

Koordinaatiohäkit ja halogeenisitoutuminen

Pro Gradu –tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

8.6.2020

Niko Rumbin

Tiivistelmä

Tässä Pro Gradu –tutkielmassa käsitellään kahta erityisesti supramolekulaarisen kemian alalla viime aikoina runsaasti tutkittua aihetta: koordinaatiohäkkeitä ja halogeenisitoutumista. Koordinaatiohäkkien molekylaaristen rakenteiden monimuotoisuus ja käyttökelpoisuus erilaisissa sovelluksissa on tehnyt niistä erityisen tutkitun aiheen viime vuosikymmenien aikana. Vastaavasti halogeenisidoksen luonteen parempi ymmärrys, muista heikoista vuorovaikutuksista eroavat ominaisuudet ja monimuotoiset sovellusalat ovat aiheuttaneet tutkijoiden mielenkiinnon heräämisen tähän ilmiöön. Koordinaatiohäkkeitä käsitellään tässä tutkielmassa erilaisien koordinaation ohjaamaan itsejärjestymiseen perustuvien valmistustekniikoiden kautta. Kustakin valmistustekniikasta on esitetty peruseriaatteet koordinaatiohäkkien valmistukseen ja esimerkkejä valmistetusta koordinaatiohäkistä. Halogeenisidoksesta taas käsitellään sidoksen peruseriaatteet, edelleen kiistanalainen halogeenisidoksen luonne, esimerkkejä vuorovaikutukseen osallistuvista yhdisteistä ja suhdetta muihin vastaaviin heikkoihin vuorovaikutuksiin. Lisäksi käsitellään koordinaatiohäkkien ja halogeenisidoksia sisältävien yhdisteiden yleisiä tutkimusmenetelmiä ja sovelluksia, sekä koordinaatiohäkkeitä, joiden rakenteessa tai toiminnassa hyödynnetään halogeenisidosta.

Tutkielman kokeellisessa osassa suoritettiin kompleksointireaktioita erilaisten sinkkisuolojen ja N-donoriligandien välillä tavoitteena muodostaa koordinaatiohäkkeitä koordinaation ohjaaman itsejärjestymisen avulla. Kahdella potentiaalisella ligandimolekyylillä suoritettiin kokeita aiemmin kirjallisuudessa mainittujen, niin sanottujen halonium-koordinaatiohäkkien analogirakenteiden muodostamiseksi. Lisäksi tarkasteltiin halogeenisidosdonorien läsnäolon vaikutusta itsejärjestymisprosesseihin sekä häkkien muodostuksen osalta, että myös vain pelkkien ligandien läsnä ollessa. Syntetisoiduista yhdisteistä yksikideröntgendiffraktometrialla karakterisoitiin yhteensä neljä häkkimäistä rakennetta, neljä kompleksiyhdistettä, viisi ligandirakennetta, seitsemän halogeenisidoksia sisältänyttä rakennetta ja kolme jaetun varautuneen protonin rakennetta. Lisäksi kaikki työssä syntetisoidut ligandit analysoitiin termoanalyttisillä menetelmillä.

Esipuhe

Aloitin tämän Pro Gradu –tutkielman melko tarkalleen vuosi sitten kysymällä Manu Lahtiselta mielenkiintoisia aiheita gradun tekoon. Työ aloitettiin kokeellisella osalla ja aiheeksi valikoitui tällöin koordinaatiohäkit. Halogeenisitoutuminen otettiin mukaan tarkasteluihin syksyllä ja kokeellista osaa ohjattiin samalla myös halogeenisitoutumisen tarkastelun suuntaan.

Haluan kiittää ohjaajaani Manu Lahtista mielenkiintoisen graduaiheen tarjoamisesta ja asiantuntevasta ohjauksesta. Haluan kiittää myös perhettäni, ystäviä ja erityisesti kihlattuani, joka on joutunut kuuntelemaan gradujuttujani lähes kyllästymiseen asti, mutta siitä huolimatta tukenut tekemistäni.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	vi
<u>I KIRJALLINEN OSA</u>	
1. Johdanto	1
2. Yleisesti häkkiyhdisteistä ja koordinaatiohäkeistä	2
3. Koordinaatiohäkkien valmistustekniikat	3
3.1. Suuntaava sitoutuminen	4
3.2. Symmetriainteraktio	7
3.3. Tahkokeskeinen itsejärjestyminen	9
3.4. Heikko sitoutuminen	11
3.5. Dimetallinen rakennusyksikkö	11
3.6. Ligandit ja niiden rooli koordinaatiossa	16
3.6.1. Kationiset ligandit	16
3.6.2. Neutraalit ligandit	18
3.6.3. Anioniset ligandit	19
3.7. Noodimetallit	21
4. Koordinaatiohäkkien toiminnallisuus	22
5. Halogeenisidos	25
5.1. Halogeenisidoksen luonne	26
5.2. Halogeenisidosdonorit ja -akseptorit	29
5.3. Suhde muihin vastaaviin heikkoihin vuorovaikutuksiin	32
6. Halogeenisidoksen esiintyminen koordinaatiohäkeissä	32
7. Tutkimusmenetelmät	35

7.1. Röntgenkristallografia	35
7.1.1. Kiteytymen menetelmät	36
7.2. Massaspektrometria	39
7.3. NMR-spektroskopia	41
8. Sovellusalat	44
9. Yhteenveto ja tulevaisuuden näkymät	47
<u>II KOKEELLINEN OSA</u>	48
10. Laitteet, menetelmät ja reagenssit	48
11. Synteetit	51
11.1. Ligandiprekursorien synteetit	51
11.2. Ligandisynteetit	53
11.3. Anioninvaihdot	59
12. Kiteytykset ja kompleksointireaktiot	61
12.1. Liuoksien valmistukset	61
12.2. Ligandien kiteytykset	63
12.3. Kompleksointireaktiot: kahden komponentin reaktiot	64
12.3.1. Ligandien reaktiot eri sinkkisuolojen kanssa	64
12.3.2. Ligandit halogeenisidosdonorin kanssa	72
12.4. Kolmen komponentin systeemit	73
12.4.1. Jodi halogeenisidosdonorina	73
12.4.2. 1,4-dijodotetrafluorobentseeni halogeenisidosdonorina	78
12.4.3. Haloniumhäkkikokeet	79
13. Karakterisointi	80
13.1. Yksikideröntgendiffraktometria	81
13.1.1. Kiderakenneanalyysit: ligandit	82
13.1.2. Kiderakenneanalyysit: häkkimäiset rakenteet	86

13.1.3. Kiderakenneanalyysit: kompleksit	93
13.1.4. Kiderakenneanalyysit: halogeenisidosrakenteet	98
13.1.5. Kiderakenneanalyysit: jaetun varautuneen protonin rakenteet	110
13.2. Termoanalyysi	114
14. Johtopäätökset	120
15. Lähteet	122
16. Liitteet	133

Käytetyt lyhenteet

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Kansainvälinen teoreettisen ja sovelletun kemian liitto)
MOC	Metal-organic cage, metal-organic container (Metalliorgaaninen häkki, metalliorgaaninen säiliö)
MOP	Metal-organic polyhedra (Metalliorgaaninen polyedri)
MOF	Metal-organic framework (Metalliorgaaninen verkkorakenne)
MOM	Metal-organic material (Metalliorgaaninen materiaali)
DABCO	1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktaani
DFT	Density functional theory (Tiheysfunktionaaliteoria)
ESI	Electron-spray ionisation (Sähkösumutusionisaatio)
CSI	Cold-spray ionisation (Kylmäsumutusionisaatio)
NMR	Nuclear magnetic resonance (Ydinmagneettinen resonanssi)
BRCA	4-(N-bromoasetyyli)aminobentsoehappo
m-BRCA	3-(N-bromoasetyyli)aminobentsoehappo
TBMTEB	1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trietyylibentseeni
DITFB	1,4-dijodotetrafluorobentseeni
TFSI	bis(trifluorometyylisulfonyyli)imidi
Otf	Triflaatti, trifluorimetaanisulfonaatti
MeCN	Asetonitrili
EtOAc	Etyyliasettaatti

I KIRJALLINEN OSA

1. Johdanto

Koordinaatiohäkkejä ja näiden ominaisuuksia on tutkittu kasvavissa määrin edellisten kahden vuosikymmenen aikana. Erilaisia valmistustekniikoita käyttämällä monet tutkimusryhmät ovat syntetisoineet ja karakterisoineet valtavat määrät erilaisia häkkirakenteita.¹⁻³ Myös potentiaalisia ja jo sovellettuja käyttökohteita tunnetaan. Koordinaatiohäkkien ominaisuuksia on onnistuttu hyödyntämään esimerkiksi kemiallisien reaktioiden katalyysissä,^{4,5} vierasmolekyylien sitomisessa ja tunnistamisessa⁶ tai stereoselektiivisessä synteessissä.⁷ Häkkirakenteiden monimuotoisuus ja lukuisat toiminnalliset ominaisuudet ovat tarjonneet monille tutkijoille runsaasti työtä uusien rakenteiden ja käyttökohteiden löytämiseksi.^{2,3}

Myös halogeenisitoutumista on tutkittu kasvavissa määrin erityisesti viime vuosikymmenen aikana. Viime aikoina on havaittu, että halogeenisitoutumista ilmenee monissa biologisissa prosesseissa ja ilmiötä voidaan hyödyntää esimerkiksi lääkesuunnittelussa.⁸ Halogeenisidoksen hyödyntämistä on tutkittu myös esimerkiksi orgaanisten reaktioiden katalyysissä, kidesuunnittelussa ja optisissa systeemeissä. Halogeenisidoksen muista heikoista vuorovaikutuksista poikkeavat ominaisuudet ja sovellukset ovat mahdollistaneet suuret määrät tutkimuksia, joissa selvitetään halogeenisidoksen toimintaperiaatetta ja uusia potentiaalisia sovellusaloja.⁹

Tässä Pro Gradu –tutkielman kirjallisessa osiossa käsitellään molempia ilmiöitä aluksi erikseen. Tämän jälkeen käsitellään koordinaatiohäkkejä, joissa on hyödynnetty halogeenisitoutumista joko rakenteessa, tai toiminnallisuudessa. Lopuksi käsitellään pääasiassa erikseen sekä koordinaatiohäkkien, että halogeenisidoksia sisältävien yhdisteiden karakterisointimenetelmiä, sovellusaloja ja tulevaisuuden näkymiä.

2. Yleisesti häkkiyhdisteistä ja koordinaatiohäkeistä

IUPAC:n (*eng.* International Union of Pure and Applied Chemistry) määritelmän mukaan häkki on aggregaatti molekyyleistä, jotka ympäröivät esimerkiksi termisellä tai fotokemiallisella dissosiaatiolla muodostuneita fragmentteja tyypillisesti kondensoituneessa faasissa.¹⁰ Häkkiyhdiste taas on polysyklinen yhdiste, jolla on häkkimäinen muoto, tai inkluusioyhdiste, missä häkkiin on liittynyt vierasmolekyyli ei-kovalenttisella sidoksella.¹¹ Nämä määritelmät pitävät sisällään koordinaatiohäkkien lisäksi monia muitakin häkkimäisiä yhdisteitä.

Koordinaatiohäkki ei ole ainoa yleisesti käytetty nimitys koordinaatiosidoksen sisältävistä häkkimäisistä yhdisteistä. Koordinaatiohäkki-termin lisäksi tai synonyyminä kirjallisuudessa tunnetaan ainakin termit metalliorganinen häkki (*eng.* metal-organic cage, MOC) tai samalla englanninkielisellä lyhenteellä metalliorganinen säiliö (*eng.* metal-organic container, MOC),¹² supramolekulaarinen häkki¹³, supramolekulaarinen koordinaatiokompleksi² ja nanohäkki¹⁴. Joskus käytetään myös häkin geometrian perusteella muodostettua nimeä, tai termiä metalliorganinen polyedri (*eng.* metal-organic polyhedra, MOP).¹⁵ Koska termistö alan eri tutkimuksissa on sekalaista ja tunnetaan myös metallittomia koordinaatiohäkin määritelmään sopivia yhdisteitä, selvyuden vuoksi tässä tutkielmassa käytetään koordinaatiosidoksen sisältävistä häkkimäisistä yhdisteistä nimitystä koordinaatiohäkki, vaikka tutkittavat häkit sopisivat myös muihin edellä mainittujen määritelmien joukkoon.

Koordinaatiohäkeillä ja metalliorganisilla verkkorakenteilla (*eng.* metal-organic framework, MOF) on yhtäläisyyksiä rakenteessaan, valmistusmenetelmässään ja käyttökohteissaan. Sekä useimmat koordinaatiohäkit että MOF:t koostuvat noodimetalleista, jotka linkittyvät toisiinsa orgaanisten ligandien avulla. Kirjallisuudesta on löydettävissä myös molemmat yhdisteryhmät sisältävä määritelmä, metalliorganinen materiaali (*eng.* metal-organic material, MOM). MOF:t ovat rakenteeltaan jatkuvia, toisin kuin koordinaatiohäkit, jotka ovat diskreettejä.²

Koordinaatiohäkkeitä käsittelevässä kirjallisuudessa rakenteet ilmoitetaan yleisesti muodossa M_xL_y , missä M_x kertoo häkkirakenteessa olevien metalliatomien määrän ja L_y metallikeskuksiin sitoutuneiden ligandien määrän. Suurin osa valmistetuista koordinaatiohäkeistä on varauksellisia, tyypillisesti kationisia. Tästä syystä varauksen tasapainottamiseksi käytetään yleisesti ei-koordinoivia tai heikosti koordinoivia vastakkaisen varauksen ioneja. Esimerkiksi kationisien häkkirakenteiden varauksen tasapainottamiseksi käytetään yleisesti heksafluorofosfaatti-, tetrafluoroboraatti- tai triflaatti-anioneita. Nämä eivät siis osallistu koordinaatiosidoksin häkkirakenteeseen ja ne ovat tyypillisesti jätetty pois koordinaatiohäkkeitä esittävistä kiderakennekuvista kuvien selvyiden vuoksi, ellei niillä ole jotakin funktiota häkkirakenteessa.^{1,3,16}

Isäntä-vieraskemian näkökulmasta koordinaatiohäkit voivat toimia isäntänä sopivalle vierasmolekyylille. Merkittävänä osana koordinaatiohäkkien tutkimuksessa onkin ollut löytää esimerkiksi potentiaalisia vierasmolekyylejä, jotka voivat sitoutua koordinaatiohäkin sisälle, tai kemiallisissa reaktioissa muodostuneita reaktiivisia välituotteita, jotka voivat säilyä pysyvinä koordinaatiohäkin sisällä.¹

3. Koordinaatiohäkkien valmistustekniikat

Koordinaatiohäkkien suunnittelua ja valmistamista voidaan lähestyä erilaisista näkökulmista. Ligandin ja noodimetallin valinnalla ja suunnittelulla voidaan vaikuttaa siihen, minkälainen koordinaatiohäkki voidaan muodostaa. Strategiat pohjautuvat koordinaatiosidoksen muodostumiseen metallin ja ligandin välille ja häkkirakenteen muodostumiseen koordinaation ohjaaman itsejärjestymisen (*eng.* coordination-driven self-assembly) avulla.²

Metallikoordinaation ja reagoivien komponenttien (metalli, ligandi) välisen affiniteetin ohjaama itsejärjestymisen tapahtuu tyypillisesti liuostilassa. Metallin ja ligandin välille muodostuu spontaanisti koordinaatiosidoksia, ja lopputuloksena on yksi termodynaamisesti suotuisa tuote. Koordinaation suuntaavuus ja ennustettavuus metallin

ja ligandin välillä on tärkeässä roolissa itsejärjestymisessä. Metalliligandi-sidoksen energia on tyypillisesti 60–210 kJ/mol, mikä on energialtaan orgaanisten kovalenttisten sidosten (esim. C-C, 377 kJ/mol)¹⁷ ja molekyylien välisien vuorovaikutuksien (esim. vetysitoutuminen, <167 kJ/mol, mutta tyypillisesti 8-42 kJ/mol)¹⁸ energioiden välissä. Tämä mahdollistaa itsejärjestyneiden reaktioiden kineettisen reversiibeliyden, joka voi johtaa jo kerran itsejärjestyneiden tuotteiden uudelleenjärjestymiseen, mikäli uusi tuote on termodynaamisesti pysyvämpi verrattuna lähtöaineisiin tai muihin itsejärjestymisprosessissa muodostuneisiin välivaihe- tai sekundäärituotteisiin.¹





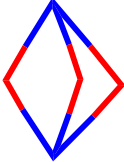
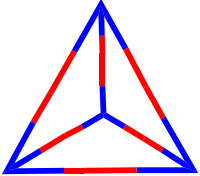
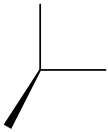
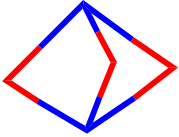
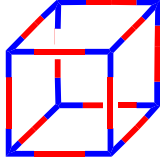
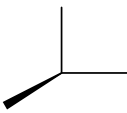
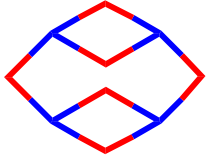
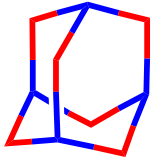
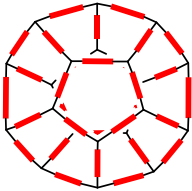
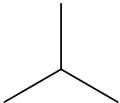
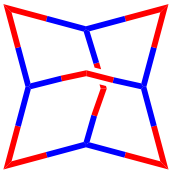
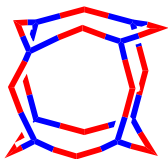
Koordinaatiohäkkien valmistustekniikoita käsittelevässä kirjallisuudessa yleisimmin käytetyt ja sovelletut valmistustekniikat ovat; suuntaava sitoutuminen (*eng.* directional bonding approach, edge-directed self-assembly), symmetriainteraktio (*eng.* symmetry interaction approach), tahkokeskeinen itsejärjestymisen (*eng.* face-directed self-assembly, molecular paneling), heikko sitoutuminen (*eng.* weak link) ja dimetallinen rakennusyksikkö (*eng.* dimetallic building block). Näiden lisäksi tunnetaan myös muita lähestymistapoja koordinaatiohäkkien valmistamiseksi, mutta ne ovat vähemmän käytettyjä kuin yllä mainitut tekniikat, tai ovat niistä erilaisia variaatioita.^{1,2}

