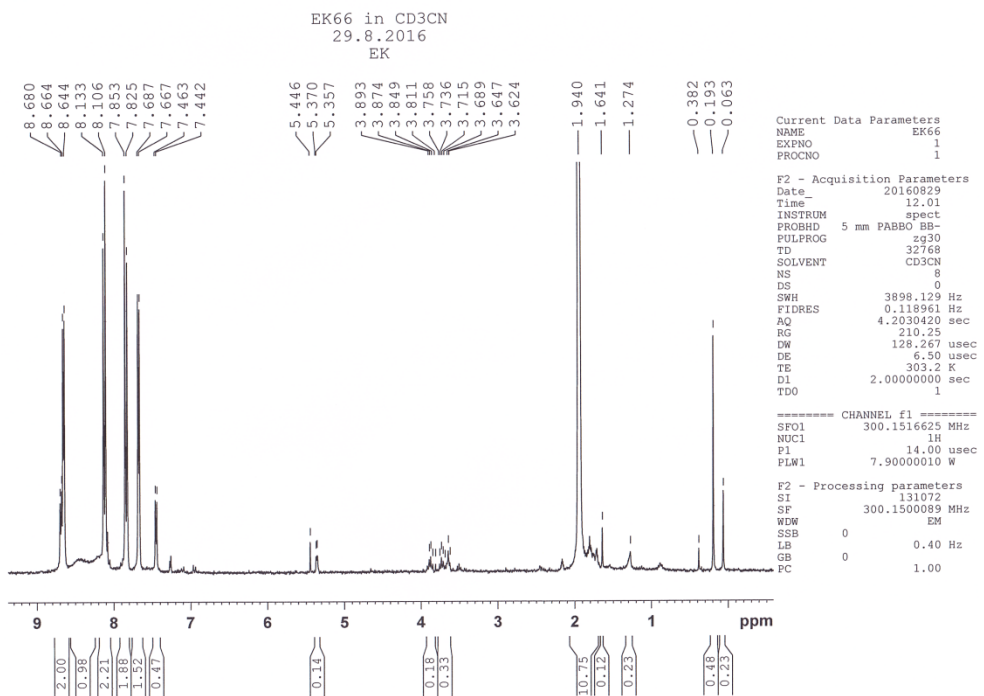
Reaktion 13.7.2 tuotteen ^1H NMR-spektriMetanolissa tehdyn reaktion 13.7.3 tuotteen ^1H NMR-spektri

Asetonitrilissä tehdyn reaktion 13.7.3 jauhemaisen tuotteen ^1H NMR-spektriAsetonitrilissä tehdyn reaktion 13.7.3 kiteisen tuotteen ^1H NMR-spektri

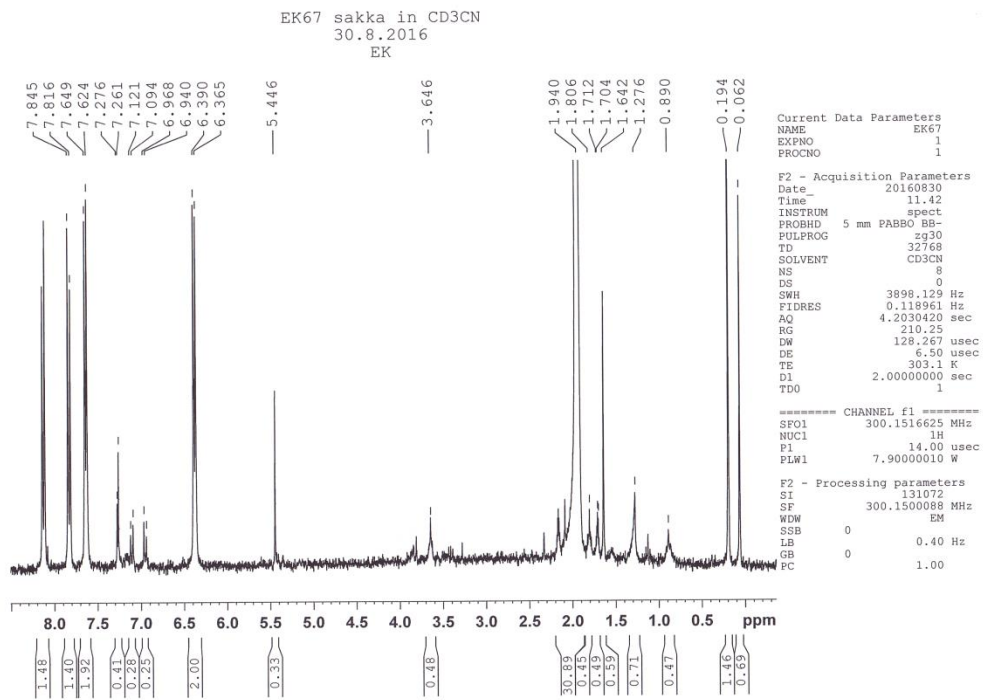
Reaktion 13.7.4 tuotteen ^1H NMR-spektriReaktion 13.8.1 tuotteen ^1H NMR-spektri