3.1. Suuntaava sitoutuminen

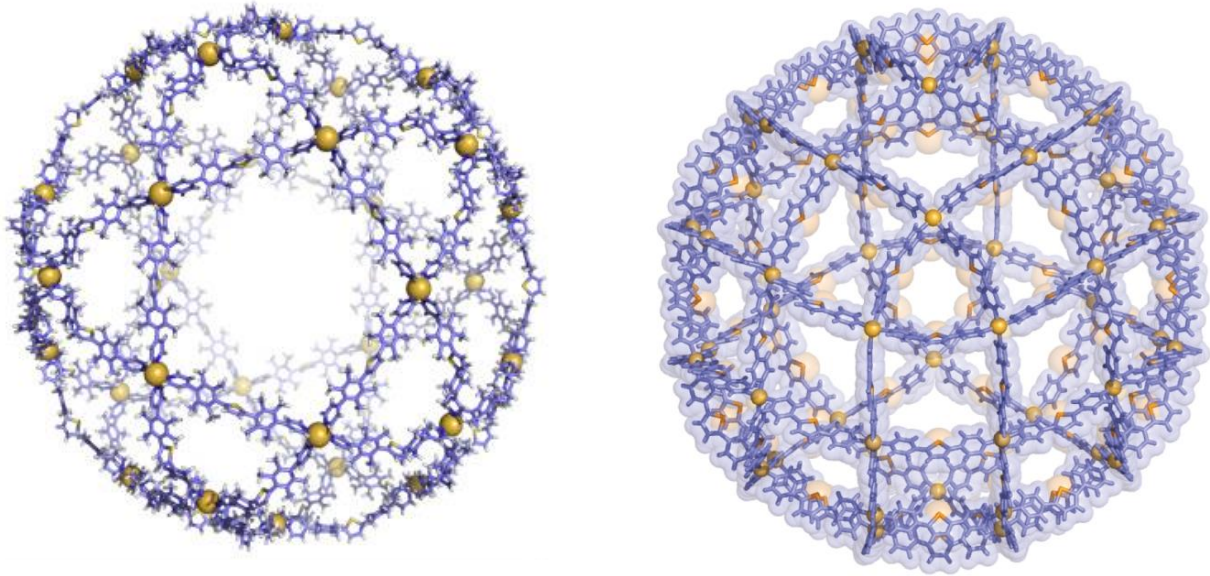
Suuntaavan sitoutumisen strategiassa on kaksi rakenteellista vaatimusta, jotta strategiaa voidaan käyttää supramolekulaarisien rakenteiden valmistamiseen. Häkin muodostavien prekursoriyksiköiden on oltava rakenteellisesti jäykkiä ja näiden ligandi-metalli-ligandi-sidoksulma on ennalta määrätty. Lisäksi on käytettävä täsmällistä prekursoriyksiköiden välistä stoikiometrista suhdetta, jotta haluttu häkkirakenne voidaan valmistaa. Strategiasta voidaan käyttää myös nimeä särmänsuuntainen itsejärjestymisen, sillä menetelmällä muodostuvien yhdisteiden metalli- ja ligandiosat ovat järjestyneet muodostuneen 3D-kappaleen särmille. Strategiaa on käytetty lukuisien 2D- ja 3D-kappaleiden valmistuksessa.^{1,2,19,20}

Ensimmäisiä esimerkkejä suuntaavan sitoutumisen strategian käytöstä metalliorganisten materiaalien valmistamisessa on M. Fujitan *et al.* julkaisema tutkimus vuodelta 1990, missä tutkimusryhmä valmisti makrosyklisen palladiumkompleksin¹⁹. Tämän jälkeen strategiaa on sovellettu erilaisien kaksi- ja kolmiulotteisten kappaleiden muodostamiseen. Kolmiulotteisten kappaleiden muodostamiseksi vähintään toisen prekursoriyksikön on oltava monihampainen, jossa on enemmän kuin kaksi koordinaatiositoutumiseen osallistuvaa atomia. Mahdollisia prekursoriyksiköiden välisillä kombinaatioilla muodostettuja koordinaatiorakenteiden geometrisia malleja on esitetty kuvassa 1. Esimerkiksi kuvassa esitetyn trigonaalisen bipyramidin muotoinen koordinaatiorakenne on raportoitu M. Fujitan *et al.* tutkimuksessa vuonna 1995. Tässä tutkimuksessa ligandina käytettiin 1,3,5-tris(4-pyridiylimetyyli)bentseeniä ja metallinoodina *cis*-suojattua $[Pd(II)en]^{2+}$ -yksikköä (en = etyleenidiamiini).^{1,2,19-21}

Suurimmat tunnetut synteettiset itsejärjestyneet koordinaatiorakenteet on valmistettu suuntaavan sitoutumisen strategialla. M. Fujitan tutkimusryhmässä on onnistuttu valmistamaan $M_{24}L_{48}$ -polyedri vuonna 2010²² ja $M_{30}L_{60}$ - sekä $M_{48}L_{96}$ -polyedrit vuonna 2016. $M_{30}L_{60}$ - sekä $M_{48}L_{96}$ -polyedrien rakenteet on esitetty alla kuvassa 2. $M_{30}L_{60}$ -polyedri kuuluu Platonin kappaleiden sarjaan ja $M_{48}L_{96}$ -polyedri tetravalenttisten Goldbergin polyedrien sarjaan. Platonin kappaleet ovat säännöllisiä polyedrejä, joiden tahkot ovat keskenään yhteneviä säännöllisiä monikulmioita ja joiden jokaisesta kärjestä lähtee yhtä monta särmää.²³ Tetravalenttiset Goldbergin polyedrit ovat taas kuperia polyedrejä, jotka koostuvat kolmioista ja neliöistä.^{13,24,25}

<p>Ditooppinen yksikkö</p> <p>Tritooppinen yksikkö</p>	 <p>80-90°</p>	 <p>109°</p>	 <p>180°</p>
 <p>60°</p>	 <p>Trigonaalinen bipyramidi</p>	 <p>Tetraedri</p>	
 <p>90°</p>	 <p>Trigonaalinen bipyramidi</p>		 <p>Kuutio</p>
 <p>109,5°</p>	 <p>"Kaksikerroksinen neliö"</p>	 <p>Adamantanoidi</p>	 <p>Dodekaedri</p>
 <p>120°</p>	 <p>Typistetty tetraedri</p>	 <p>Kuboktaedri</p>	

Kuva 1: Esimerkkejä 3D-kappaleista, joita voidaan valmistaa suuntaavan sitoutumisen strategialla yhdistämällä ditooppisia ja tritooppisia yksiköitä. Ditooppiset yksiköt on esitetty punaisella värillä ja tritooppiset yksiköt sinisellä värillä. Kuva on suomennettu ja mukailtu lähteestä.²⁰

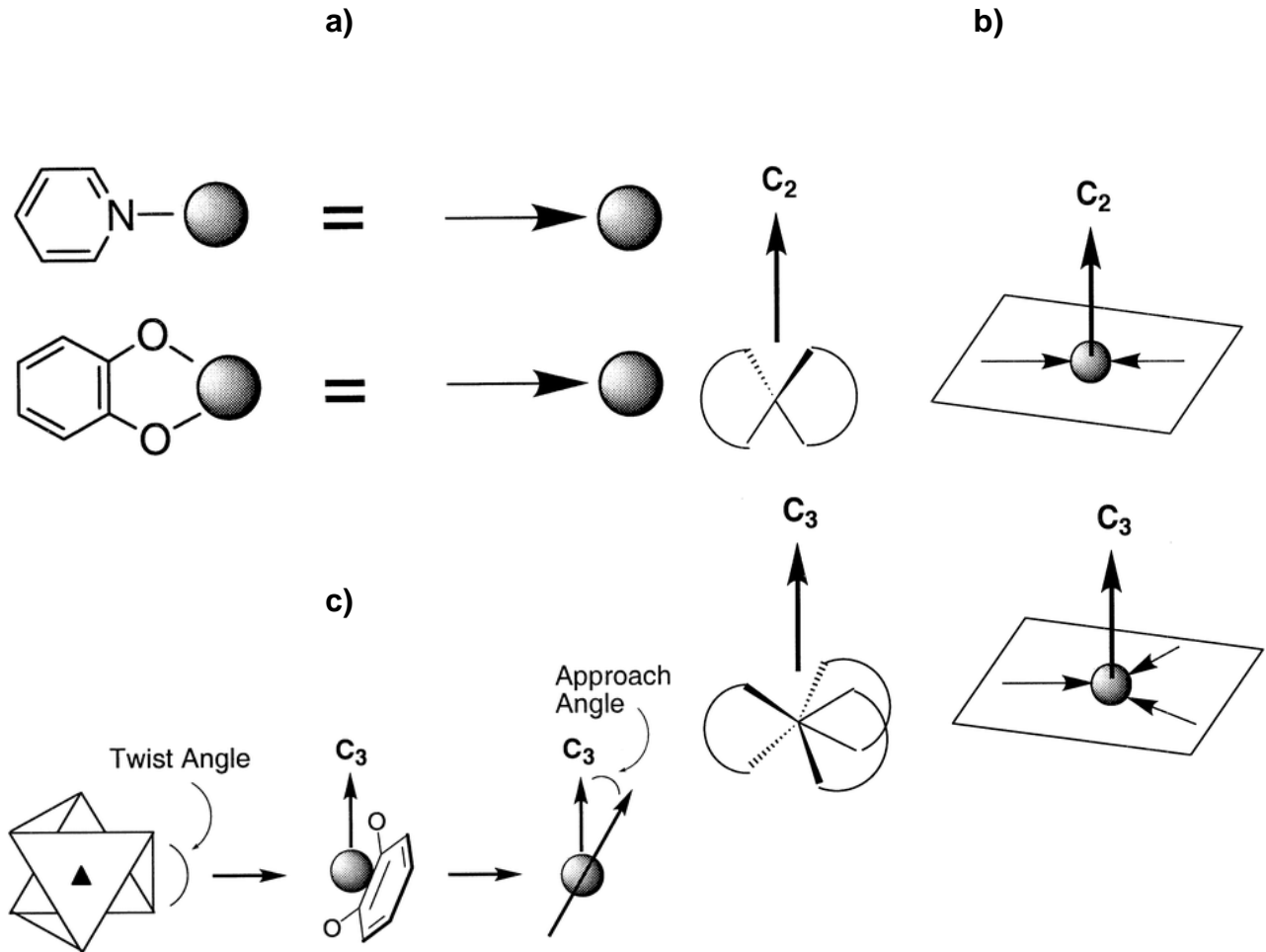


Kuva 2: Vasemmalla on esitetty valmistetun $M_{30}L_{60}$ -polyedrin ja oikealla $M_{48}L_{96}$ -polyedrin rakenne. Noodeina toimivat palladiumionit on esitetty kuvassa oranssilla ja ligandit sinisellä värillä.^{13,24}

3.2. Symmetriainteraktio

Symmetriainteraktio koordinaatiohäkkin valmistustekniikkana perustuu kelatoivan ligandin ja metallin väliseen geometriseen vuorovaikutukseen. Kelatoivan ligandin koordinaatiotapa ja taipumus sitoutua koordinaatiosta vapaan metalliatomin vapaisiin koordinaatiopaikkoihin toimivat järjestymisen ajavina voimina.¹ Symmetriainteraktio on kehitetty rationaaliseksi synteettiseksi lähestymistavaksi korkeasymmetrisien koordinaatioklustereiden valmistukseen. K. Raymondin tutkimusryhmä on määritellyt termejä, jotka kuvaavat symmetriainteraktion geometrisia vuorovaikutuksia. Ligandin ja metallin välisiä vuorovaikutuksia kuvataan koordinaatiovektorilla. Yksihampaisilla ligandeilla tämä koordinaatiovektori on se, joka kuvaa vuorovaikutuksen ligandin koordinaatiosidokseen osallistuvan atomin ja metalli-ionin välillä ja on suuntautunut ligandilta metallille. Kaksihampaisilla ligandeilla tämä vektori puolittaa kelatoivan ryhmän ja suuntautuu kohti metalli-iona. Kelatoivia ligandeja käytettäessä voidaan puhua kelaattitasosta (*eng.* chelate plane). Tämä taso on ortogonaalinen metallikompleksin suhteen ja sille on asettunut kaikki kelatoivan ligandin koordinaatiovektorit. Mikä tahansa symmetrinen koordinaatioklusteri voidaan kuvata näiden kelaattitasojen vuorovaikutuksien välisin termein. Lähestymiskulmalla kuvataan se kulma, joka muodostuu kelatoivan kaksihampaisen

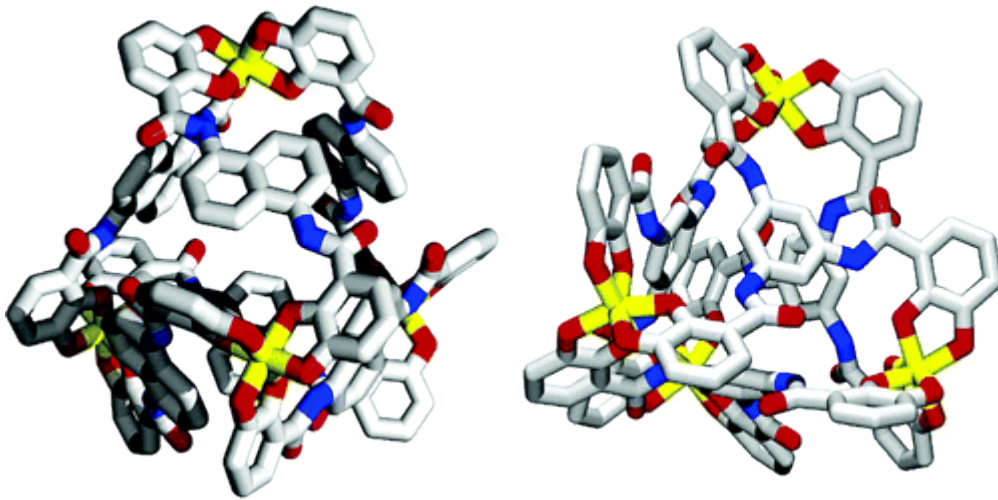
ligandin koordinoivat atomit yhdistävän vektorin ja metallikeskuksen pääsymmetria-akselin välille. Nämä symmetriainteraktion toiminnan pääpiirteet on esitetty kuvassa 3.^{26,27}



Kuva 3: a) Yksihampaisella ligandilla koordinaatiovektori on vektori ligandin koordinoivasta atomista metalli-ioniin. Kaksihampaisilla ligandeilla tämä vektori puolittaa kelatoivan ryhmän ja suuntautuu kohti metalli-onia. b) Kaikki kelatoivan ligandin koordinaatiovektorit ovat asettuneet kelaattitasolle. c) Lähestymiskulmalla kuvataan kelatoivan ligandin koordinoivien atomien välisen vektorin ja metallikeskuksen pääsymmetria-akselin välinen kulma.²⁶

Erityisesti valmistustekniikan pioneerina toiminut K. Raymondin tutkimusryhmä on syntetisoinut lukuisia koordinaatiohäkkeitä eri ligandeilla ja metallikeskuksilla käyttäen

symmetriainteraktiota. Hyvänä esimerkkinä symmetriainteraktion käytöstä valmistustekniikkana voidaan mainita tutkimusryhmän vuoden 2005 julkaisu, missä häkkirakenteen muodostamiseksi käytettiin kolmilukuisen kiertosymmetrian omaavia ligandeja yhdessä erilaisten hapetusluvulla III olevien metallien ja titaani(IV):n kanssa. Kaksi julkaisun rakenteista on esitetty kuvassa 4.^{28–31}



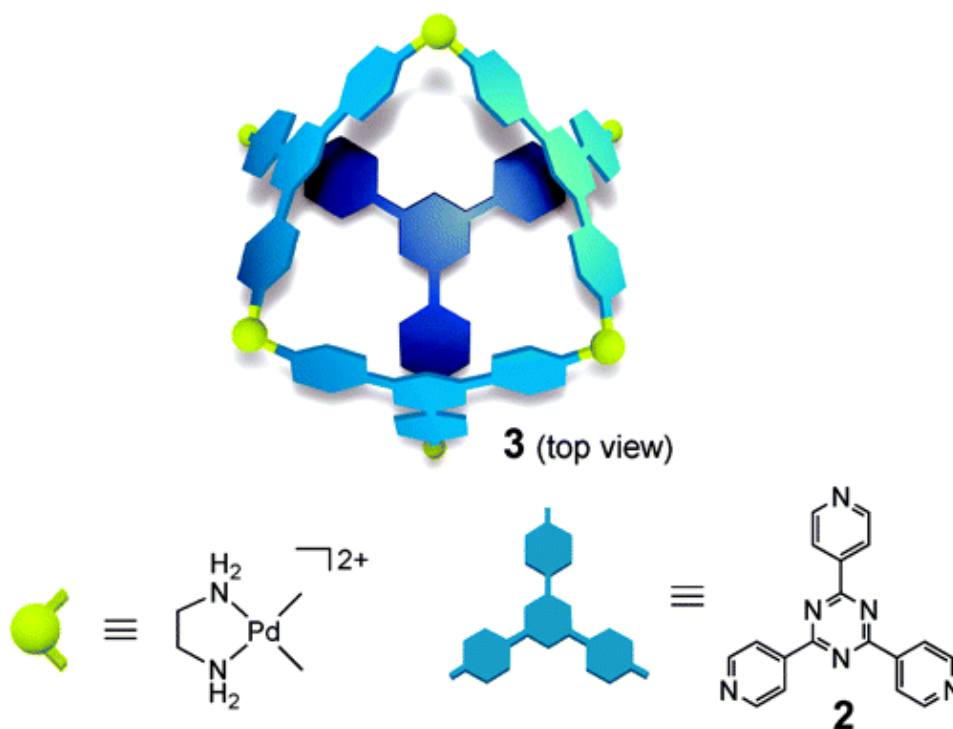
Kuva 4: Vasemmalla on K. Raymondin tutkimusryhmän valmistaman Ga_4L_6 -häkin kiderakenne, missä ligandina käytettiin 1,5-katekolaattoamidonaftaleenia ja oikealla Ti_4L_4 -häkin kiderakenne, missä ligandina käytettiin 1,3,5-tris(2',3'-dihydroksibentsamido)bentseeniä.²⁸

3.3. Tahkokeskeinen itsejärjestyminen

Tahkokeskeisen itsejärjestymisen suunnittelustrategialla on onnistuttu valmistamaan lukuisia erilaisia 3D-rakenteita, jotka muistuttavat Platonin kappaleita. Litteät, paneelia muistuttavat orgaaniset ligandit, joilla on useampi sopivassa kohdassa oleva koordinoitumisen mahdollistava atomi, muodostavat 3D-kappaleen tahkot. 3D-kappaleen kärjissä on käytetty usein *cis*-suojattuja tasoneliögeometrisiä Pt(II)- tai Pd(II)-metallikeskuksia. *Cis*-suojaus mahdollistaa metallikeskuksen koordinaatiogeometrian yhtenevyyden, mikä ei ole mahdollista esimerkiksi koordinaatiosta vapaille metalliatomeilla käytettäessä symmetriainteraktiota valmistustekniikkana. Tahkokeskeisen itsejärjestymisen strategiassa kaikkien tahkojen täyttäminen ligandeilla ei ole

välttämättömyys. Myös monen komponentin itsejärjestymistä on tutkittu käyttäen lähtökohtana tätä valmistustekniikkaa.^{1,2}

Strategian hyödyntämisen pioneerina mainitaan myös suuntaavan sitoutumisen itsejärjestymisen strategian kehittämisessä mukana ollut M. Fujita tutkimusryhmineen. Eräs ensimmäisiä esimerkkejä strategian käytöstä koordinaatiohäkien synteesissä onkin M. Fujitan tutkimusryhmän julkaisema tutkimus, missä käytettiin 2,4,6-tris(4-pyridyyli)-1,3,5-triaziiniligandia yhdessä $[enPd(II)]^{2+}$ -yksikön (en = etyleenidiamiini) kanssa oktaedrisen kompleksin valmistamiseksi (Kuva 5).^{1,32,33}



Kuva 5: Havainnollistava kuva M. Fujitan tutkimusryhmän syntetisoimasta koordinaatiohäkistä, kun valmistustekniikkana käytettiin tahkonsuuntaista itsejärjestymistä.³³

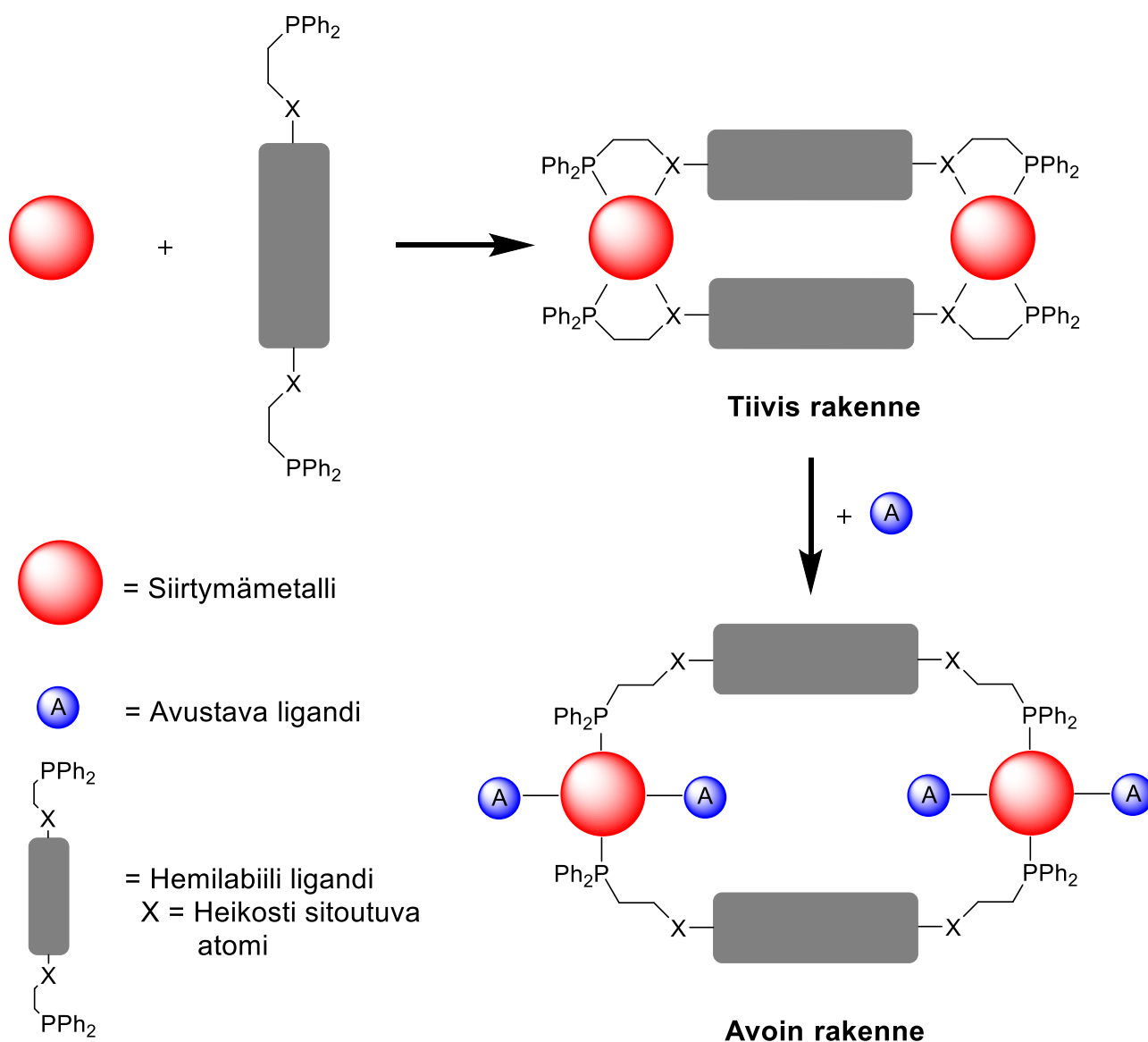
3.4. Heikko sitoutuminen

Heikkoon sitoutumiseen perustuva valmistustekniikka perustuu rakenteeltaan elastisten supramolekulaaristen järjestelmien muodostamiseen. Valmistustekniikka on C. Mirkinin tutkimusryhmän kehittämä, ja he ovat saaneet inspiraation menetelmän kehittämiseen haasteesta jäljitellä luonnon monimutkaista ja moniulotteista toiminnallisuutta.³⁴ Valmistustekniikassa on välttämätöntä, että itsejärjestymiseen osallistuvat metallit ovat hyödynnettävissä myöhempiä reaktioita varten ilman supramolekulaarisen rakenteen hajoamista. Valmistustekniikalla tähdätään tiiviiseen rakennemalliin, joka muodostuu sekä vahvoista metalli-fosfiini, että heikommasta metalli-ligandisidoksesta. Metallifosfiinisidosta heikompi metalli-ligandisidos voi katketa selektiivisesti, kun systeemiin lisätään pieniä molekyylejä tai ioneja, joilla on heikkoa sitoutumista suurempi sitoutumisaffiniteetti metallikeskukseen. Näitä heikon sitoutumisen korvaavia ja uuden sidoksen muodostavia yhdisteitä voidaan kutsua avustaviksi ligandeiksi (*eng.* ancillary ligand). Tämä toimintaperiaate on esitetty kuvassa 6.^{1,34}

Hyvänä esimerkkinä häkkirakenteiden muodostamisesta heikkoon sitoutumiseen perustuvaa strategiaa käyttäen voidaan pitää monia V. Chandrasekharin tutkimusryhmän raportoimia organostannoksaanipohjaisia tai organotinapohjaisia häkkirakenteita. Valmistettujen rakenteiden raportoituja muotoja ovat olleet esimerkiksi klusteri, kuutio, tynnyri, kruunuklusteri ja häkki. Saman tutkimusryhmän R. Metren *et al.* tutkimuksessa organotinapohjaisten häkkirakenteiden valmistuksessa hemilabiilina bidentaattisena ligandina käytettiin 2-(fenyylitso)fenyyliä, jonka heikompi sidos tinan kanssa katkaistiin suorittamalla reaktioita käyttäen erilaisia fosforipohjaisia happoja. Reaktioiden tuloksena muodostui heksa- ja trinukleaarisia organostannoksaanipohjaisia häkkirakenteita (Kuva 7).^{35,36}

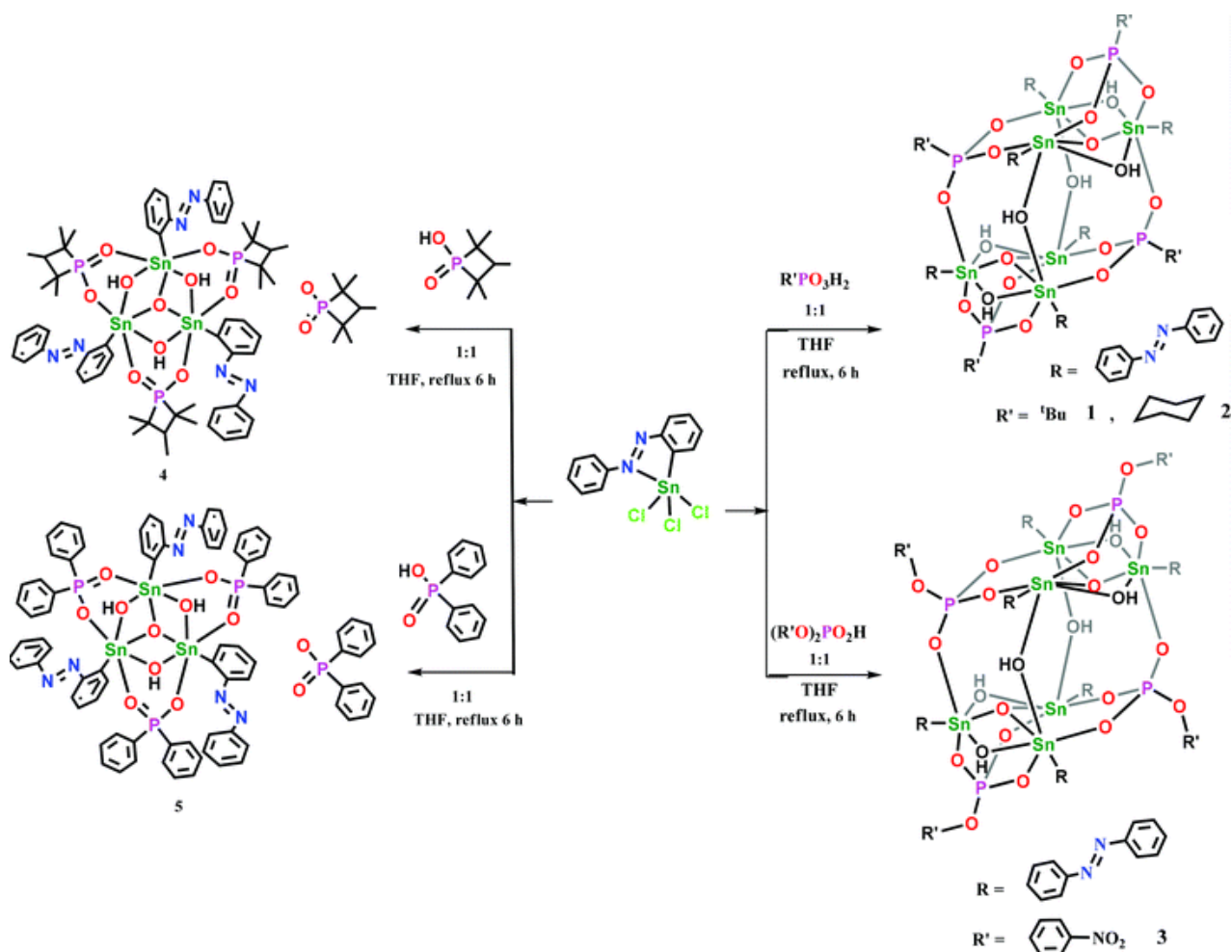
3.5. Dimetallinen rakennusyksikkö

Dimetalliseen rakennusyksikköön perustuva valmistustekniikka on kehitetty F. A. Cottonin tutkimusryhmän toimesta ja ensimmäiset strategiaan pohjautuvat supramolekulaariset yhdisteet valmistettiin vuonna 1998.³⁷ Tekniikan avulla on onnistuttu valmistamaan suuri määrä erilaisia diskreettejä rakenteita, kuten esimerkiksi neliöitä, häkkeitä ja nanoputkia.^{1,38}



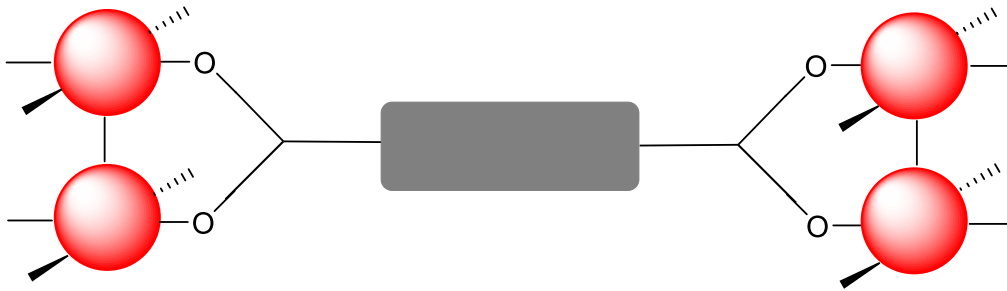
Kuva 6: Heikkoon sitoutumiseen perustuvan valmistustekniikan yleinen toimintaperiaate. Kuva on mukailtu ja suomennettu lähteestä.³⁴

Dimetallisten rakennusyksiköiden avulla voidaan syntetisoida varaukseltaan neutraaleja oligomeerejä ja verkkorakenteita suhteellisen helposti ja näitä voidaan hapettaa kontrolloidusti. Tekniikka sopii käytettäväksi monelle eri metallille ja orgaaniselle ligandille. Erityisesti eri ligandien käytöllä voidaan optimoida yhdisteelle haluttuja ominaisuuksia, kuten esimerkiksi liukoisuutta, rakenteessa olevan tyhjän tilan kokoa tai sähkökemiallista aktiivisuutta.³⁸



Kuva 7: R. Metren *et al.* tutkimuksessa suoritetuista reaktioista, joissa hemilabiilia 2-(fenyyliaiso)fenyyliligandia käyttämällä valmistettiin kuvan mukaisia häkkirakenteita.³⁵

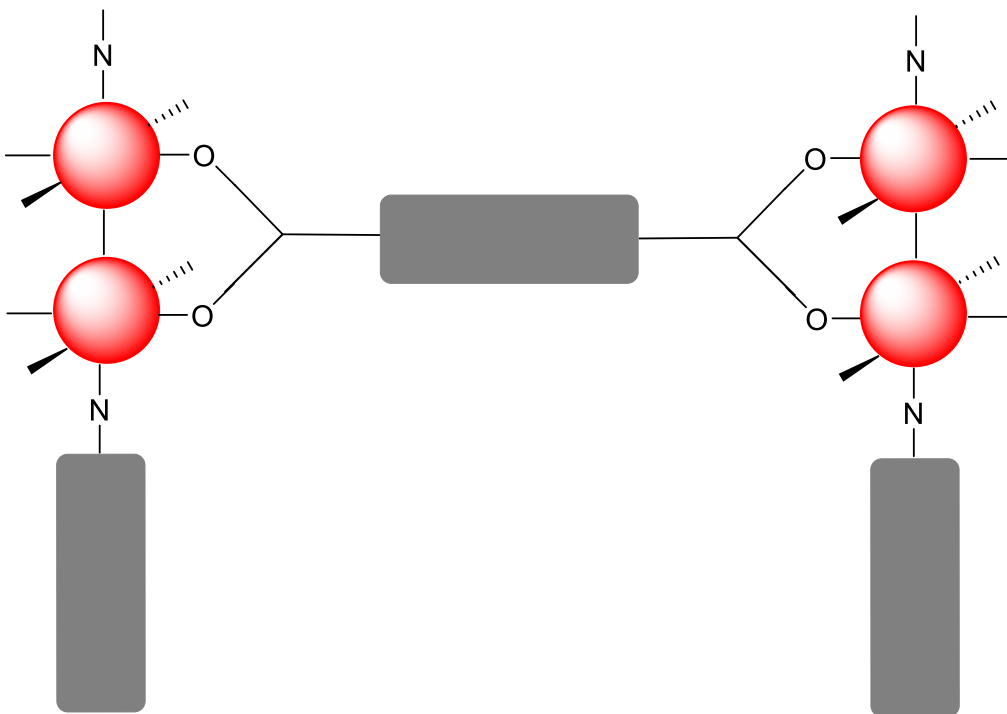
Dimetallisen yksikön lisäksi valmistustekniikka vaatii toimiakseen kahdenlaisia ligandeja. Ei-linkittävänä, suojaavana ligandina voidaan käyttää yhdistettä, joka osittain ympäröi dimetallista yksikköä. Toisena, linkittävänä ligandina käytetään yhdistettä, jotka voivat koordinoitua kahteen eri dimetalliseen yksikköön. Linkittävät ligandit voidaan edelleen jaotella sen mukaan, mistä suunnasta ne ovat linkittyneet dimetalliseen yksikköön. Ekvatoriaalisesti dimetalliseen yksikköön linkittyneinä ligandeina voidaan käyttää esimerkiksi di- tai polykarboksylaatteja ja aksiaalisesti dimetalliseen yksikköön linkittyneinä ligandeina esimerkiksi diamiineja, polyamiineja tai dinitriilejä. Verkkomaisia rakennekokonaisuuksia voidaan valmistaa eri lähtökohdista. Kytkeytyminen dimetallisten yksiköiden välillä voi tapahtua pelkästään ekvatoriaalisesti, aksiaalisesti, tai hyödyntäen molempia kytkeytymismalleja samanaikaisesti (Kuva 8).³⁸