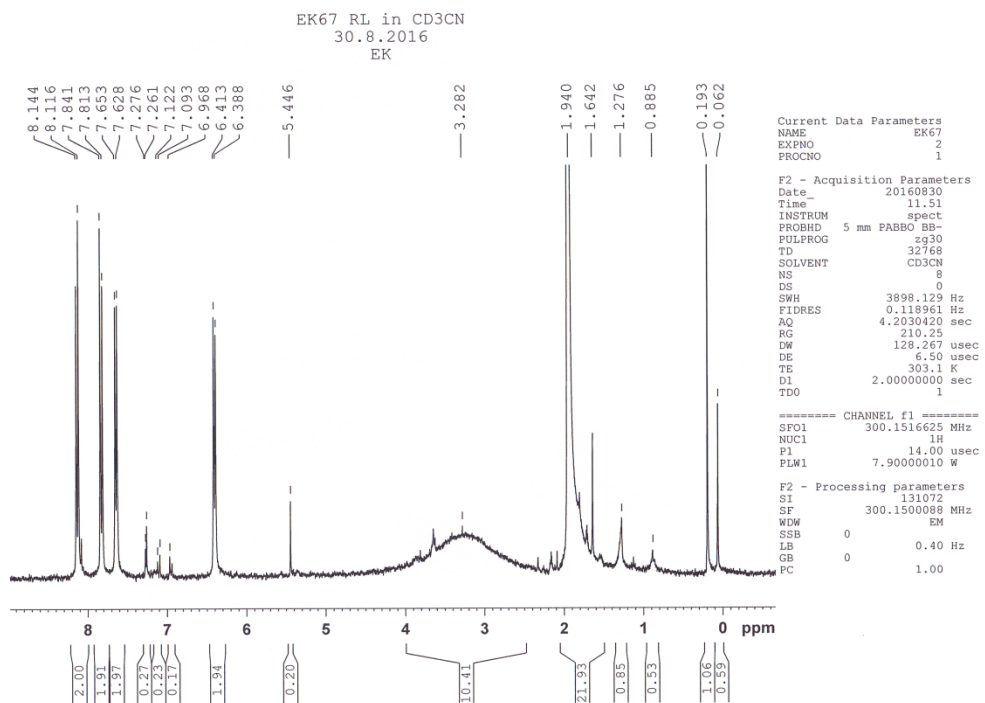
Reaktion 13.8.2 tuotteen ¹H NMR-spektri



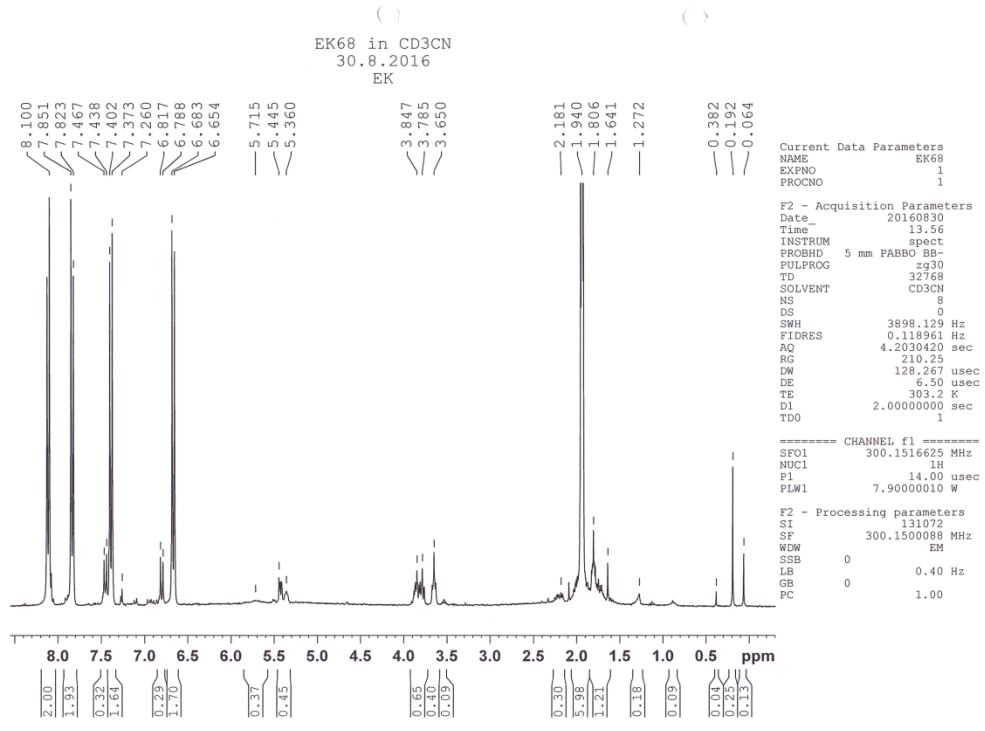
Reaktion 13.8.3 tuotteen ¹H NMR-spektri



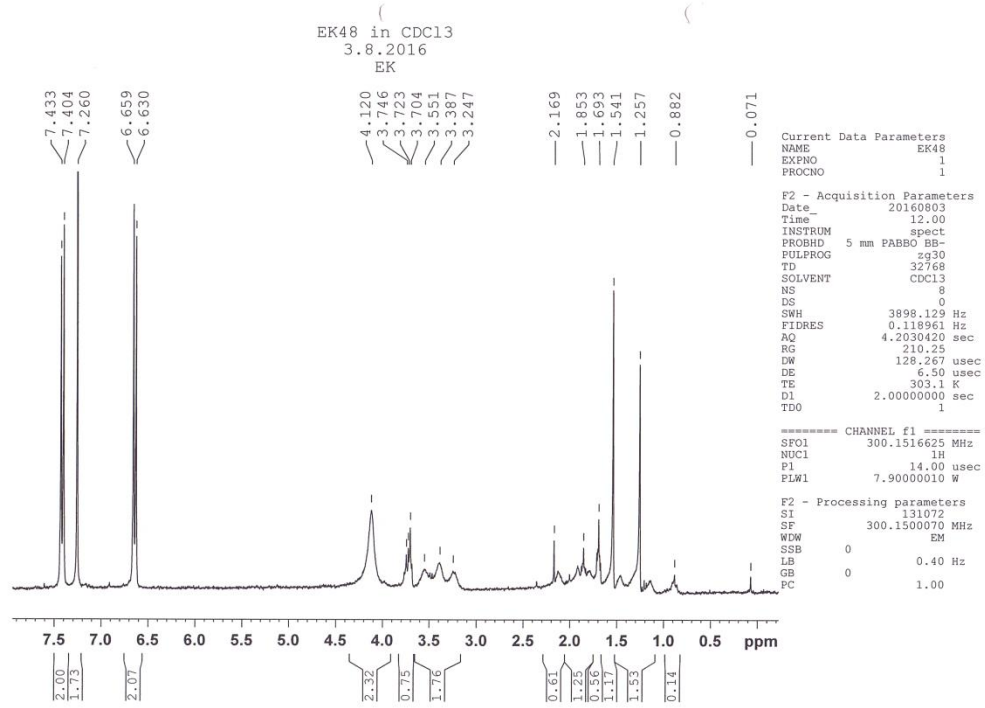
Reaktion 13.8.4 sakan ¹H NMR-spektri



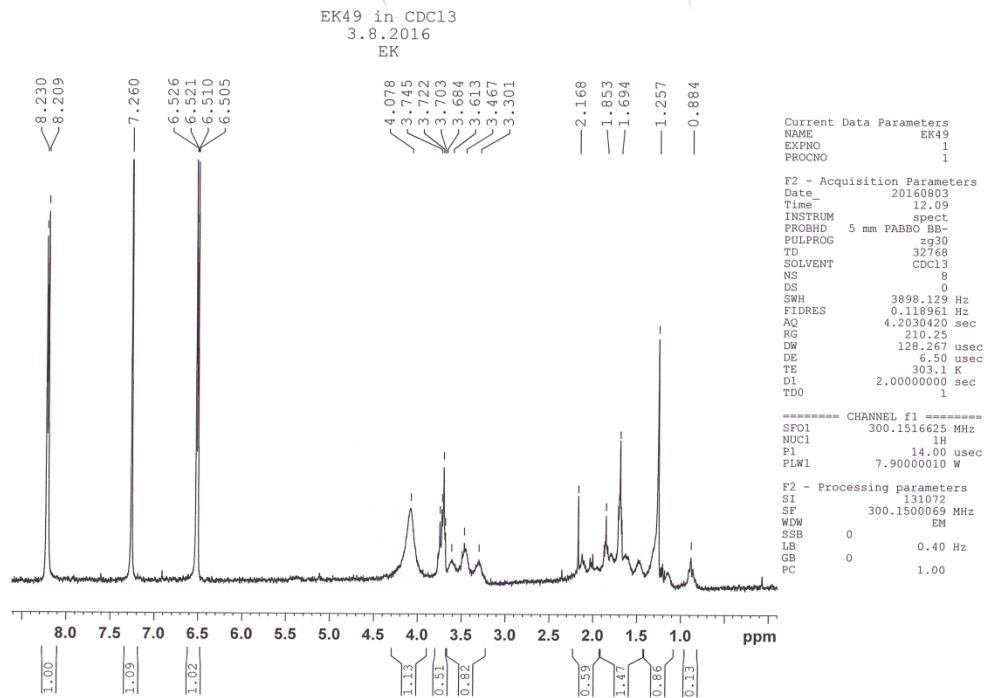
Reaktion 13.8.4 liuksesta kuivatun tuotteen ¹H NMR-spektri