Ekvatoriaalinen linkkaaja



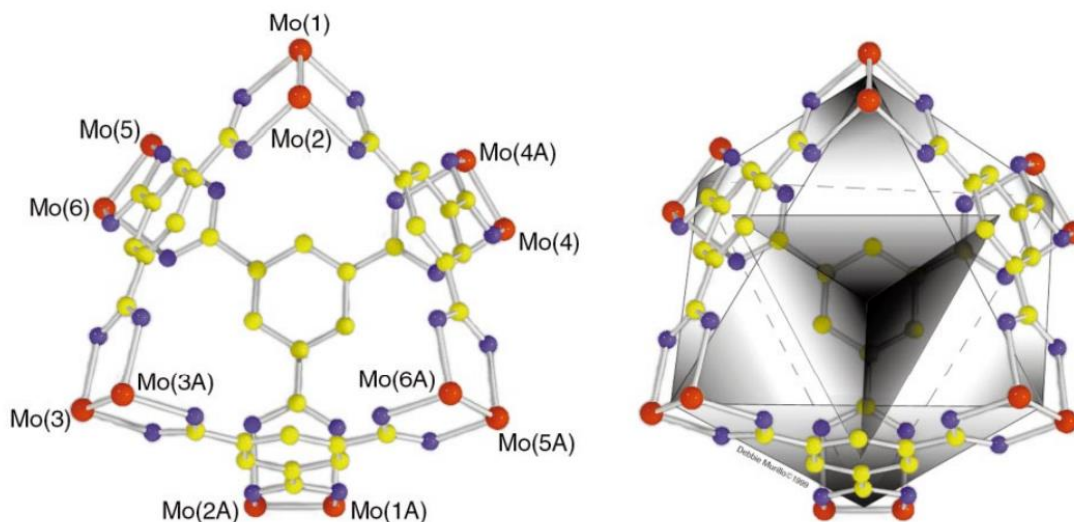
Aksiaalinen linkkaaja



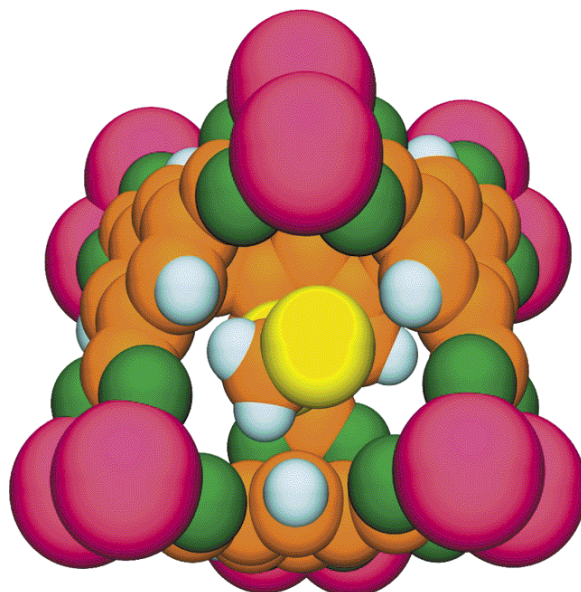
Ekvatoriaalinen ja aksiaalinen linkkaaja

Kuva 8: Dimetallisen yksikön kautta aksiaalisia ja ekvatoriaalisia koordinoitumismalleja.
 Kuva on suomennettu ja mukailtu lähteestä.³⁸

Esimerkkeinä dimetallista rakennusyksikköä hyödyntävistä häkkirakenteista voidaan esittää valmistustekniikan kehittäneiden F. A. Cottonin *et al.* raporttoimia häkkirakenteita. Dimetalliset Mo_2^{4+} - (Kuva 9) ja Rh_2^{4+} -yksiköt (Kuva 10) sisältävät häkkirakenteet syntetisoitiin 1,3,5-trikarboksylaattobentseenin ja $[\text{M}_2(\text{DAniF})_2(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ -kompleksin välisessä reaktiossa (DAniF = N,N'-di-*p*-anisylformamidinaatti).^{39,40}



Kuva 9: Dimetallisen Mo_2^{4+} -yksikön sisältävä häkkirakenne.⁴⁰



Kuva 10: Tilatäyttömalli dimetallisen Rh_2^{4+} -yksikön sisältävästä häkkirakenteesta. Tässä rakenteessa häkin sisäpuolella sijaitsee dikloorimetaanimolekyyli.³⁹

3.6. Ligandit ja niiden rooli koordinaatiossa

Koordinaatiohäkeissä käytettäviä ligandeja voitaisiin ominaisuuksiensa puolesta jaotella esimerkiksi hampaisuuden, koon, koordinaatiosidoksen muodostavan atomin tai varauksen mukaan. Tässä osiossa eritellään ligandit niiden varauksen mukaan kationisiin, neutraaleihin ja anionisiin ligandeihin, ja esitetään esimerkkejä kustakin ligandityypistä. On myös huomioitava, että ligandin soveltuvuus koordinaatiohäkin muodostamiseen riippuu suuresti myös valitusta valmistustekniikasta. Esimerkiksi ligandien suuntaavaan sitoutumiseen perustuvassa strategiassa käytettävät ligandit on valittu siten, että ligandin ja metallin välinen kulma on tavoiteltuun geometriaan sopiva. Vastaavasti heikkoon sitoutumiseen perustuvassa strategiassa on käytettävä hemilabiileja ligandeja.²

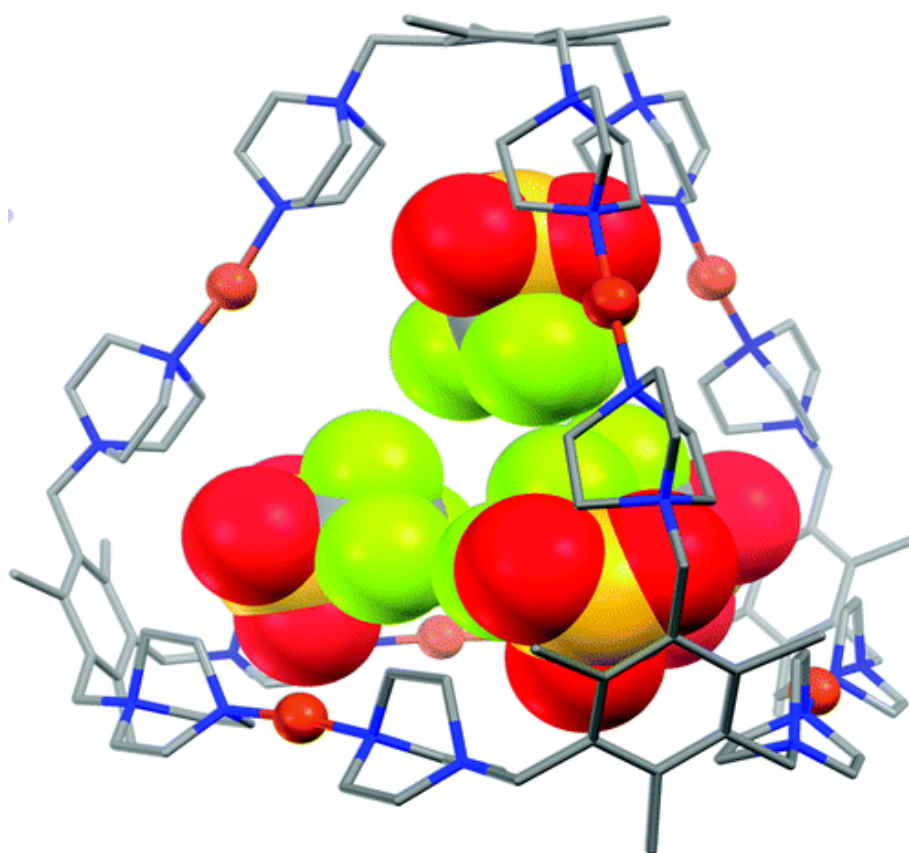
Koordinaatiohäkkien valmistamiseen soveltuvina ligandeina on yleisimmin käytetty typpi- tai happiatomin sisältäviä orgaanisia yhdisteitä, jotka koordinoituvat metalliin näiden atomien välityksellä. Myös yksittäisiä rikin tai fosforin välityksellä koordinoituvia ligandeja on raportoitu koordinaatiohäkkien valmistukseen sopiviksi. Näiden atomien vapaat elektroniparit kykenevät muodostamaan koordinaatiosidoksen neodimetallin kanssa.²

3.6.1. Kationiset ligandit

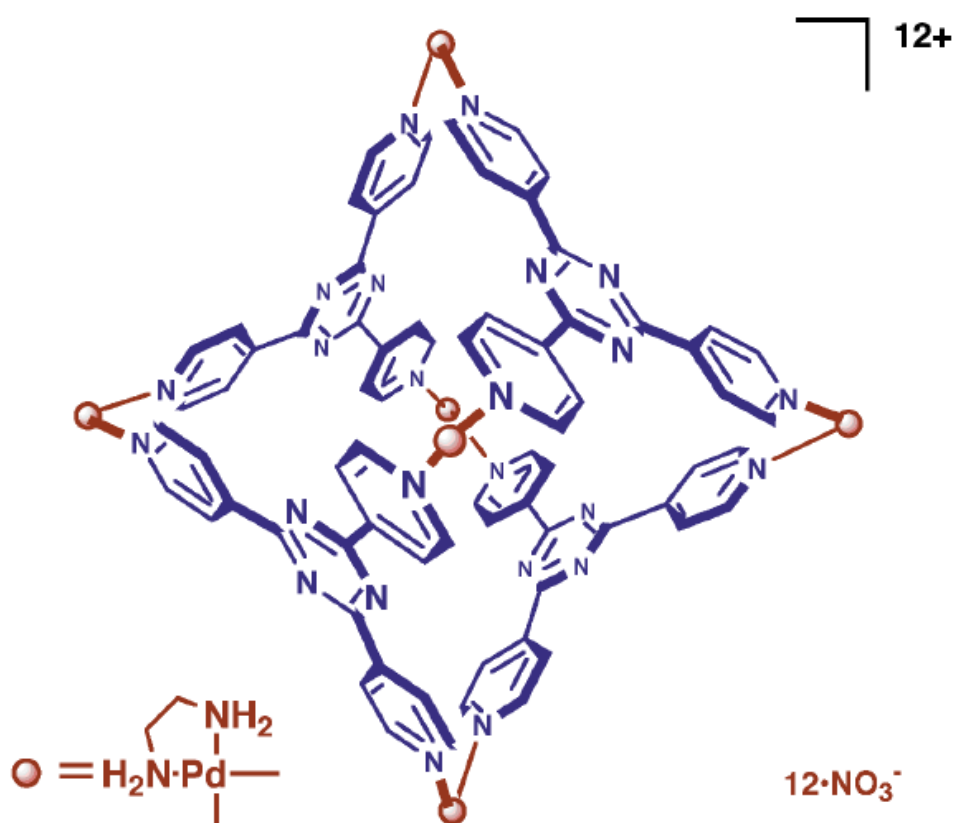
Kationisien ligandien käyttö koordinaatiohäkkien muodostamisessa on harvinaisempaa, kuin neutraalien tai anionisien ligandien. Kationisia ligandeja käytettäessä muodostuvan koordinaatiohäkin kokonaisvaraus on positiivisempi verrattuna neutraaleilla tai anionisilla ligandeilla muodostettuihin järjestelmiin, joissa koordinaatiohäkin positiivinen varaus on riippuvainen ainoastaan sen sisältämien metallikationien varauksesta. Yleisesti ottaen kationisilla systeemeillä on ollut käyttöä anionisien vierasmolekyylien sitomisessa (Kuva 11) ja kationisia ligandeja käytettäessä muodostuvan häkkirakenteen suurempi positiivinen varaus vaikuttaa tähän kykyyn sitoa anionisia vierasmolekyyliä.^{1,41,42}

Hyvä esimerkki kationisesta ligandista on kvaternisoidun typpi-atomien sisältävät ligandit. Tällaisia ovat esimerkiksi A. Peurosen *et. al* tutkimuksessa käytetyt ligandit, missä

bentsyyli- ja mesityyli-ytimiin metyleenisillan välityksellä sitoutuneet positiivisesti varautuneet 1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktanium (DABCO, samaa lyhennettä käytetään myöhemmin myös neutraalista 1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktaanista)-ionit muodostavat ligandin positiivisen kokonaisvarauksen. Toisena esimerkkinä voidaan mainita Z. Lu et. al tutkimuksessa käytetty dikationinen naftaleenidiamidiligandi, millä saavutettiin tutkimuksessa syntetisoidulle tetraedriselle häkkirakenteelle varaus +20. Näiden ligandien ja yhden tämän Pro Gradu-tutkielman kokeellisessa osiossa käytetyn kationisen ligandin rakenteet on esitetty kuvassa 12.^{41,42}



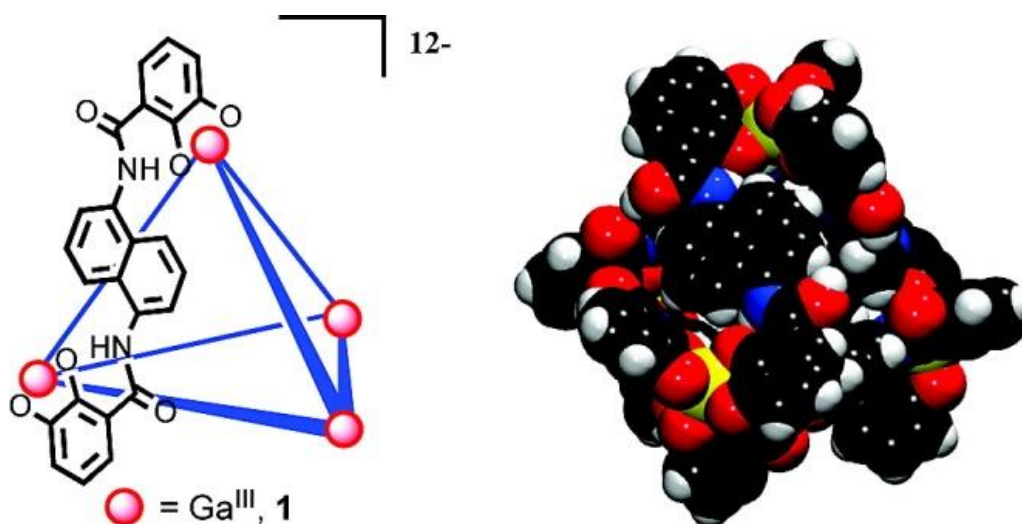
Kuva 11: A. Peurosen *et. al* tutkimuksessa raportoitu koordinaatiohäkki, jonka syntetisoimiseksi on käytetty kationisia ligandeja ja jolla voidaan sitoa anionisia vierasmolekyylejä, tässä tapauksessa triflaatti-anioneja.⁴¹



Kuva 13: M. Fujitan *et. al* raportoima tahkokeskeisen itsejärjestymisen strategialla syntetisoitu häkkirakenne, jonka synteessissä on käytetty neutraaleja ligandeja.^{32,43}

3.6.3. Anioniset ligandit

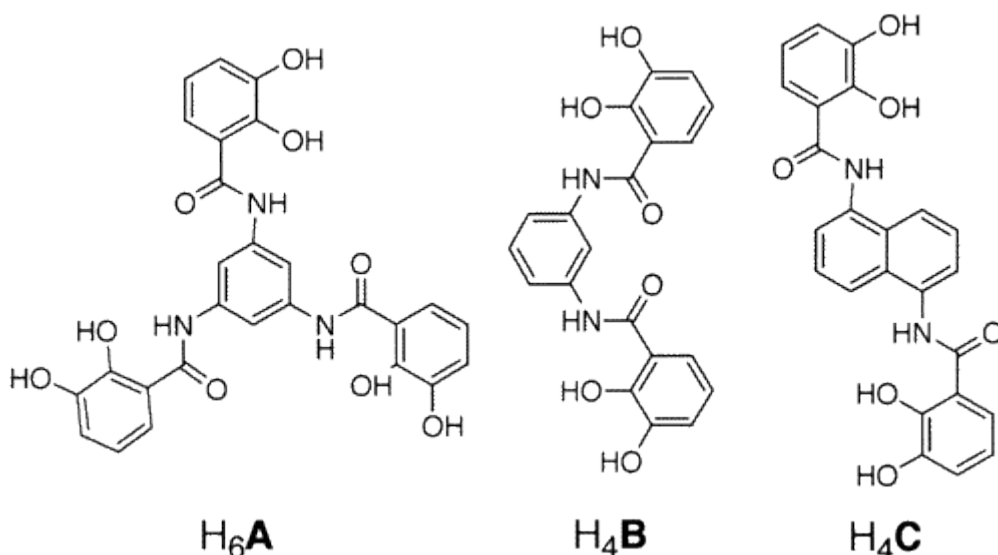
Kolmantena ligandityyppinä ovat anioniset ligandit. Kuten neutraalit ligandit, myös anioniset ligandit ovat erittäin käytettyjä häkkirakenteissa. Häkkirakenteesta riippuen anionisia ligandeja käyttäen voidaan valmistaa negatiivisesti, positiivisesti tai neutraalisti varautuneita liuostilaisia häkkirakenteita. Häkkimäisen rakenneosan negatiivista varausta on käytetty hyväksi katalyysissä, esimerkiksi Nazarovin syklisaatioreaktiossa dienolista syklopentadienyyliksi, missä häkkirakenteen negatiivinen varaus on stabiloinut kationista välituotetta ja nopeuttanut reaktiota. Tämä Nazarovin syklisaatioreaktiossa käytetty Ga₄L₆ häkkirakenne on esitetty kuvassa 14. Negatiivisen varauksen aiheuttamaa kationisia välituotteita stabiloivaa ominaisuutta on hyödynnetty myös esimerkiksi silloin, kun on haluttu estää vierasmolekyylin protonaatiota emäksisissä olosuhteissa.^{2,4,44,45}



Kuva 14: Nazarovin syklistaatioreaktiossa katalyyttinä käytetty häkkirakenne, missä käytetyt ligandit ovat anionisia. Vasemmanpuolimmaisessa yksinkertaistetussa kuvassa ligandien paikat on esitetty sinisillä viivoilla ja galliumatomien paikat punaisilla ympyröillä. Lisäksi yksi ligandeista on esitetty kuvassa. Oikeanpuolimmaisessa kuvassa on tämän häkkirakenteen tilatäyttömalli.⁴

K. Raymondin ja R. Bergmanin tutkimusryhmät ovat valmistaneet ja käyttäneet yllä mainittujen reaktioiden suorittamiseksi anionisia ligandeja tetraedrisien M_4L_6 - ja M_4L_4 -häkkirakenteiden valmistamiseen symmetriainteraktion avulla. Ryhmien käyttämässä ligandeissa (Kuva 15) anionisuus on saatu aikaiseksi ligandin hydroksyyliyhmiin ja metallien asetyyliasetonaattiryhmien välisellä reaktiolla emäksisissä olosuhteissa.^{5,28,46}

Anionisien ligandien käyttö on tyypillisintä symmetriainteraktioon ja dimetallinen rakennusyksikköön perustuvilla valmistustekniikoilla. Symmetriainteraktiossa käytettävät kahden happiatomin kautta kelatoivat ligandit, kuten esimerkiksi katekolamidit, hydroksamaatit tai pyratsolonit ovat häkkirakenteita muodostettaessa deprotonoituneita ja siten myös anionisia.²⁷ Dimetalliseen rakennusyksikköön perustuvassa valmistustekniikassa anionisia di- tai polykarboksylaattiligandeja käytetään yleisesti ekvatoriaalisesti dimetalliseen keskukseen sitoutuneina.³⁸



Kuva 15: K. Raymondin ja R. Bergmanin tutkimusryhmien käyttämiä ligandeja. Näistä erityisesti deprotonoidulla ligandilla C, N,N-bis(2,3-dihydroksibentsoyyli)-1,5-diaminonaftaleenilla valmistettuja koordinaatiohäkkeitä on käytetty vierasmolekyylejä katalysoivien reaktioiden isäntämolekyylinä^{4,46}

3.7. Noodimetallit

Useimmissa koordinaatiohäkeissä Lewis-emäksiset ligandit linkittyvät toisiinsa Lewis-happamien metalli-ionien välityksellä. Noodimetallin käyttökelpoisuus koordinaatiohäkin muodostumisessa riippuu häkin valmistustekniikasta, metallin koordinaatiogeometriasta ja käytettävän ligandin geometriasta.⁴⁷ Koordinaatiohäkkeitä käsittelevässä kirjallisuudessa runsaimmin esiintyvät metallien koordinaatioluvut ovat 4 ja 6.³

Koordinaatiohäkkien muodostumiseen vaadittavina noodimetalleina on käytetty yleisesti eri siirtymämetalleja. Myös joitakin pääryhmien metallien ja lantanoidien käyttöä tässä tarkoituksessa on tutkittu ja rakenteita on onnistuttu karakterisoimaan.^{28,48} Tunnetaan myös koordinaatiohäkkeitä, joissa noodeina ei ole metallikationeja. Metallien sijasta koordinaatiohäkkien rakenteessa noodeina voi olla esimerkiksi puolimetalliksi luokiteltava arseeni(III)⁴⁹ tai epämetallinen, kationinen jodi-ioni, jodonium I⁺.^{50,51}

Monilla siirtymämetalleilla yleisin koordinaatiogeometria on oktaedrinen geometria, missä metalliatomin koordinaatioluku on 6. Oktaedrisen koordinaation metallien käyttö häkkirakenteiden muodostamisessa on tyypillisintä symmetriainteraktioon ja dimetalliseen rakennusyksikköön perustuvilla valmistustekniikoilla. Vastaavasti koordinaatioluvulla 4 olevien metallien vaihtoehtoiset koordinaatiogeometriat ovat planaariset tasoneliö ja tetraedri. Molemmilla koordinaatiogeometrioiden on valmistettu lukuisia koordinaatiohäkkeitä. Planaarisen tasoneliögeometrian omaavat palladium(II)- ja platina(II)-metallit ovat osoittautuneet käyttökelpoiseksi koordinaatiohäkkien valmistuksessa erityisesti sekä suuntaavaan sitoutumiseen, että tahkokeskeiseen sitoutumiseen perustuvissa strategioissa. Näillä metalleilla lopputuotteen geometrinen ennustettavuus on hyvä johtuen kyseisten metallien rajoittuneista koordinaatiovaihtoehdoista, mikä selittää näiden metallien runsaan käytön.³ Lineaarinen sitoutuminen metallin ja ligandin (L-M-L) välillä on käyttökelpoinen ainoastaan tapauksessa, jossa itse ligandi ei ole lineaarinen. Metallioneista tällä koordinaatiolla esiintyvät tyypillisimmin kulta(I)-, elohopea(II)- ja hopea(I)-kationit.^{2,52}

4. Koordinaatiohäkkien toiminnallisuus

Koordinaatiohäkkien toiminnallisuutta on tutkittu aktiivisesti viimeisen kymmenen vuoden aikana. Tutkimusten tavoitteena on muun muassa kehittää biologisia systeemejä jäljitteleviä nanokokoluokan kokonaisuuksia ja löytää uusia käyttökohteita esimerkiksi isäntä-vieraskemiassa, häkkien ohjaamissa synteeseissä tai katalyyseissä. Koordinaatiohäkkeitä käsittelevässä kirjallisuudessa häkkien toiminnallisuutta on käsitelty esimerkiksi sovellusalojen³, toiminnallisen yksikön sijainnin¹ tai toiminnallisen yksikön muokkauksen kannalta². Tässä tutkielmassa toiminnallisuuden tarkastelussa keskitytään toiminnallisuuteen ja sen muokkaukseen erikseen sekä häkin sisäpuolella (endo), että ulkopinnalla (ekso) ja esitellään esimerkkejä valmistetuista toiminnallisista koordinaatiohäkkeistä.

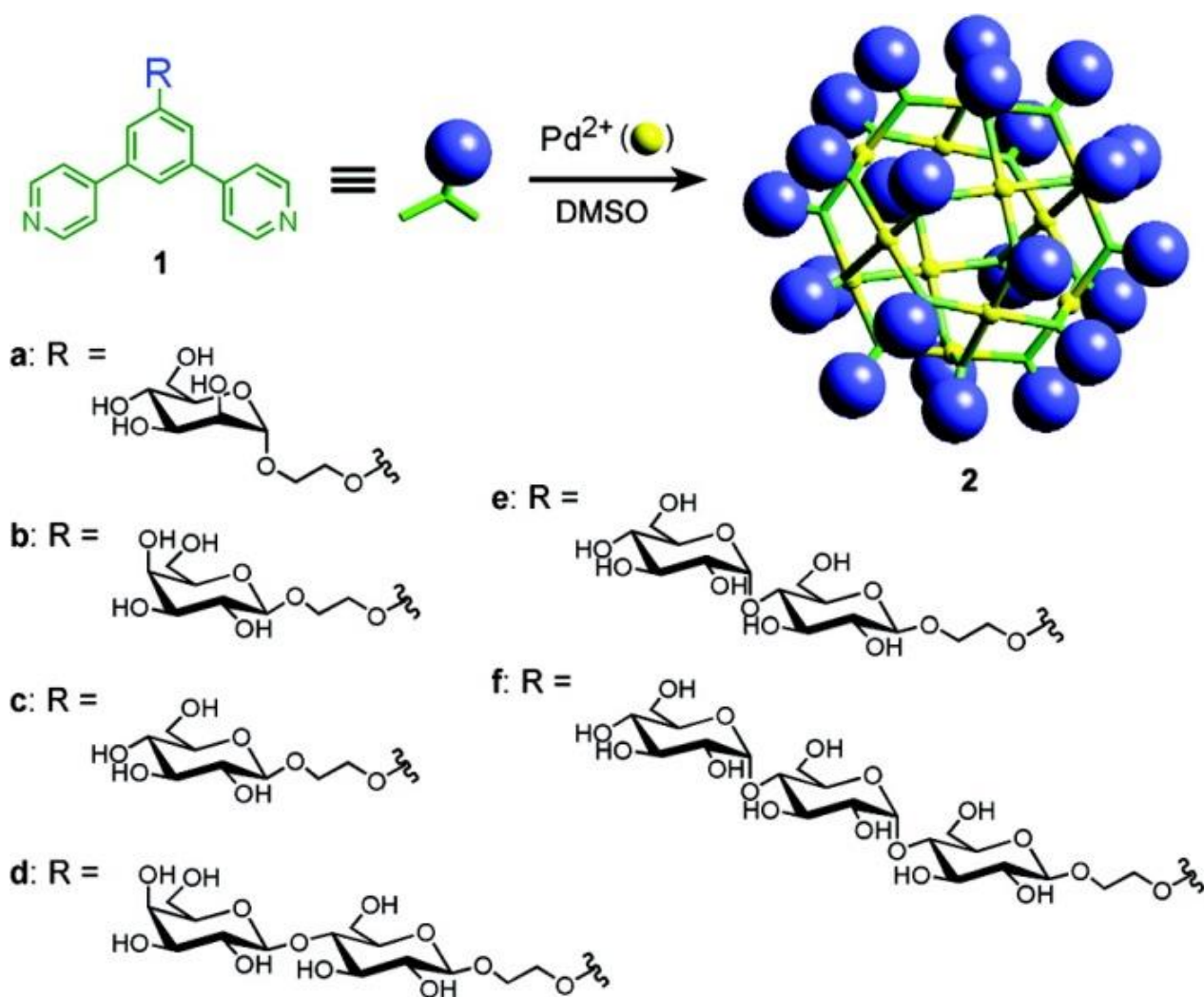
Koordinaatiohäkkeissä käytettäviä ligandeja voidaan muokata kemiallisesti ennen häkin synteesiä tai useammassa tapauksessa myös häkkisynteesin jälkeen lisäämällä niihin funktionaalisia ryhmiä, tai edelleen muokkaamalla niissä jo valmiiksi olevia funktionaalisia

ryhmiä, mikäli tämä ei häiritse itsejärjestymisprosessia. Monissa koordinaatiohäkkien muodostumiseen tähdänneissä tutkimuksissa on syntetisoitu useita hähkejä, joiden synteessissä on käytetty toistensa kanssa samankaltaisia ligandeja. Tämä on tyypillinen esimerkki ligandien "muokkauksesta" ennen häkkisynteesiä. Esimerkiksi K. Raymondin tutkimusryhmän tutkimuksissa on käytetty monia ennen häkkisynteesiä syntetisoituja katekolamidipohjaisia ligandeja, jotka eroavat toisistaan esimerkiksi aromaattisten ryhmien määrän, amidiryhmien sijainnin tai ligandiin liitettyjen aminiiryhmiin sitoutuneiden ryhmien osalta.^{1,2,29}

Sen sijaan häkkisynteesin jälkeisessä modifikaatiossa (*eng.* post-self-assembly modification) toiminnallisuuden muokkausta on suoritettu esimerkiksi anioninvaihdolla tai orgaanisten reaktioiden avulla jo muodostuneissa häkkirakenteissa. Anioninvaihdossa valitaan koordinaatiohäkin liuottamiseen sopiva liuotin ja haluttua anionia sisältävä suola lisätään liuokseen. Suoritettavan metateesireaktion tavoitteena on saavuttaa tilanne, jossa joko anionin vaihtanut koordinaatiohäkki tai muodostunut uusi suola saostuu liuoksessa. Orgaanisilla reaktioilla suoritetuilla toiminnallisuuden muokkauksilla vastaavasti pyritään muokkaamaan ligandien funktionaalisia ryhmiä ja muodostamaan uusia kovalenttisiä sidoksia. Reaktioiden onnistumisen vaatimuksena ovat miedot reaktio-olosuhteet ja metalli-ligandisidoksen katkeamattomuus. Erityisesti niin kutsutut click-reaktiot ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi tähän tarkoitukseen. Click-reaktiot on määritelty reaktioiksi, jotka ovat stereospesifisiä, laaja-alaisia, suurisaantoisia ja tuottavat vain turvallisia sivutuotteita. Näistä reaktioista esimerkiksi 1,3-bipolaarisen sykloaddition ja Diels-Alder-reaktion käyttö häkkisynteesin jälkeisessä modifikaatiossa tunnetaan.⁵³⁻⁵⁶

Häkin rakenteesta riippuen sen toiminnallisuutta voidaan muokata häkin sisäpuolella, ulkopinnalla tai molemmilla. Eksofunktionaalisuutta (*eng.* exo-functionalization), eli koordinaatiohäkin ulkopuolella tapahtuvaa toiminnallisuutta, voidaan saavuttaa liittämällä ligandien ulkopinnan puoleisiin osiin funktionaalisia ryhmiä. Eksofunktionaalisuutta sisältäviä koordinaatiohähkejä ovat valmistaneet erityisesti M. Fujitan ja P. Stangin tutkimusryhmät. Häkkirakenteen ulkopuolelle sitoutuneina funktionaalisina ryhminä on käytetty esimerkiksi fullereenia,⁵⁷ porfyriiniä,⁵⁷ sakkariidiryhmiä (Kuva 16),⁵⁸ kruunueettereitä⁵⁹ ja ferroseenia^{59,1}. Vastaavasti endoedristä funktionaalisuutta (*eng.*

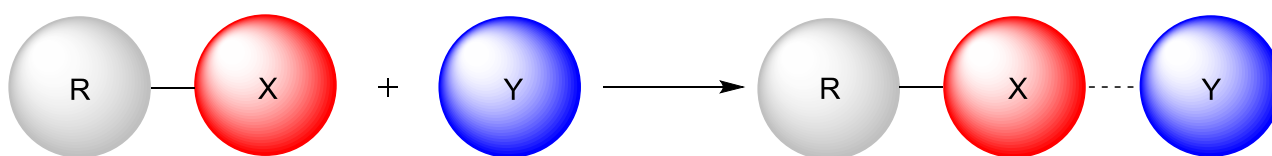
endohedral functionalization), eli koordinaatiohäkin sisällä tapahtuvaa toiminnallisuutta, voidaan saavuttaa liittämällä ligandin häkin sisäpuoleisen reunan puolelle funktionaalisia ryhmiä. Suurikokoisissa $M_{12}L_{24}$ -häkkirakenteissa häkin sisäpuolelle jäävä suuri tila on mahdollistanut monien funktionaalisten ryhmien liittämisen häkin sisäpuolelle. Esimerkkeinä näistä funktionaalisista ryhmistä voidaan mainita perfluoroalkyyliketjut,⁶⁰ aromaattiset ryhmät⁶¹, sokerit⁶² ja aminohapot⁶³. Näille toiminnallisille koordinaatiohäkeille on löydetty myös erilaisia käyttökohteita.¹



Kuva 16: N. Kamiyan *et. al* raportoimia eksofunktionaalisia koordinaatiohäkkejä, joissa häkkirakenteen ulkopuolelle on sitoutunut sakkariidiryhmiä.⁵⁸

5. Halogeenisidos

IUPAC:n vuonna 2013 julkaiseman määritelmän mukaan halogeenisitoutumista ilmenee silloin, kun on todisteita nettoattraktiivisesta vuorovaikutuksesta molekyyllisissä sitoutuneena olevan halogeeniatomin elektrofiilisen osan ja saman tai toisen molekyylin nukleofiilisen osan välillä.⁶⁴ Halogeenisidosta kuvataan vetysidoksen kaltaisesti donorin ja akseptorin välillä olevilla kolmella pisteellä tai kolmella viivalla ($R-X\cdots Y$, Kuva 17). R-X on halogeenisidosdonori, missä X on elektrofiilisen alueen sisältävä halogeeniatomi ja R kovalenttisesti halogeeniatomiin X sitoutunut ryhmä. Y on riittävän elektronegatiivinen halogeenisidosakseptori ja se koostuu molekyylistä, joka sisältää nukleofiilisen osan. Tyypillisiä halogeenisidosakseptorina toimivia atomeja ovat typpi, happi, rikki, seleeni ja fosfori.⁶⁴ Halogeenisidosta verrataan usein samankaltaiseen vetysitoutumiseen. Mainittavimpina eroina pidetään halogeenisidoksen ennustettavampaa suuntaavuutta, hydrofobisuutta ja halogeeniatomien huomattavasti vetyatomia suuremmasta koosta aiheutuvia sterisiä vuorovaikutuksia.⁶⁵



R = C, N, halogeeni...

X = I, Br, Cl, F

Y = N, O, S, Se, ...

I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻, ...

Kuva 17: Kaaviokuva halogeenisidoksen yleisestä toimintaperiaatteesta ja tyypillisimmät halogeenisitoutumista muodostavat atomit.