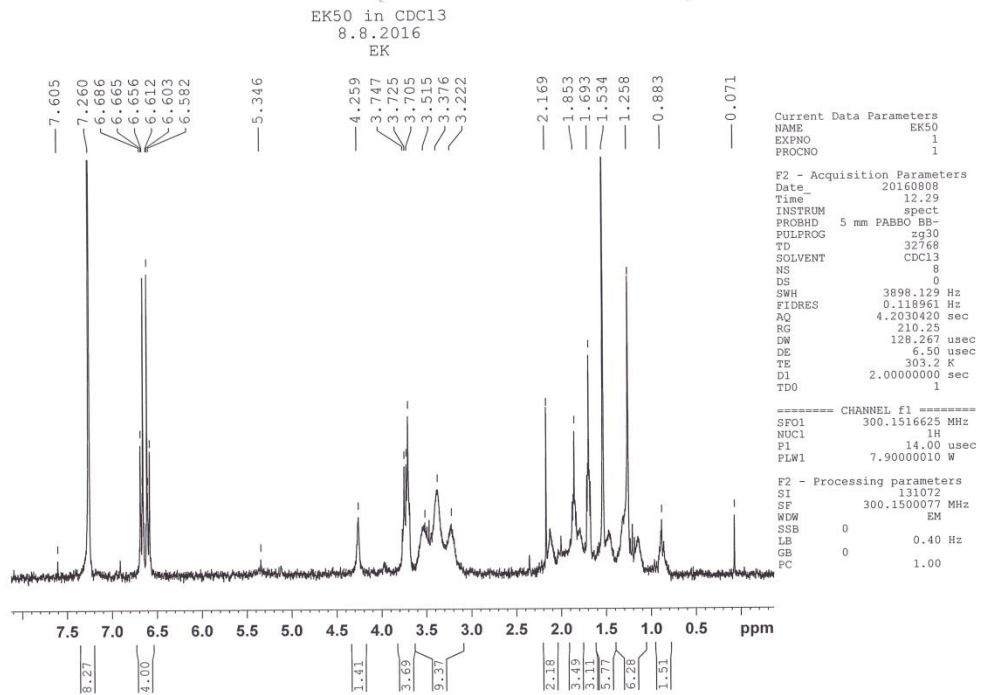
Reaktion 13.8.5 tuotteen ¹H NMR-spektri



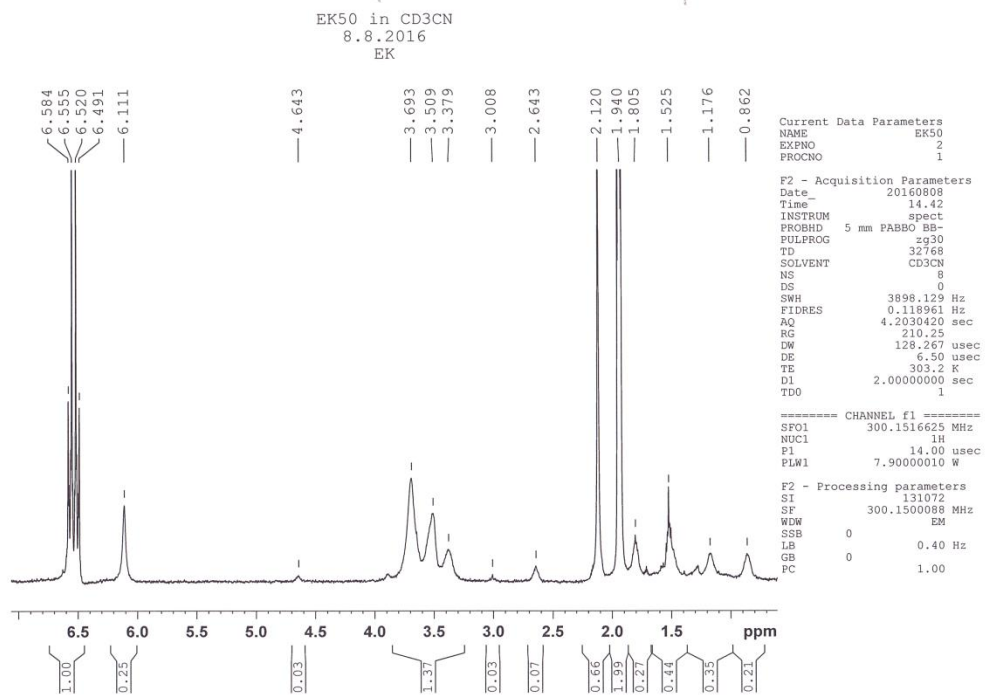
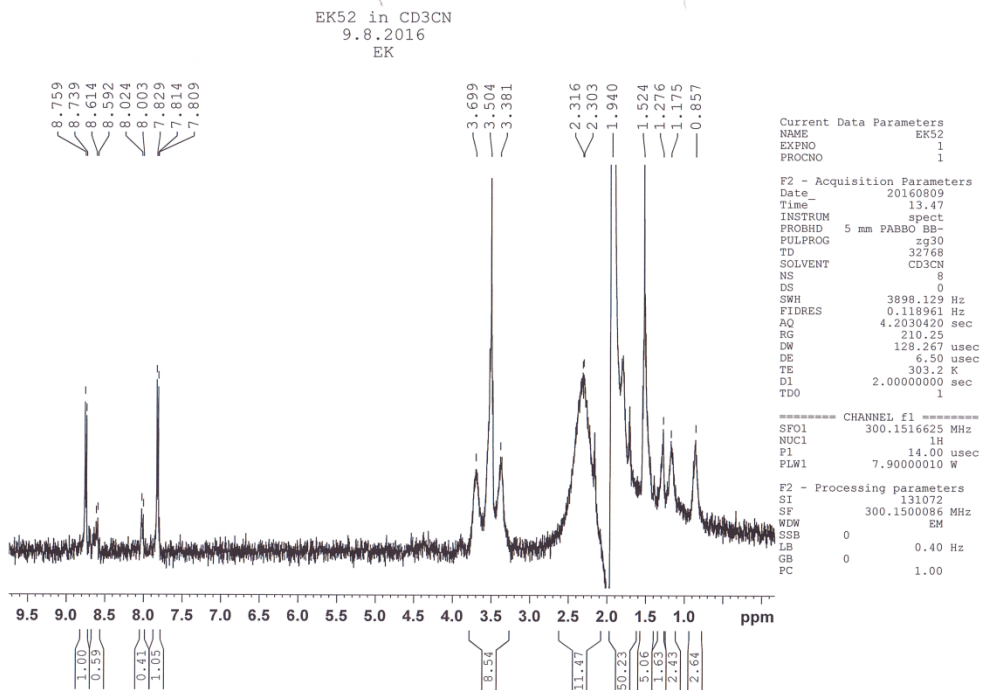
Reaktion 13.9.1 tuotteen ¹H NMR-spektri