Halogeenisidoksen muodostuessa, sidokseen osallistuvien donori- ja akseptoriatomien välinen etäisyys on pienempi, kuin atomien Van der Waalsin säteiden summa, mikä tarkoittaa sitä, että atomien välillä on vuorovaikutusta. Halogeenisidoksen suhteellista vahvuutta voidaan kuvata R_{XB} -arvolla (Kaava 1), mikä kertoo halogeenisidokseen

osallistuvien atomien välisen kontaktietäisyyden ja yhteenlaskettujen Van der Waalsin säteiden summan suhteen.^{65–67}

$$R_{XB} = \frac{d_{X...Y}}{\sum d_{vdW}}$$

Kaava 1: R_{XB} -arvon yhtälö, missä $d_{X...Y}$ on halogeenisidoksen pituus ja $\sum d_{vdW}$ sidokseen osallistuvien atomien Van der Waalsin säteiden summa.⁶⁵

Halogeenisidoksen vahvuus riippuu suuresti sidokseen osallistuvista atomeista ja siitä, minkälaisessa kemiallisessa ympäristössä nämä ovat. Tyypillinen halogeenisidokselle ilmoitettu energiaväli on 10–150 kJ/mol, mutta välin molemmissa ääripäissä tunnetaan myös esimerkkejä suurempienergisestä ja pienempienergisestä halogeenisidoksesta. Esimerkkinä heikommasta halogeenisidoksesta voidaan mainita typen ja kloorin välinen $N...Cl$ halogeenisidos atsa-aromaattisissa klorideissa,⁶⁸ voimakkaammasta halogeenisidoksesta jodimolekyylin ja jodidianionin välinen halogeenisidos trijodidianionissa $I-I...I^-$ (I_3^-) ja erittäin voimakkaasta halogeenisidoksesta jodin ja hapen välinen halogeenisidos ($N-O...I-N$) N-jodosakkaridin tai N-jodosukkinimidin ja pyridiini N-oksidiin välillä.^{9,69}

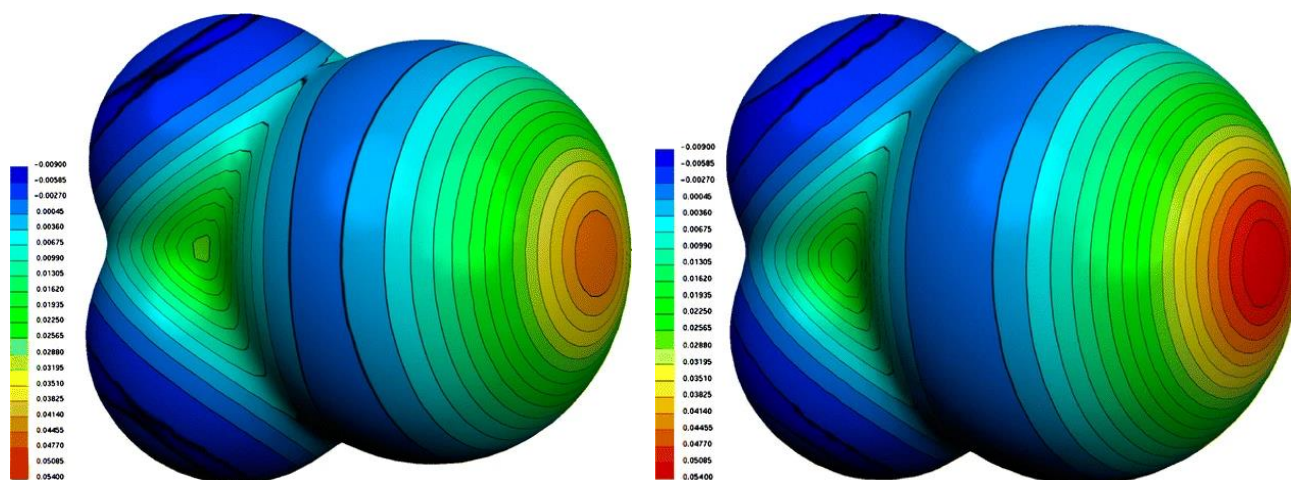
5.1. Halogeenisidoksen luonne

Halogeenisidoksen syntymekanismia on selitetty molekyyliin sitoutuneen halogeenin atomissa olevan positiivisen elektrostaattisen potentiaalin avulla. Tätä positiivista potentiaalia kutsutaan nimellä sigma-aukko (*eng.* sigma-hole). Sigma-aukko voidaan havaita laskennallisen kemian tutkimuksissa halogeenisidosdonoriatomeilla ja se kuvaa ymmärrettävästi halogeeniatomin toimimisen elektrofiilinä. Halogeenisitoutumisen luonteen kuvaamiseksi on esitetty teorioita, joiden mukaan halogeenisidos syntyy joko pelkästään elektrostaattisesta potentiaalista (sigma-aukkoteoria) tai varauksensiirrosta, näiden lisäksi myös dispersiovoimista ja polarisaatiosta tai kaikista edellä mainituista. Erityisesti sigma-aukkoteoriaa ja varauksensiirtoteoriaa kannattavien tutkijoiden välille on muodostunut

keskustelua näiden ilmiöiden osuudesta määritettäessä halogeenisitoutumisen luonnetta.^{9,70}

Sigma-aukkoteorian mukaan halogeenisidos syntyy molekyyliin sitoutuneen halogeenin atomissa olevan positiivisen elektrostaattisen potentiaalin kautta. Sigma-aukko voidaan havaita, kun määritetään joko kokeellisesti tai laskennallisesti yhdisteiden elektrostaattisia potentiaaleja $V(r)$. Elektrostaattisen potentiaalin laskemiseen käytetään yleisesti R. Baderin *et al.* suositusta, jonka mukaan potentiaalipintana käytetään 0,001 au (elektronia/Bohr³), mikä vastaa noin 97 % molekyylin elektronisesta varauksesta.⁷¹ Laskennallisten tutkimuksien perusteella on havaittu kloorin, bromin tai jodin muodostamien kovalenttisten sidosten elektronikonfiguraatioiden muistuttavan $s^2p_x^2p_y^2p_z^1$ -konfiguraatiota, missä z-akseli on halogeeniatomin muodostaman kovalenttisen sidoksen suuntainen. Kolme jakamatonta elektroniparia muodostavat negatiivisen potentiaalin vyön halogeeniatomin keskiosaan, jättäen kovalenttisen sidoksen vastapäätä suhteellisesti positiivisemmän potentiaalin alueen, sigma-aukon.^{9,72}

Sigma-aukko havaittiin ensimmäisen kerran laskennallisissa tutkimuksissa vuonna 1992. T. Birnckin *et al.* tutkimuksessa havaittiin merkittävät positiivisemmän potentiaalin alueet CCl₄- ja CBr₄-molekyylien halogeeniatomien päissä.⁷³ Ilmiö nimettiin sigma-aukoksi vuonna 2005 ja termi esiintyi kirjallisuudessa ensimmäisen kerran vuonna 2007.^{72,74} T. Clarkin *et al.* tutkimuksessa sigma-aukon olemassaoloa havainnollistettiin ”Natural Bond Order” –analyysin ja elektrostaattisten potentiaalien avulla CF₃X-molekyyleille, missä X on halogeeniatomi. Tutkituista molekyyleistä CF₃Br- ja CF₃I-molekyyleille lasketut elektrostaattiset potentiaalit on esitetty kuvassa 18. Tutkimuksessa havaittiin yllä esitetty halogeenisitoutumisen approksimoitu elektronikonfiguraatio ja myös sigma-aukon koon kasvaminen siirryttäessä jaksollisessa järjestelmässä alaspäin. Fluoriatomilta ei tässä tutkimuksessa löydetty sigma-aukkoa, eikä fluoriatomin muodostamaa halogeenisidosta siten, että fluori olisi halogeenisidosdonori, vielä tunnettu.⁷²



Kuva 18: Vasemmalla on esitetty CF_3Br - ja oikealla CF_3I -molekyyleille lasketut elektrostaattiset potentiaalit 0,001 au:n isotiheyspinnalla.⁷²

Vastaavasti varauksensiirtoteorian mukaan halogeenisidos perustuu Lewis-emäksisen halogeenisidosakseptorin luovuttamaan varauksen siirtoon. Halogeenisitoutumisen suuntautuminen on selitetty elektronitiheyden luovuttamisella R-X-sidoksen hajottavalle orbitaalille. Teorian esitteli R. Mulliken vuoden 1950 tutkimuksissaan, jossa hän tutki dihalogeenien ja halogenoitujen yhdisteiden molekyylienvälisiä vuorovaikutuksia. Varauksensiirtoteorialla pystyttiin selittämään havainnot halogeenisitoutuneiden yhdisteiden spektroskooppisista ominaisuuksista ja dipolimomentista.^{9,75,76}

Varauksensiirtoteorialle on myöhemmin saatu vahvistusta laskennallisista tutkimuksista. J. Rezacin ja A. de la Landen tutkimuksen mukaan varauksensiirrolla on oma roolinsa halogeenisidoksissa, mutta se ei kuvaa vuorovaikutuksen luonnetta kokonaan. Tutkimuksessa havaittiin vahvan I-I...N halogeenisidoksen selittävän 60 % vuorovaikutuksen kokonaisenergiasta, mutta vain 13 % attraktiivisen osan vuorovaikutuksen kokonaisenergiasta. Sen sijaan C. Wangin *et al.* tutkimuksessa havaittiin selvää lineaarista korrelaatiota varauksensiirron energian ja vuorovaikutuksen kokonaisenergian välillä. Tutkimuksen mukaan elektrostaattisuudella, polarisaatiolla, dispersiolla ja varauksensiirrolla on kaikilla osittainen vaikutus halogeenisitoutumisen

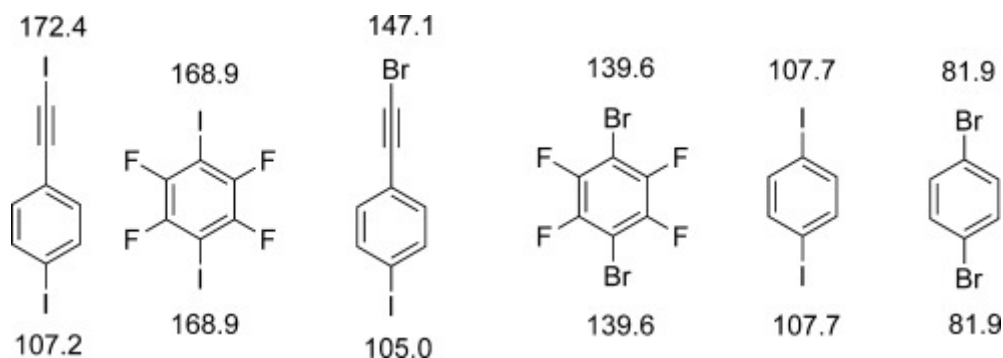
kokonaisenergiaan, joista varauksensiirrolla olisi suurin rooli kokonaisenergian selittäjänä.^{76,77}

5.2. Halogeenisidosdonorit ja -akseptorit

Halogeenisitoutumisen yhteydessä puhutaan halogeenisidosakseptoreista (*eng.* halogen bond acceptor, XB-acceptor) ja halogeenisidosdonoreista (*eng.* halogen bond donor, XB-donor). Halogeenisidosakseptori toimii halogeenisidoksessa elektronitiheyden donorina ja halogeenisidosdonori elektronitiheyden akseptorina. Stabiilit halogeeniatomit, eli fluori, kloori, bromi ja jodi pystyvät muodostamaan halogeenisidoksia, eli toimimaan halogeenisidoksessa halogeenisidosdonorina. IUPAC:n vuonna 2013 julkaistun halogeenisidoksen määritelmän yhteydessä annettiin esimerkkejä tyypillisistä halogeenisidosdonoreista. Näistä mainittiin dihalogeenimolekyylit, haloalkaanit, haloareenit, 1-haloalkyynit, haloniumionit ja haloimidit.⁶⁴

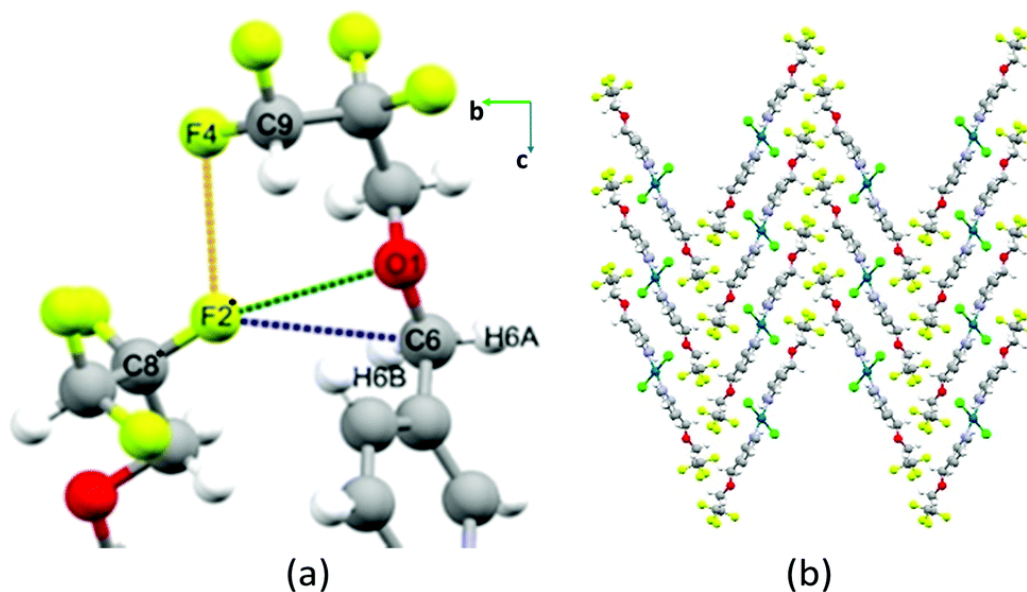
Halogeenisidoksen esiintyvyys on yleisintä jodiatomin sisältävillä molekyyleillä jodiatomin toimiessa halogeenisidosdonorina. Yleisyys ja sitoutumisen vahvuus kasvavat siirryttäessä jaksollisessa järjestelmässä halogeeniryhmässä alaspäin. Halogeenisidosdonorin sigma-aukon ja sitä kautta myös sidoksen voimakkuuden tiedetään kasvavan, mikäli halogeeniatomi on sitoutuneena elektroneja puoleensa vetävään atomiin tai muutoin elektronegatiiviseen molekyylin osaan. Eri halogeenisidosdonorimolekyylien voimakkuudesta halogeenisidoksen muodostajina onkin suoritettu molekyylijä vertailevia tutkimuksia. C. Aakeröyn *et al.* tutkimuksessa tutkittiin kuuden halogeenisidosdonorin ominaisuuksia laskennallisesti ja kokeellisesti. Halogeenisidosdonorimolekyyleille laskettiin DFT-menetelmällä (*eng.* density functional theory, tiheysfunktionaaliteoria) suurin positiivisen elektrostaattisen potentiaalin arvo, joka kertoo molekyylin sigma-aukon voimakkuuden ja siten myös kyvykkyydestä toimia halogeenisidosdonorina (Kuva 19). Tutkimuksen kokeellisessa osassa jokaista tutkimukseen valittua halogeenisidosdonoria yritettiin kiteyttää yhdessä 21:n eri halogeenisidosakseptorin kanssa. Halogeenisidosdonorin kiteytyminen yhdessä halogeenisidosakseptorin kanssa korreloi hyvin sen kanssa, kuinka voimakas suurin positiivinen elektrostaattinen potentiaali halogeenisidosdonorilla on. Julkaisun tuloksista havaitaan myös samaan molekyyliin

sitoutuneiden hyvin elektroneja puoleensa vetävien atomien vaikutus halogeenisidosdonorin voimakkuuteen.⁷⁸



Kuva 19: C. Aakeröyn *et al.* tutkimuksessa käytetyt halogeenisidosdonorit. Kuvan lukuarvot ovat kunkin halogeeniatomin suurimmat positiiviset elektrostaattiset potentiaalit potentiaalipinnalla 0,002 au yksikössä kJ/mol.⁷⁸

Fluoriatomien kyvystä toimia halogeenisidoksen donorina oltiin pitkään epävarmoja. Fluoriatomiin muodostuvan positiivisen sigma-aukon olemassaolosta saatiin kuitenkin ensimmäisiä todisteita vuonna 2007, jolloin P. Polizerin *et al.* julkaisemassa laskennallisessa tutkimuksessa havaittiin merkittävää positiivista elektrostaattista potentiaalia fluoriatomilla silloin, kun fluori oli sitoutuneena elektroneja erityisen voimakkaasti puoleensa vetävään ryhmään.⁷⁹ Ensimmäiset esimerkit sp³-hybridisoituneeseen hiileen sitoutuneen fluoriatomien kyvystä muodostaa halogeenisidoksia saatiin vuonna 2019, kun V. Elakka *et al.* tutkimuksessa julkaistiin kiderakenne (Kuva 20), missä fluori muodosti halogeenisidoksen. Tutkimuksessa valmistettiin trans-[PdCl₂(3-HCF₂CF₂CH₂OCH₂py)₂]- ja trans-[PdBr₂(3-HCF₂CF₂CH₂OCH₂py)₂]-kompleksit. Röntgendiffraktion avulla määritetyistä kiderakenteista havaittiin, että fluoriatomien ja happiatomien välinen pituus alittaa näiden Van der Waalsin säteiden summan merkittävästi, minkä perusteella näiden atomien välillä on oltava vuorovaikutusta. Vuorovaikutuksen luonne fluoriatomien muodostamaksi halogeenisidokseksi sai vahvistusta laskennallisista tutkimuksista, joissa fluoriatomien elektrostaattisesta potentiaalista havaittiin sigma-aukko, mikä osaltaan viittaa halogeenisidoksen mahdolliseen muodostumiseen.⁸⁰



Kuva 20: Elakkat'n *et al.* tutkimuksessa havaittiin sp^3 -hybridisoituneeseen hiileen sitoutuneen fluoriatomin muodostamia halogeenisidoksia.⁸⁰

Positiivisesti varautuneet halogeeniatomit, halonium-ionit ovat äärimmäisen polarisoituneita ja kykenevät muodostamaan erittäin voimakkaita halogeenisidoksia. Halonium-ioneilla on tyhjä p-orbitaali, mikä mahdollistaa vuorovaikuttamisen kahden Lewis-emäksisen ryhmän kanssa. Varauksensiirto tyhjälle p-orbitaalille johtaa lineaarisiin rakenteisiin ja rakenteet esitetään halonium-ioneita käsittelevässä kirjallisuudessa usein yhdessä halogeenisidosakseptorin kanssa, esimerkiksi muodossa $[R_1 \cdots X \cdots R_2]^+$. Halonium-ionien halogeenisitoutuminen tunnetaan jodonium-, bromonium- ja kloronium-kationeille. Sen sijaan fluorikationin, fluoroniumin muodostamissa $[R_1 \cdots F \cdots R_2]^+$ systeemeissä fluori muodostaa toisen sitoutuneen ryhmän kanssa kovalenttisen sidoksen ja heikon halogeenisidoksen toisen ryhmän kanssa.^{9,67,81}

Halogeenisidosakseptoriksi kelpaa mikä tahansa riittävän elektronegatiivinen atomi, joka kykenee vuorovaikuttamaan halogeenisidosdonoriin muodostuvan positiivisen elektrostaattisen potentiaalın, sigma-aukon kanssa. IUPAC:n vuonna 2013 julkaistun halogeenisidoksen määritelmän yhteydessä annettiin esimerkkejä myös yleisistä halogeenisidosakseptoreista. Näistä mainittiin vapaan elektroniparin sisältävät atomit (mm. typpi, happi, fosfori, rikki), pii-systeemit (kaksois- ja kolmoissidokset, areenit) ja anionit.⁶⁴

5.3. Suhde muihin vastaaviin heikkoihin vuorovaikutuksiin

Halogeenisidosta vastaavat, sigma-aukkoon perustuvat, sitoutumistyytit tunnetaan myös jaksollisen järjestelmän ryhmille 14, 15 ja 16. Ryhmän 14 alkuaineille sidosta kuvataan englanninkielisellä termillä "tetrel bonding". Vastaavasti ryhmän 15 alkuaineille sidosta kuvataan termillä pniktogeenisitoutuminen ja (*eng.* pnictogen bonding) ja ryhmän 16 alkuaineille kalkogeenisitoutuminen (*eng.* chalcogen bonding). Halogeenisitoutumista runsaasti tutkinut P. Politzerin tutkimusryhmä onkin esittänyt halogeenisidoksen olevan vain yksi osa-alue laajemmasta yhtenäisteoriasta, jossa sitoutuminen perustuu positiivisesti varautuneen sigma-aukon vuorovaikutukseen elektronegatiivisen akseptoriatomin kanssa.⁸²

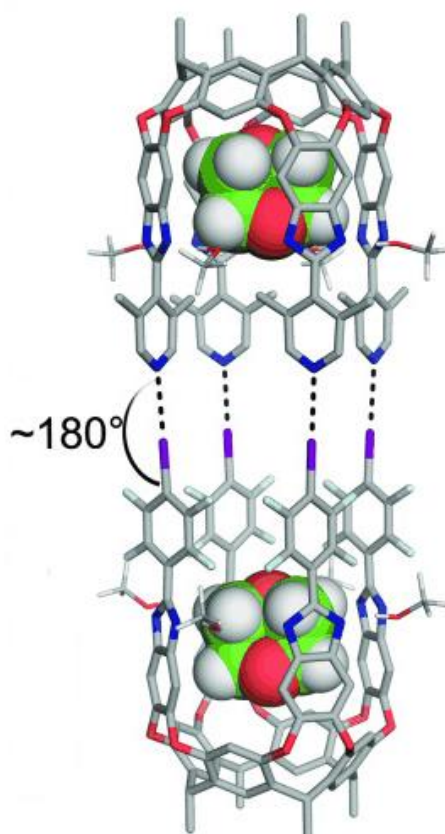
Halogeenisidosta verrataan usein energialtaan samankaltaiseen ja tutkitumpaan vetysidokseen. Vetysidoksilla ja halogeenisidoksilla onkin lukuisia samankaltaisia ominaisuuksia. Mainittavimpina eroina pidetään halogeenisidoksen ennustettavampaa suuntaavuutta, hydrofobisuutta ja halogeeniatomien huomattavasti vetyatomia suuremmasta koosta aiheutuvia steerisiä vuorovaikutuksia. Joidenkin tutkijoiden mielestä myös vetysidos voidaan tavallaan luokitella sigma-aukkoon perustuvaksi sitoutumismekanismiksi. Vetysidos eroaa kuitenkin merkittävästi muista sigma-aukkoon perustuvista sidoksista, koska siinä vetyatomilla ei ole kuin yksi elektroni, joka sekin osallistuu kovalenttiseen sitoutumiseen vedyn isäntäatomin kanssa sen sijaan, että se osallistuisi ytimen varjostamiseen. Koska vetyatomin ytimellä ei ole varjostavia elektroneja, sen elektrostaattinen potentiaali on koko atomin potentiaalipinnalla positiivinen.⁸³⁻⁸⁵

6. Halogeenisidoksen esiintyminen koordinaatiohäkeissä

Koordinaatiohäkkejä ja halogeenisitoutumista samoissa systeemeissä käsittelevää kirjallisuutta on tarjolla vain vähän. Kirjallisuudessa tunnetaan kuitenkin muutamia häkkimäisiä rakenteita, joissa supramolekulaarinen itsejärjestyminen on tapahtunut metalli-ligandi-koordinaatiosidoksien sijasta halogeenisidoksen välityksellä. Lisäksi

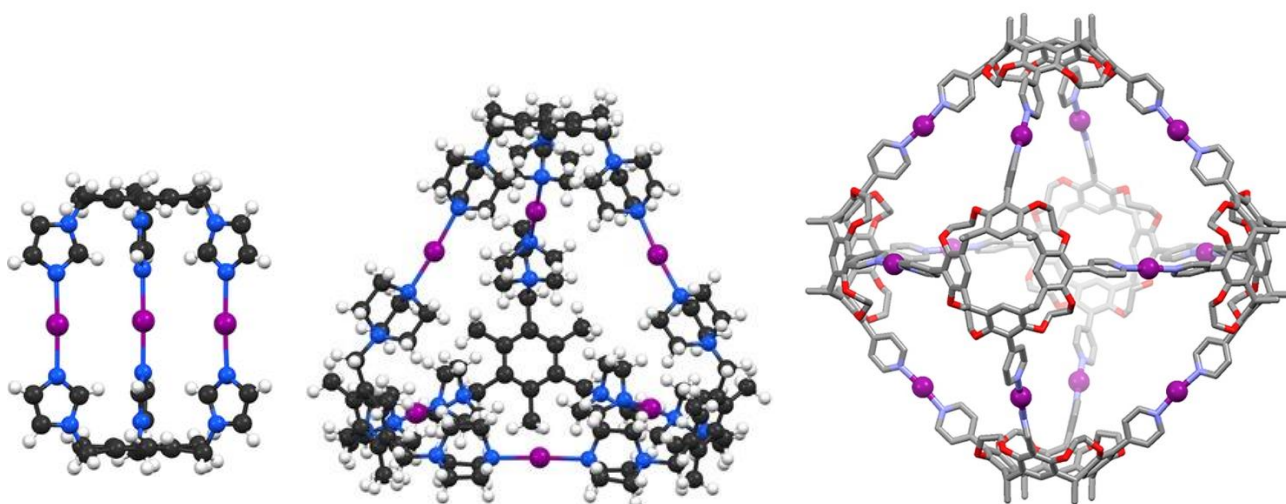
tunnetaan koordinaatiorakenteiden sisällä tapahtuvaa halogeenisisitoutumista vierasmolekyylin kanssa.

O. Dumelen *et al.* tutkimuksessa valmistettiin häkkimäinen kahden komponentin rakenne, missä toinen komponentti oli suunniteltu toimimaan halogeenisisidosdonorina ja toinen pää halogeenisisidosakseptorina. Orgaaniseen neljästä resosinareeni-yksiköistä koostuvaan renkaaseen liitettiin neljä bentsimidatsoliryhmää, jotka muodostivat häkkirakenteen seinät. Bentsimidatsoliryhmiin liitettiin edelleen halogeenisisidosdonori-yksikön tapauksessa neljä 2,3,5,6-tetrafluoro-4-halofenyyliryhmää ja halogeenisisidosakseptorin tapauksessa neljä lutidyyliiryhmää. Näin mahdollistettiin häkkimäisen rakenteen muodostaminen neljän halogeenisisidoksen välityksellä. Kuvassa 21 esitetty yllä mainittujen komponenttien muodostama rakenne varmistettiin NMR-titrauksella ja yhdisteelle suoritettiin analyysejä laskennallisilla menetelmillä.⁸⁶



Kuva 21: Laskennallisen kemian menetelmin muodostettu kuva O. Dumelen *et al.* tutkimuksessa valmistetusta halogeenisisidoksen välityksellä muodostuneesta häkkirakenteesta.⁸⁶

L. Turusen *et al.* tutkimuksissa valmistettiin koordinaatiohäkkeitä, joissa häkkirakenteet muodostuivat ligandien välille kationisen jodiatomin, jodoniumin muodostamien halogeenisidoksien välityksellä (rakenteet esitettynä kuvassa 22). Tutkimuksissa valmistettiin aluksi vastaavat hopea(I)-ionien välityksellä sitoutuneet koordinaatiohäkit, joille suoritettiin kationinvaihtoreaktio, missä hopea(I)-ionit korvattiin jodoniumioneilla.^{50,51}



Kuva 22: L. Turusen *et al.* raportoimia $L_{2|3}$ - $L_{4|6}$ - ja $L_{6|12}$ -halonium-koordinaatiohäkkeitä.^{50,51}

Halogeenisitoutumista voi ilmetä myös koordinaatiohäkin sisällä olevassa vierasmolekyylissä. Esimerkkinä tästä voidaan mainita A. Peurosen *et al.* tutkimus, missä halogeenisitoutumista ilmeni koordinaatiohäkin sisällä olleiden halometaanien ja jodidi-ionien välillä.⁸⁷ Tahkokeskeisen itsejärjestymisen strategian esittelyssä esimerkkinä mainittua M. Fujitan tutkimusryhmän syntetisoimaa M_6L_4 -koordinaatiohäkkiä on käytetty isäntänä esimerkiksi diiodoperfluoro-oktaanille. Halogeenisidokset muodostuivat tässä tapauksessa vierasmolekyylin jodiatomien ja häkkirakenteen varausta tasapainottavien nitraatti-ionien tai neutraalien vesimolekyylien välille.⁸⁸

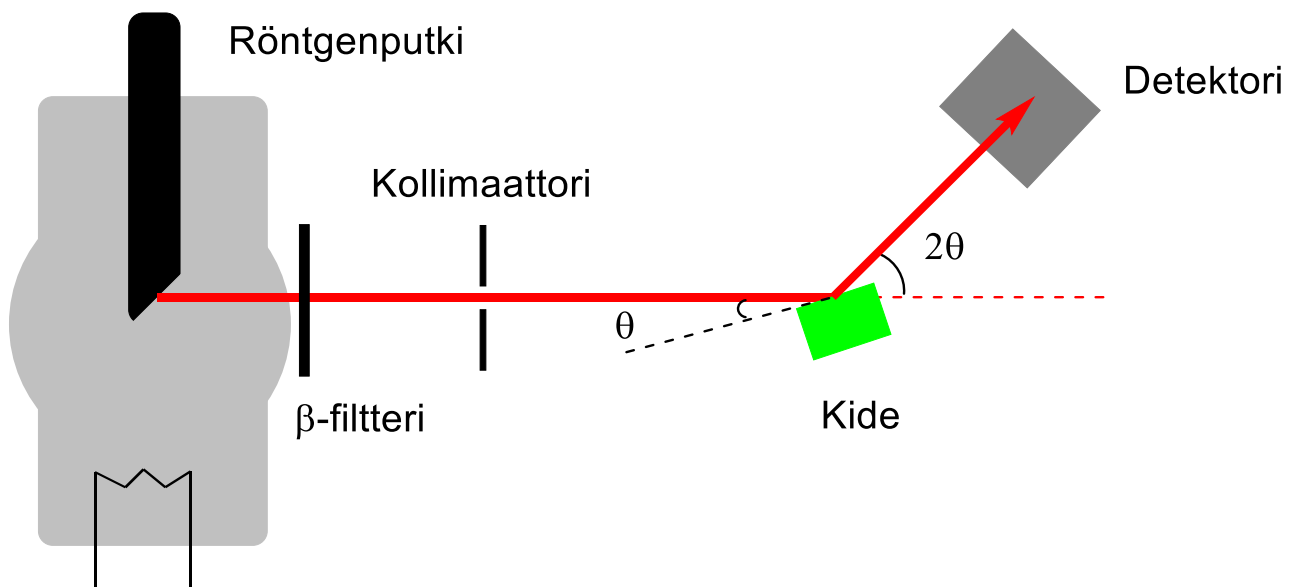
7. Tutkimusmenetelmät

Koordinaatiorakenteita käsittelevässä kirjallisuudessa käsitellään myös tutkimusmenetelmiä, joilla niiden rakennekemiallisia ominaisuuksia ja isäntä-vieras-vuorovaikutuksia on karakterisoitu kiinteässä tilassa ja liuostilassa. Tyypillisimmin käytetyt tutkimusmenetelmät ovat röntgenkristallografiset menetelmät, massaspektrometria ja NMR-spektroskopia (*eng.* nuclear magnetic resonance, ydinmagneettinen resonanssi).¹ Halogeenisitoutumisen tutkimuksessa käytetään tyypillisesti myös edellä mainittujen tutkimusmenetelmien lisäksi mikroaaltospektroskopiaa, infrapunaspektroskopiaa ja laskennallisen kemian menetelmiä.⁹ Tässä osiossa käsitellään halogeenisitoutumiseen ja koordinaatiorakenteiden tutkimukseen soveltuvia röntgenkristallografiaa ja NMR-spektroskopiaa, sekä koordinaatiorakenteiden tutkimukseen soveltuvia massaspektrometrisia menetelmiä.

7.1. Röntgenkristallografia

Kiteisiä koordinaatiorakenteita ja halogeenisitoutumista sisältäviä yhdisteitä voidaan karakterisoida röntgenkristallografisin menetelmin yksikideröntgendiffraktometrillä. Yksikideröntgendiffraktometria on ei-destruktiivinen analyysitekniikka, jolla voidaan saada tietoa kiteisen aineen molekylaarisesta rakenteesta, alkeiskopin koosta ja geometriasta, sidospituuksista, sidoskulmista ja sidoksien suuntautumisesta. Menetelmä perustuu intensiiviseen, monokromatisoituun ja fokuoituun röntgensäteilyyn, joka tuotetaan mittalaitteistossa olevan röntgenputken avulla. Perinteisessä röntgenputkessa (katodi- ja anodimateriaalit suljettu vakuumiin) röntgensäteitä tuotetaan hehkuttamalla röntgenputkessa olevaa filamenttia (volframista valmistettu vastuslanka), jolloin siitä irtoaa elektroneja. Elektronit kiihdytetään korkean jännitteen avulla kohti anodia, jolloin anodimateriaalin sisimmät elektronikuoret virittyvät. Virityksen purkautuessa muodostuu säteilyä alkuaineelle ominaisen spektrin mukaisesti. Alkuaineelle ominaiset suuremman intensiteetin emissioaallonpituudet on nimetty K_{α} - ja K_{β} -säteilyksi. Lisäksi muodostuu ”bremsstrahlungiksi” kutsuttava jatkuvan matalan säteilyintensiteetin spektri. Suuremman intensiteetin K_{α} -säteilyn käyttämiseksi röntgensäteet ohjataan β -filtterin läpi, joka absorboi K_{β} - ja ”bremsstrahlung”-säteilyä. Esimerkiksi käytettäessä kuparianodia röntgensäteilyn lähteenä voidaan K_{β} - ja ”bremsstrahlung”-säteilyn absorboimiseksi käyttää nikkelistä valmistettua β -filtteriä. Jotta röntgensäteilyn yksittäiset fotonit saadaan kohdistettua ja tasasuunnattua kidenäytteeseen, ne kulkevat kollimaattoriputken läpi. Yksittäiskiteeseen

kohdistettu säteily diffraktoituu kiteestä ainoastaan tietyllä kohtauskulmalla, joka on riippuvainen Braggin laista. Laki määrittelee, milloin yksittäisten diffraktoituneiden fotonien välillä tapahtuu samanvaiheinen konstruktivinen interferenssi-ilmiö, jonka seurauksena voidaan havaita diffraktiosignaali. Eri vaiheisten fotonien osalta diffraktoitumista ei pääse tapahtumaan niiden kumotessa toistensa aallonpituuden vaihe-eron myötä. Kiteestä tietyllä kulmalla diffraktoitunut säteily etenee detektorille, joka mittaa siihen saapuvaa röntgenfotonien määrää (intensiteettiyksikköä/s) ja kunkin heijastushavainnon sijaintia (x, y, z) mittauserigoon nähden. Röntgendiffraktometrin yleinen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 23.^{89,90}



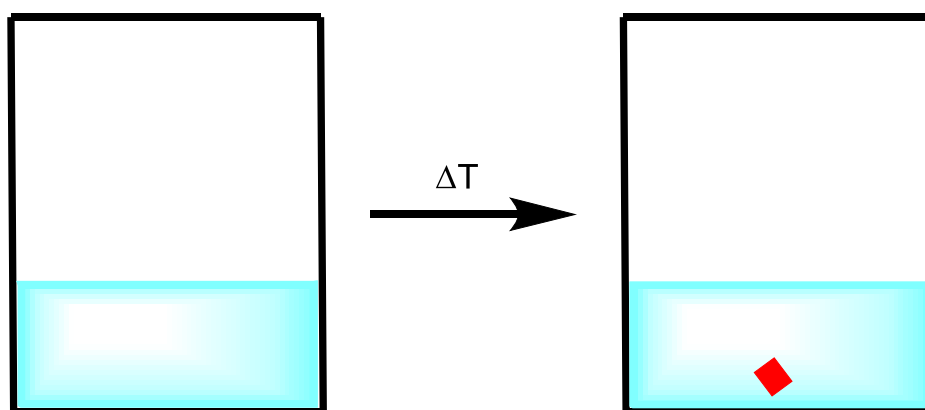
Kuva 23: Kaaviokuva röntgendiffraktometrin toimintaperiaatteesta. Kuva on suomennettu ja mukailtu lähteestä.⁸⁹

7.1.1. Kiteytys

Yksikideröntgendiffraktometrillä tehtävää kiderakennemääritystä varten tutkittavat yhdisteet tulisi saattaa kiteisiksi siten, että kiteyttäessä muodostuu yksittäisiä kiteitä. Yksittäisessä kiteessä kidehila on järjestynyt yksikäsitteisesti tiettyä kidesymmetriaa noudattaen ja ilman kidejärjestyksen epäjatkuvuuskohtia, jotka ilmentävät muun muassa hilavirheitä, kaksostavaa kidekasvua tai kiteiden agglomeraatiota (useiden