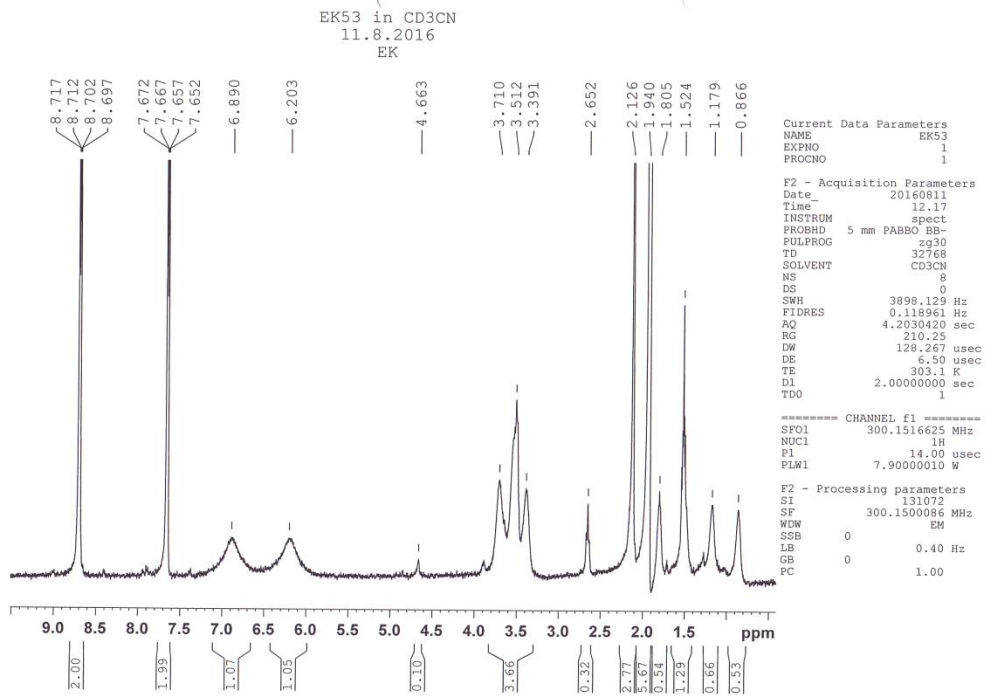


Reaktion 13.9.2 tuotteen ¹H NMR-spektri

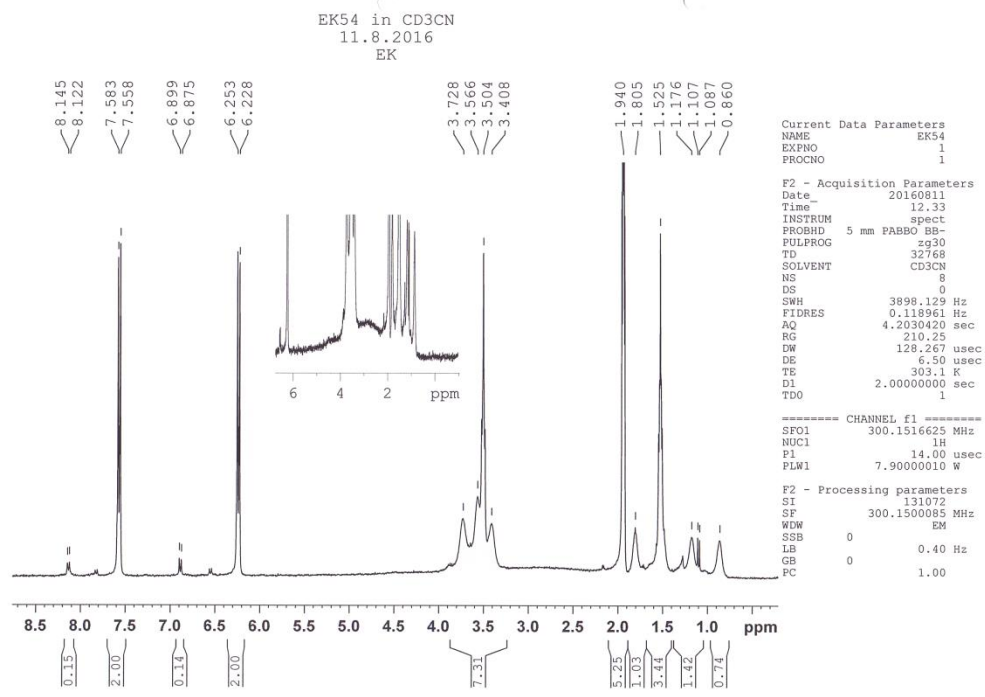


Reaktion 13.9.3 tuotteen ¹H NMR-spektri kloroformissa

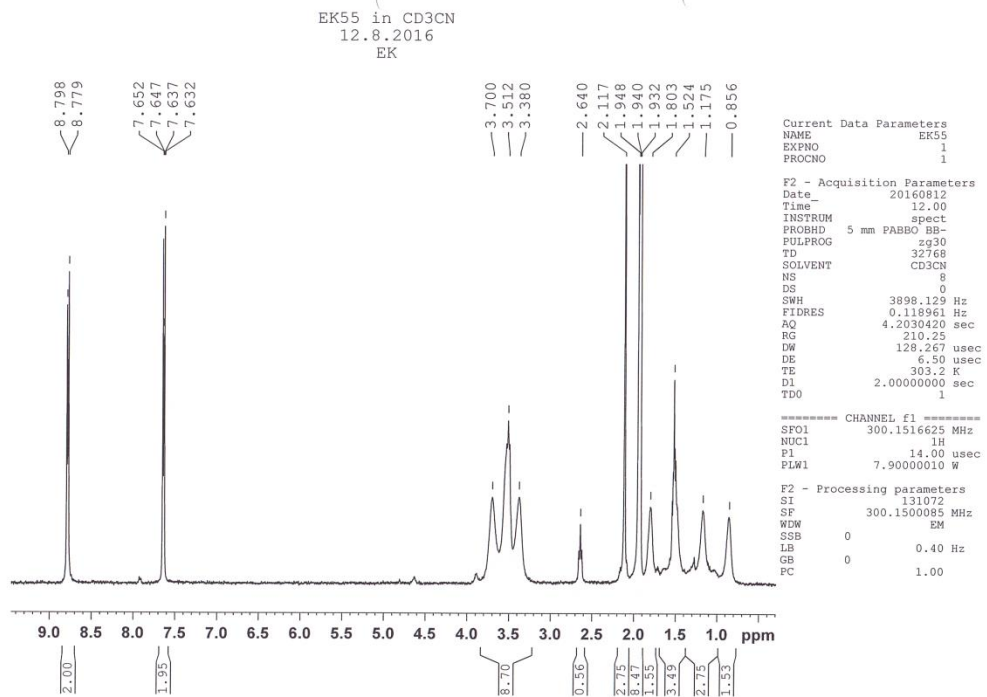
Reaktion 13.9.3 tuotteen ^1H NMR-spektri asetonitrilissäReaktion 13.9.5 tuotteen ^1H NMR-spektri



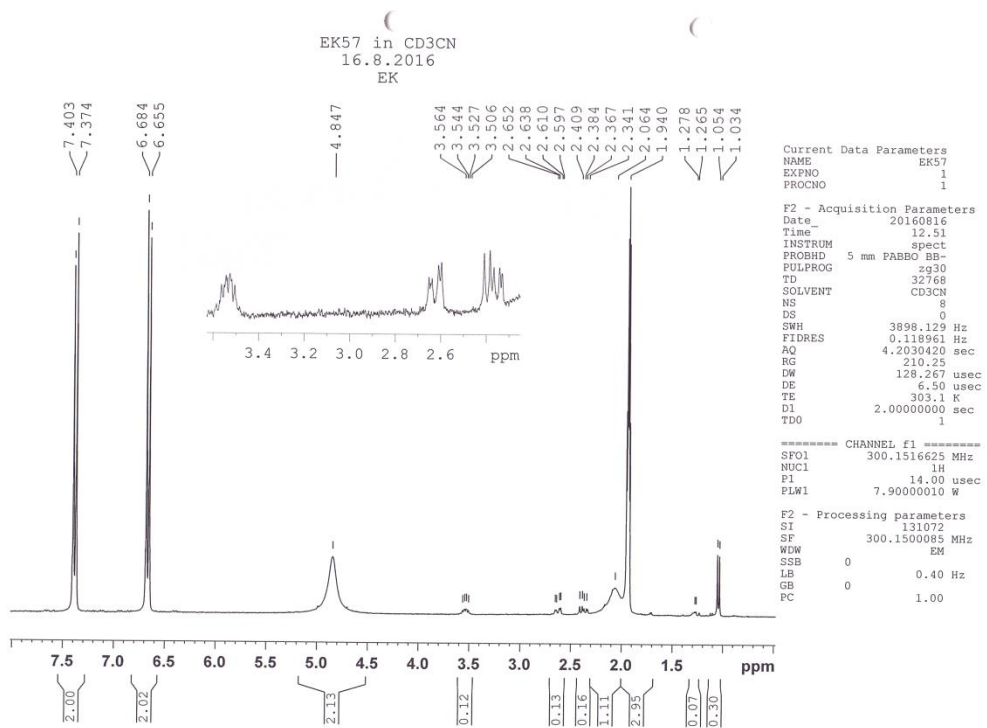
Reaktion 13.9.6 tuotteen ¹H NMR-spektri



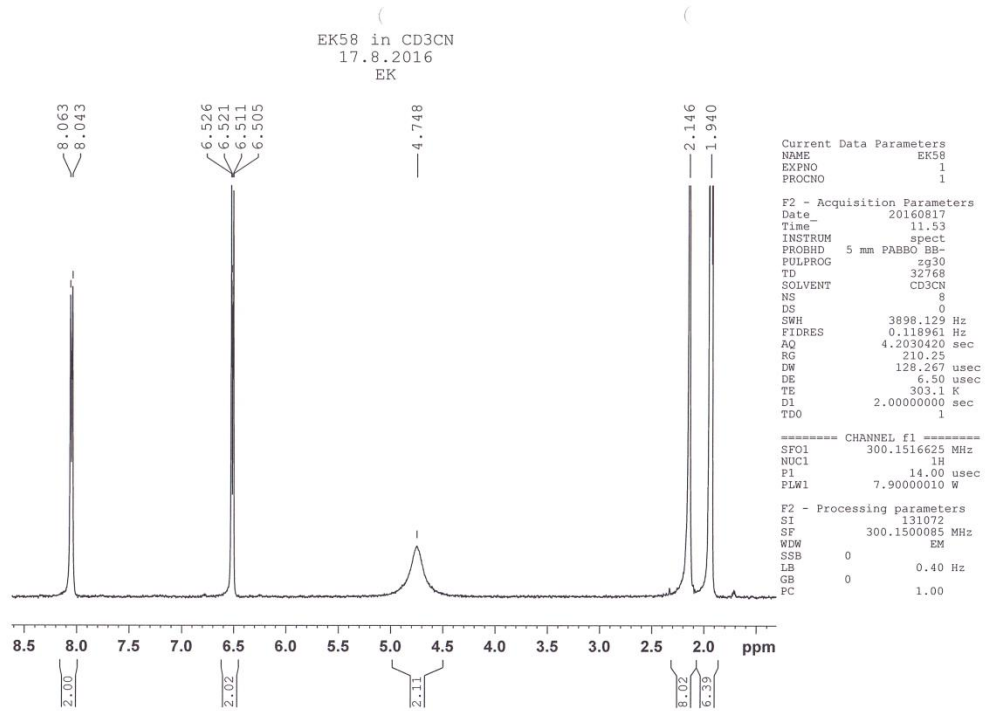
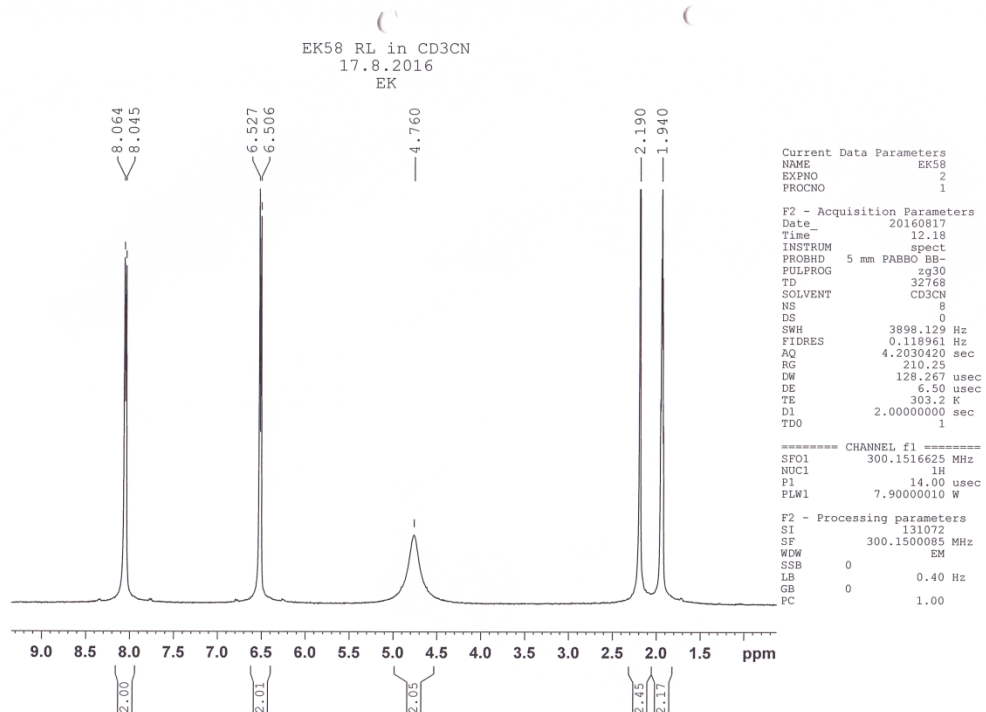
Reaktion 13.9.7 tuotteen ¹H NMR-spektri

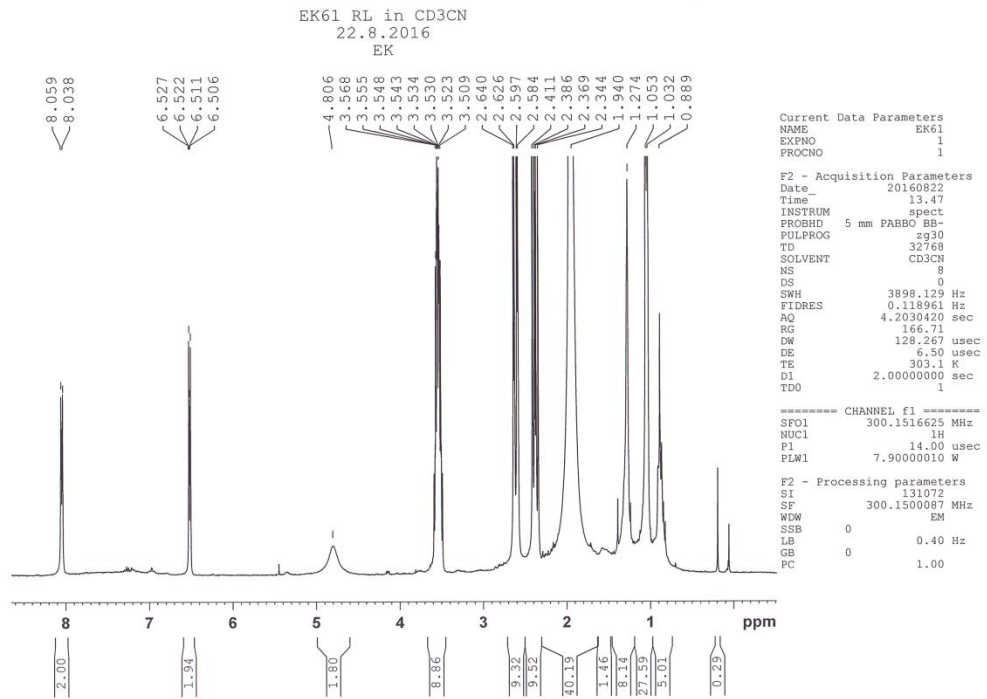


Reaktion 13.9.8 tuotteen ¹H NMR-spektri

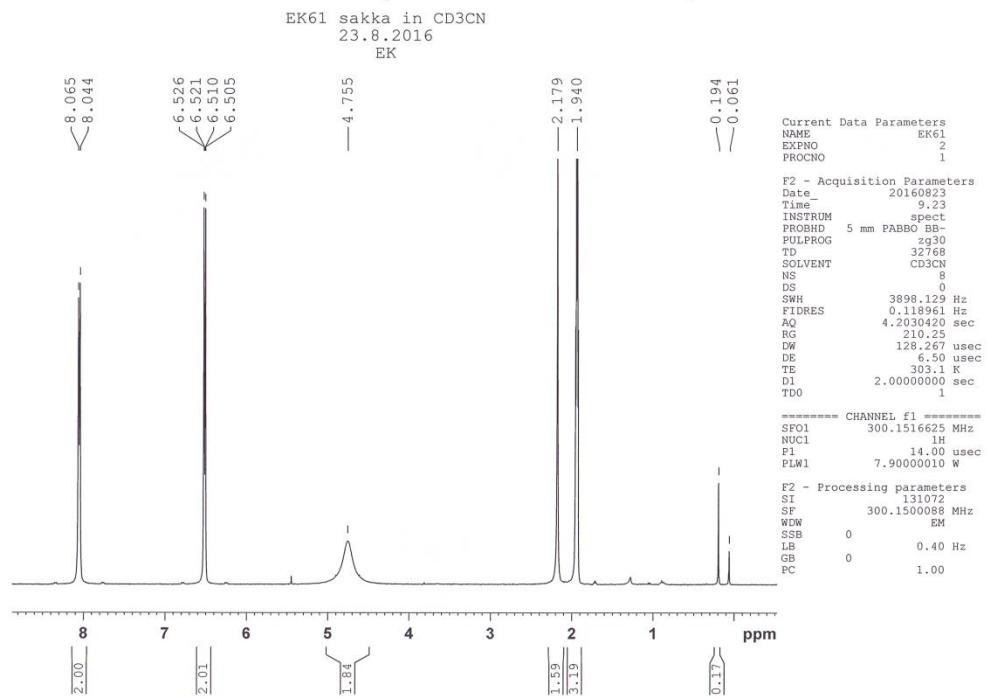


Reaktion 13.10.1 tuotteen ¹H NMR-spektri

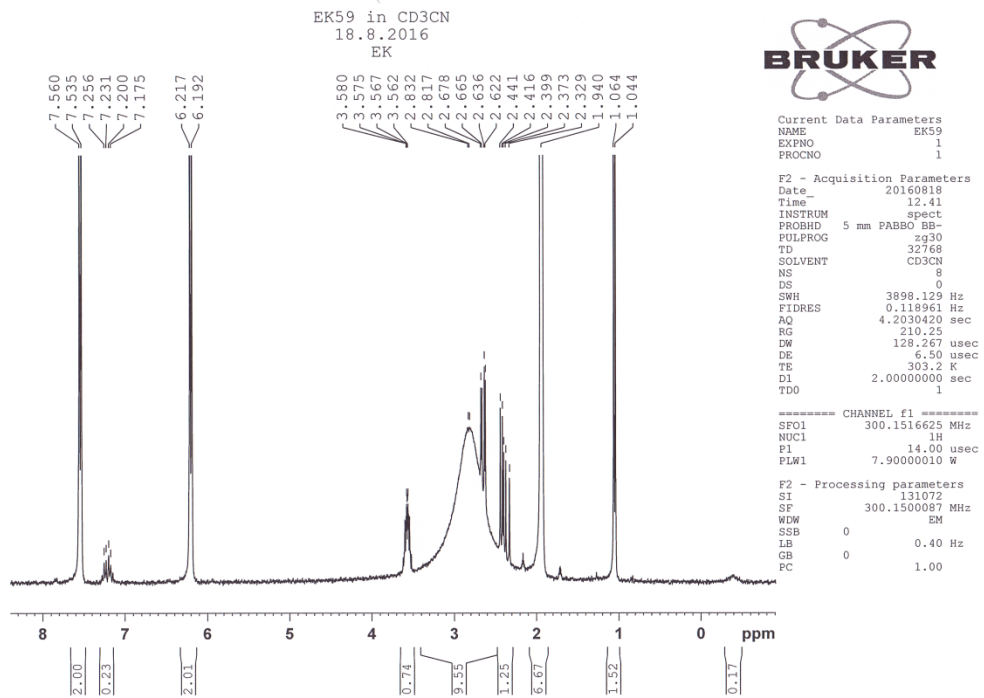
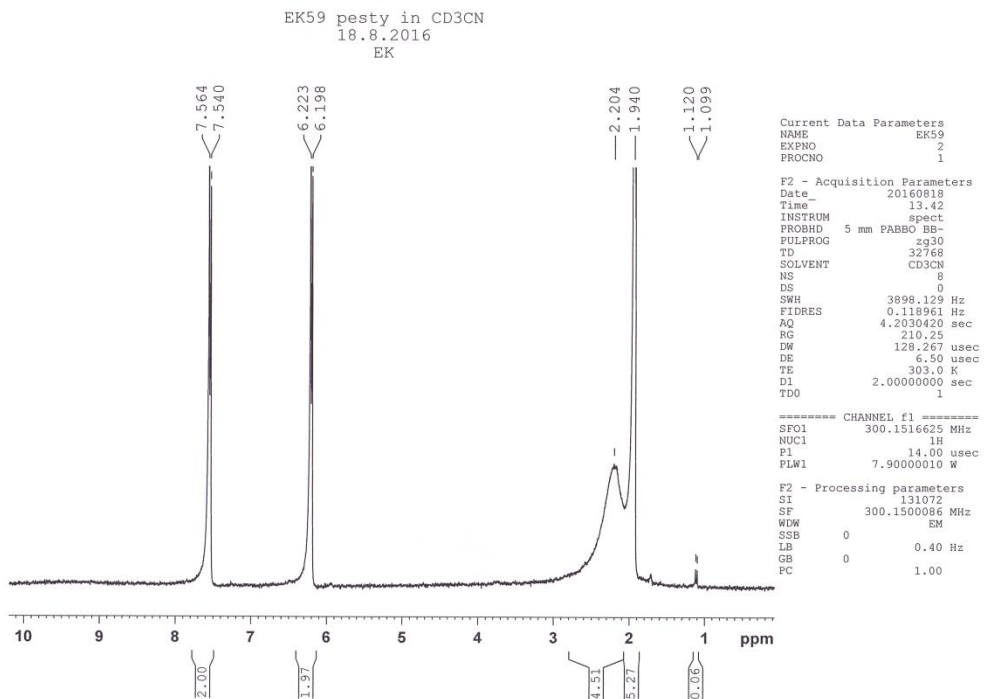
Toluenissa tehdyn reaktion 13.10.2 kiteisen sakan ^1H NMR-spektriToluenissa tehdyn reaktion 13.10.2 liuosfaasista kuivatun tuotteen ^1H NMR-spektri

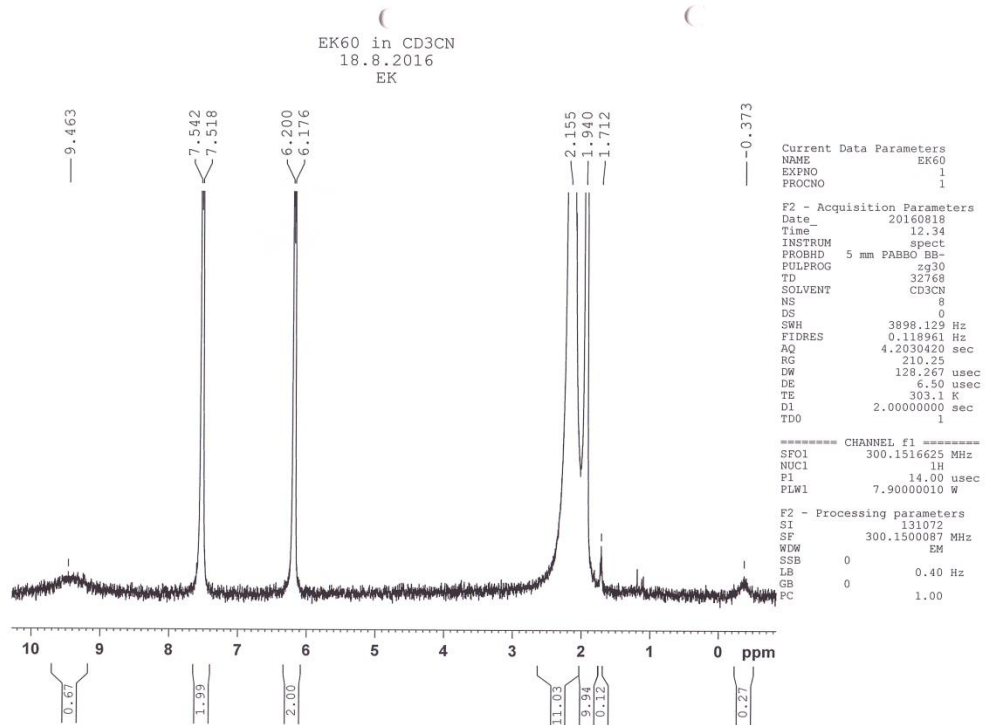
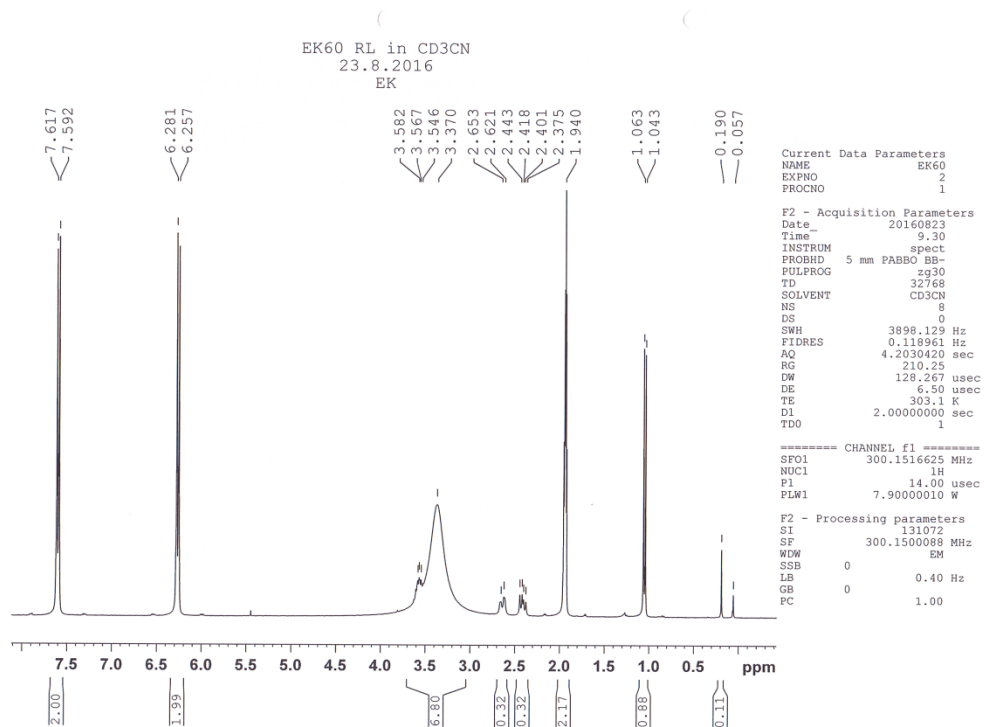


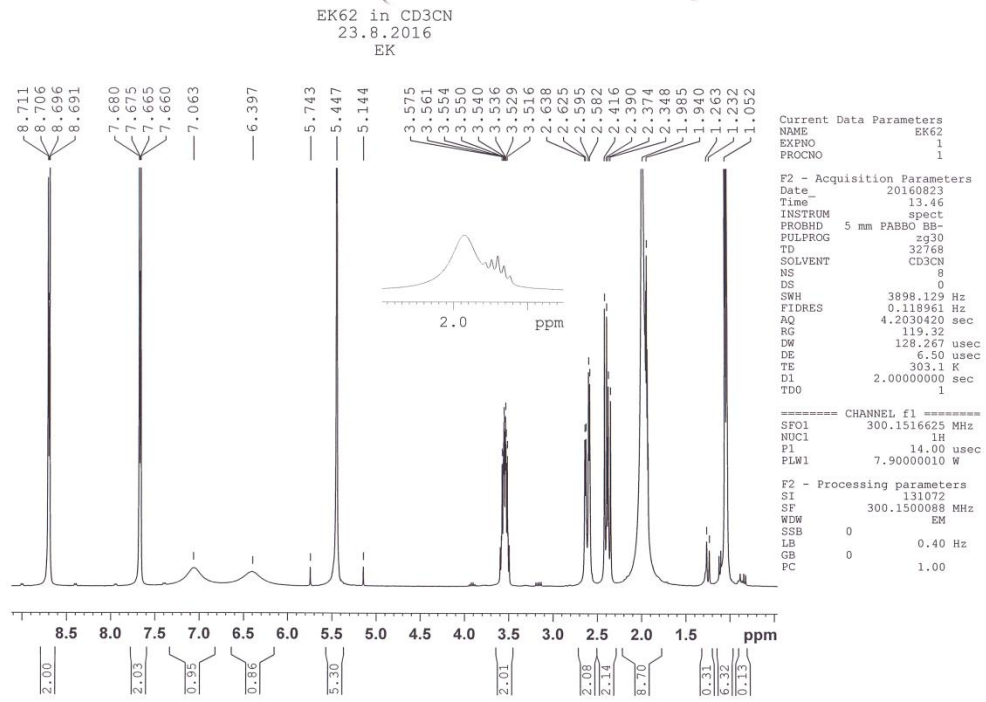
Heksaanissa tehdyn reaktion 13.10.2 tuoteöljyn ^1H NMR-spektri



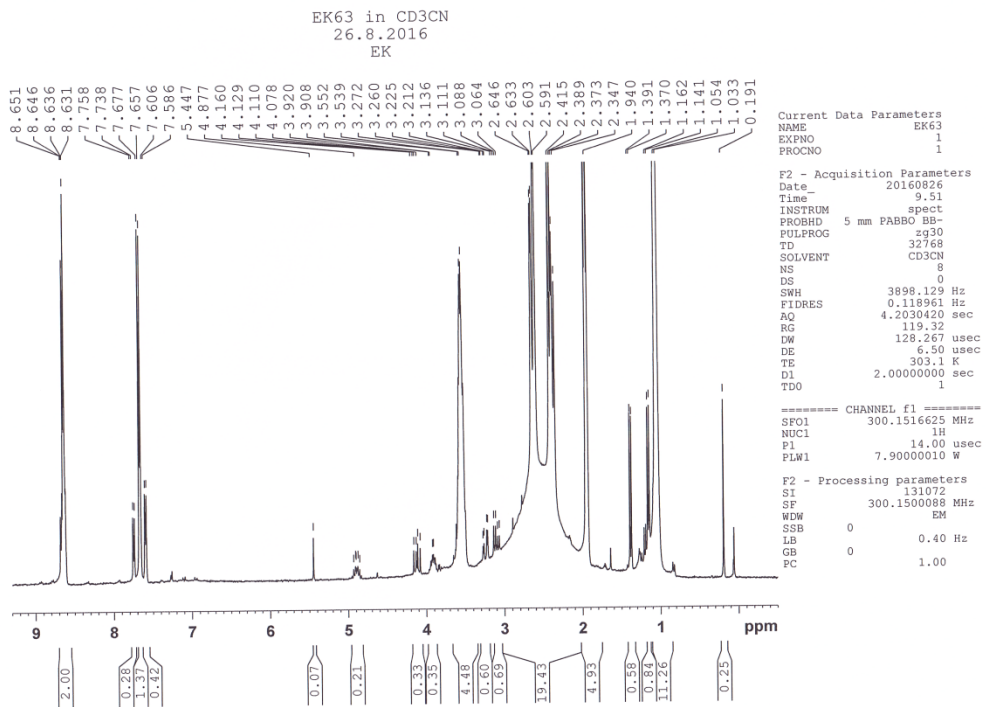
Heksaanissa tehdyn reaktion 13.10.2 sakan ^1H NMR-spektri

Toluenissa tehdyn reaktion 13.10.3 tuotteen ^1H NMR-spektriToluenissa tehdyn reaktion 13.10.3 tetrahydrofuraanilla pestyn tuotteen ^1H NMR-spektri

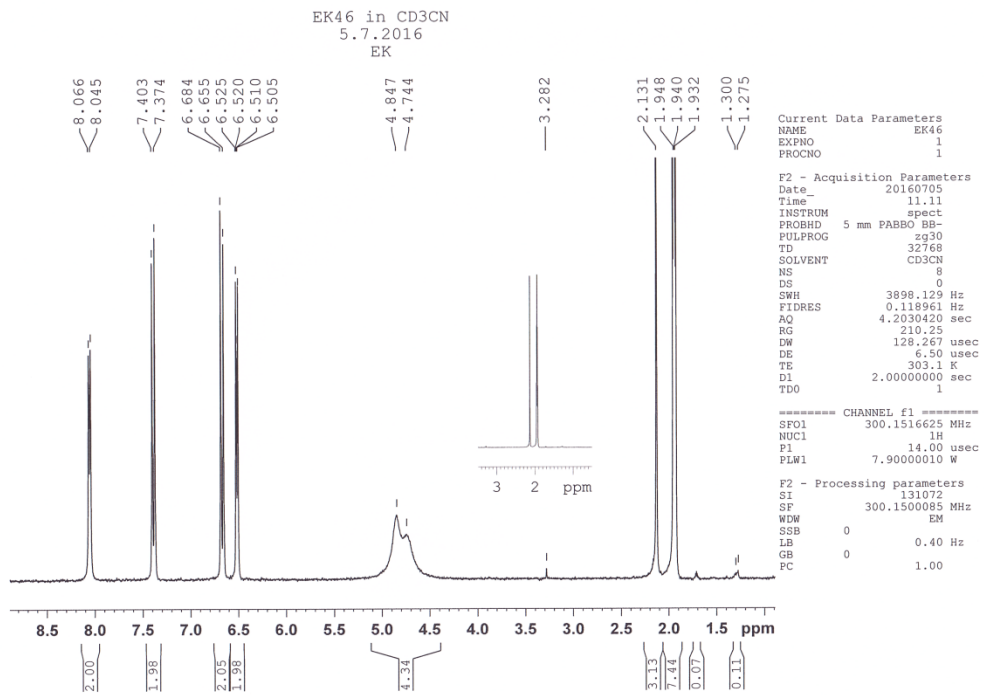
Asetonissa tehdyn reaktion 13.10.3 sakan ^1H NMR-spektriAsetonissa tehdyn reaktion 13.10.3 öljyisen tuotteen ^1H NMR-spektri



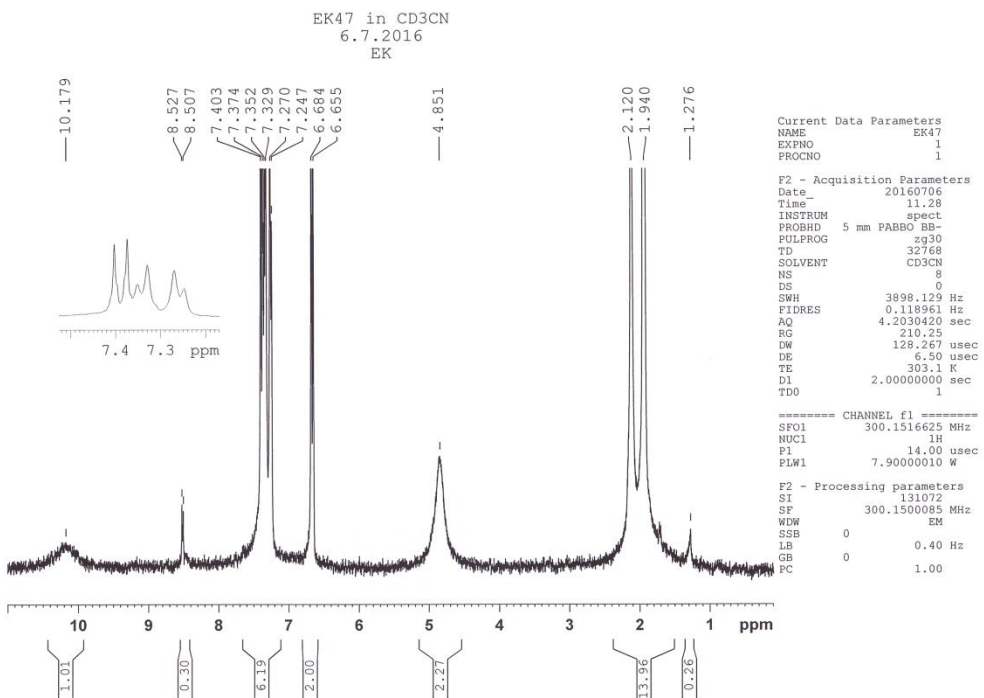
Reaktion 13.10.4 tuotteen ¹H NMR-spektri



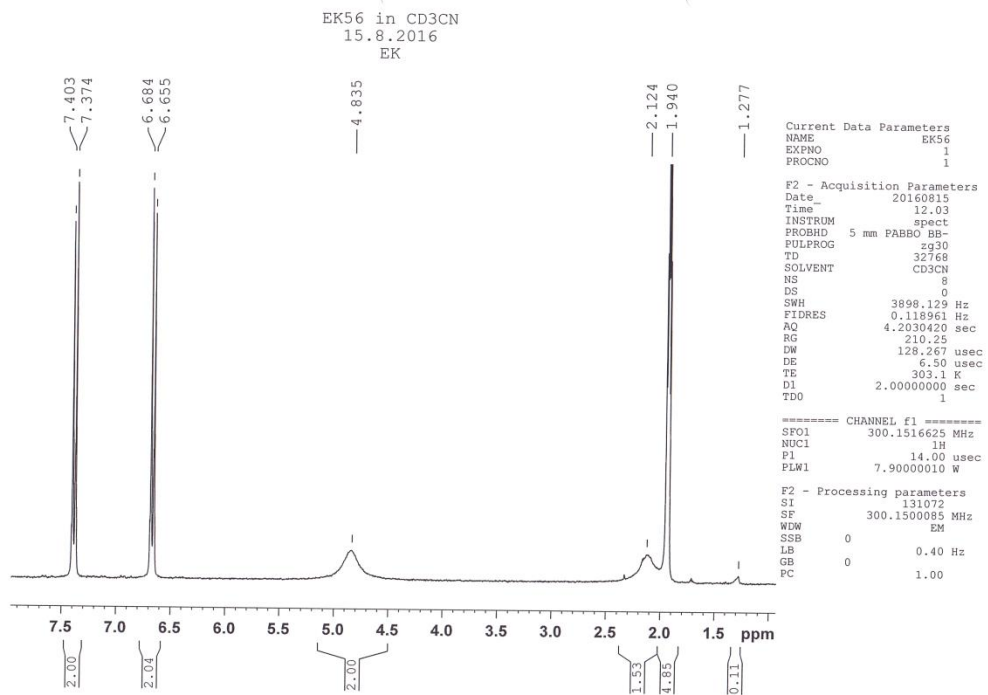
Reaktion 13.10.5 tuotteen ¹H NMR-spektri



Reaktion 13.11.1 tuotteen ¹H NMR-spektri



Reaktion 13.11.2 tuotteen ¹H NMR-spektri

Reaktion 13.11.3 tuotteen ^1H NMR-spektri