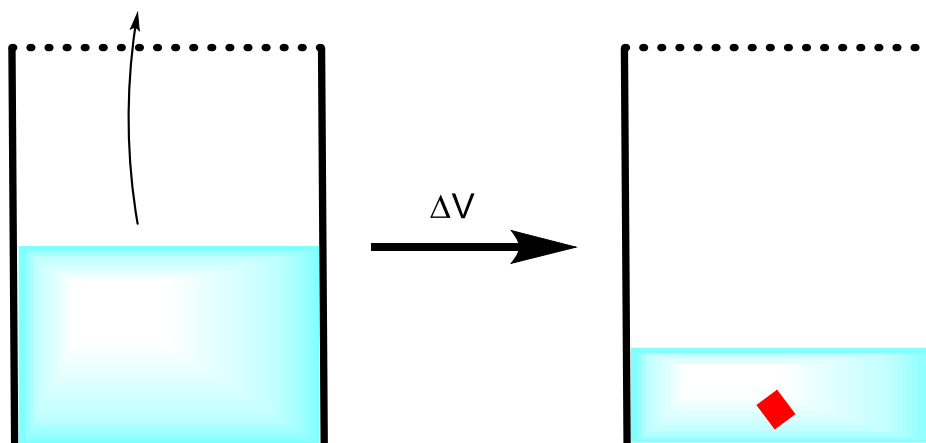
kidenukleaatioiden yhteenkasvua). Kirjallisuudessa tunnetaan useita hyväksi havaittuja menetelmiä kiteyttää yksittäisiä kiteitä, joista seuraavaksi käydään läpi muutamia yleisimpiä tekniikoita.⁹¹

Useimmat kemialliset yhdisteet liukenevat liuottimeen suuremmalla konsentraatiolla, kun liuos on lämpimämpi. Kiteytysmenetelmänä hidas jäähditys perustuu tähän. Kiteytettävä yhdiste liuotetaan liuottimeen siten, että kiteytettävän aineen konsentraatio liuoksessa on lähellä sen saturaatiopistettä. Liuosta jäähdytetään hitaasti, jolloin kiteytettävän aineen liukoisuus pienenee ja kiteiden hidastuuminen alkaa (Kuva 24). Lämpötilanmuutoksen aikaansaamiseksi käyttökelpoisia menetelmiä ovat kiteytysliuoksen lämmitys-jäähditys tai kiteytysliuoksen jäähditys huoneenlämpötilasta esimerkiksi jääkaapissa, pakastimessa tai kylmässä hauteessa.⁹¹



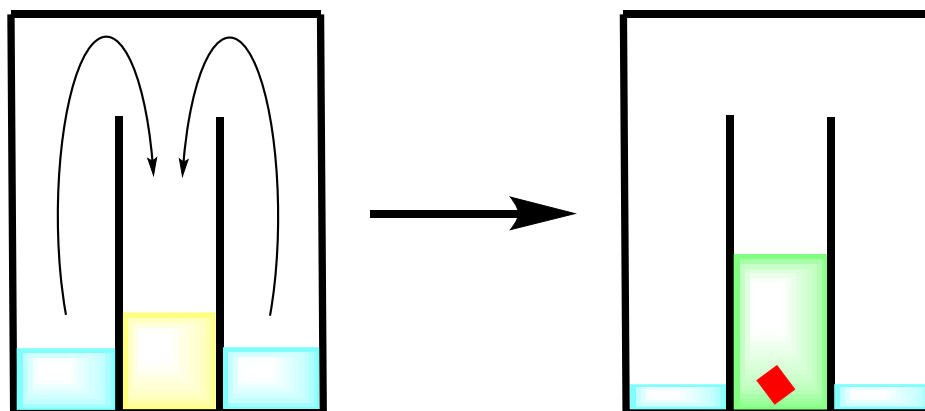
Kuva 24: Kaaviokuva hitaan jäähdytyksen toimintaperiaatteesta.⁹¹

Kiteytysmenetelmänä hidastuuminen perustuu edellisen menetelmän tavoin kiteytettävän aineen rajalliseen liukoisuuteen, mutta hitaassa haihdutuksessa liukoisuusolosuhteita ei muuteta lämpötilan funktiona, vaan liuostilavuuden funktiona. Kiteytettävä yhdiste liuotetaan siten, että liuos on lähellä saturaatiopistettä vallitsevassa lämpötilassa. Liuottimen annetaan haihtua hitaasti vakio- ΔT -lämpötilassa, jolloin kiteytettävän aineen konsentraatio kasvaa liuoksessa, minkä seurauksena voi muodostua kiteitä (Kuva 25).⁹¹



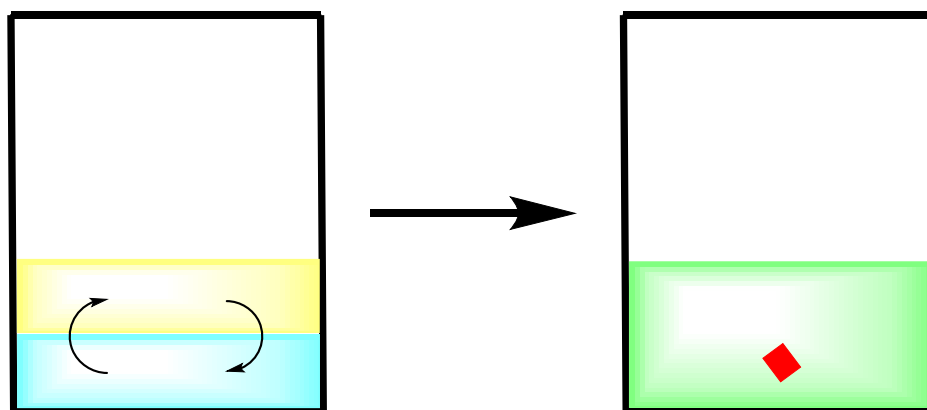
Kuva 25: Kaaviokuva hitaan haihdutuksen toimintaperiaatteesta.⁹¹

Höyrydiffuusiokiteytys perustuu kiteytettävän aineen erilaiseen liukoisuuteen vähintään kahdessa eri liuottimessa. Liuottavaksi faasiksi valitaan liuotin, joka liuottaa yhdistettä suhteellisen hyvin ja jolla on suhteellisesti pienempi höyrynpaine. Toiseksi liuottimeksi valitaan niin sanottu antiliuotin, joka liuottaa kiteytettävää yhdistettä heikommin tai ei lainkaan, on höyrynpaineeltaan korkeampi ja joka sekoittuu hyvin liuottavaan faasiin. Kiteytettävä yhdiste liuotetaan avoimeen pieneen astiaan, joka asetetaan suurempaan antiliuotinta sisältävään suljettuun astiaan. Ajan myötä yhteisessä suljetussa tilassa hitaasti höyrystyvät liuottimet sekoittuvat tilaan tasaisesti höyrydiffuusion myötä. Osa antiliuotimen höyryfaasista diffundoituu myös kiteytettävän yhdisteen liuottimeen, jolloin systeemin liukoisuus muuttuu mahdollistaen kiteytymisen (Kuva 26).^{91,92}



Kuva 26: Kuvassa on esitetty höyrydiffuusiokiteytyksen toimintaperiaate.⁹¹

Kiteytymen menetelmänä neste-nestediffuusio perustuu kahden liuottimen erilaiseen tiheyteen (Kuva 27). Kiteytettävä aine liuotetaan tiheämpään liuottimeen siten, että lähtötilanteessa tämä jää alemmaksi kerrokseksi. Tämän päälle laitetaan kerros tiheydeltään harvempaa liuotinta. Ajan kuluessa kerrokset yhdistyvät hitaan diffuusion seurauksena samalla mahdollistaen riittävän hitaan kidekasvun. Neste-nestediffuusiosta tunnetaan myös variaatio, missä alempi nestekerros jäädytetään ennen toisen nestekerroksen lisäämistä. Tällä saavutetaan helpommin lähtötilanteeseen vaadittu kahden nestekerroksen erottuminen. Edellä mainittujen kiteytymen menetelmien lisäksi tunnetaan myös harvemmin käytettäviä sublimointia ja konvektiota hyödyntäviä kiteytymen menetelmiä.⁹¹

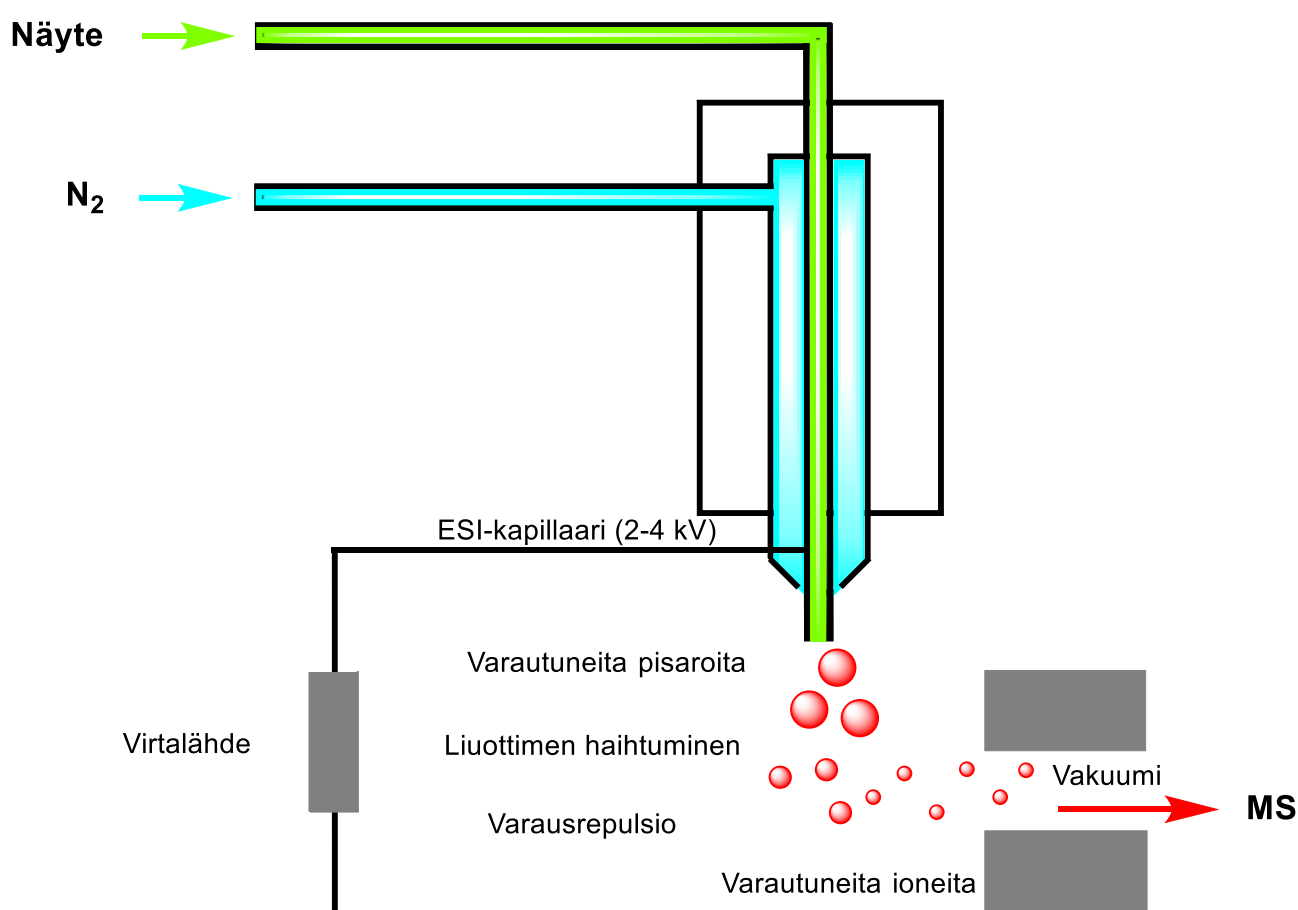


Kuva 27: Kaaviokuva neste-nestediffuusio kiteytyksen toimintaperiaatteesta.

7.2. Massaspektrometria

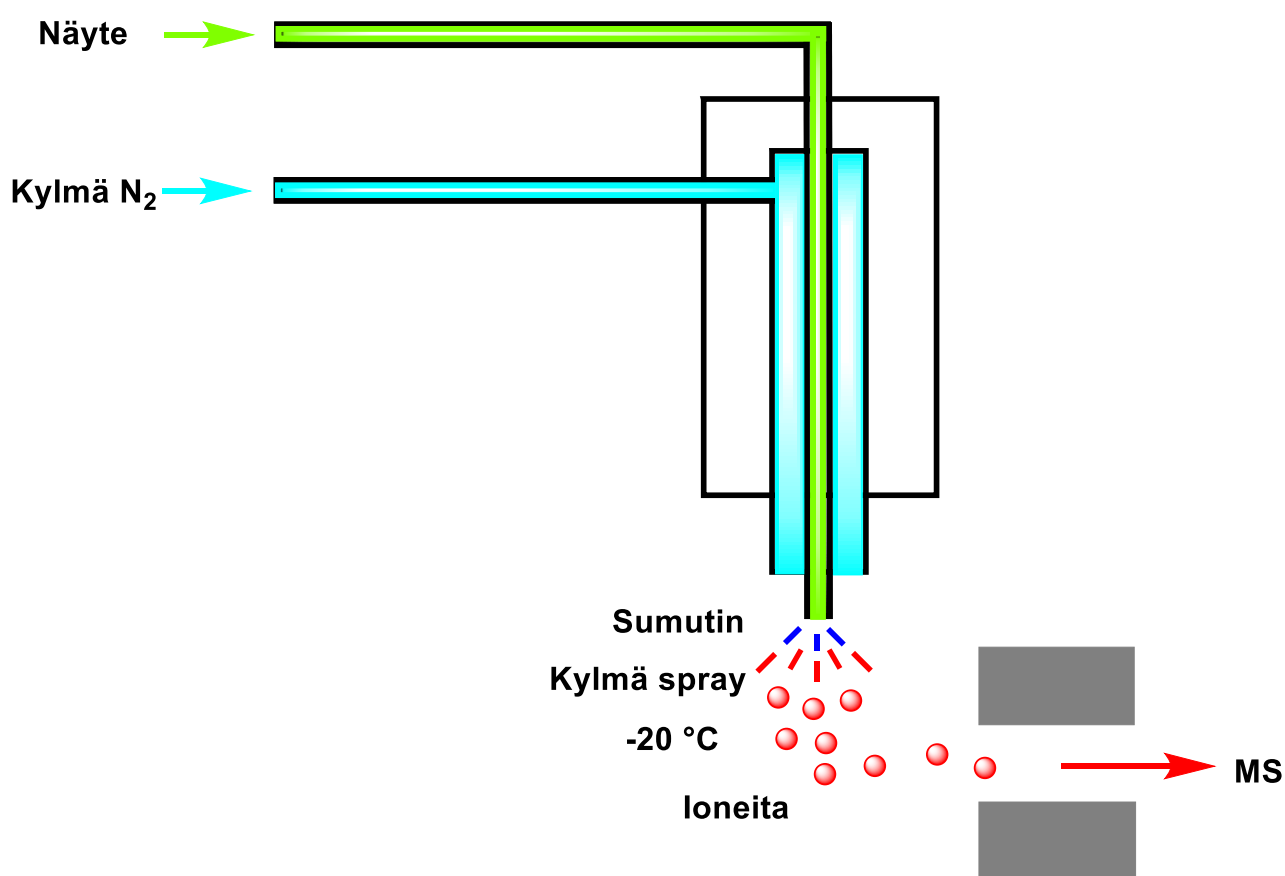
Massaspektrometriaa voidaan käyttää koordinaatiohakkien ja isäntä-vieras-kompleksien karakterisoinnissa. Yleisesti ottaen massaspektrometrialla mitataan ionisoitujen yhdisteiden massa-varaussuhdetta m/z ja massaspekttrissä esitetään ionien esiintyvyys $m/z.n$ suhteena. Massaspektrometri koostuu kolmesta pääkomponentista, ionisaatiolähteestä, massa-analysaattorista ja detektorista. Näistä erityisesti ionisaatiolähteen valinnalla on suuri merkitys siihen, minkälaisia tuloksia massaspektrometrilla voidaan saada. Massaspektrometriä voidaan käyttää myös yhdistettynä esimerkiksi kaasu- ja nestekromatografisiin menetelmiin, jotka tyypillisesti toimivat analyttisinä esierottelumenetelminä analyyttille ennen sen syöttöä massaspektrometrille.⁹³

Sähkösumutusionisaatiota (*eng.* electrospray ionization, ESI) on käytetty pääsääntöisenä massaspektrometrian ionisaatiolähteenä silloin kun analysoidaan ei-kovalenttisesti sitoutuneita peptidi- ja proteiinikomplekseja. Näiden yhdisteiden tapauksessa massaspektrometrialla voidaan tehdä määryksiä vuorovaikuttavien yksiköiden stoikiometriasta ja substraattien kiinnittymisestä aktiivisiin kohtiin. Menetelmä toimii samankaltaisesti myös koordinaatiohäkkien ja isäntä-vieras-kompleksien tapauksessa. ESI:n suurimpana ongelmana koordinaatiohäkkien ja muiden itsejärjestyneiden koordinaatiokompleksien tutkimisessa on pidetty ionisaation aiheuttamaa fragmentaatiota, mikä johtuu tutkittavien yhdisteiden epästabiilisuudesta. ESI-massaspektrometrin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 28.⁹³



Kuva 28: ESI-massaspektrometrin toimintaperiaate. Suomennettu ja mukailtu lähteestä.⁹⁴

ESI:n ongelmakohdista johtuen itsejärjestyneiden koordinaatiokompleksien tutkimiseen on käytetty sähkösumutukseen perustuvaa vaihtoehtoista menetelmää, kylmäsumutus-ionisaatiota (*eng.* cold-spray ionization, CSI). Menetelmän pääpiirteet on esitetty kuvassa 29. CSI toimii alhaisilla lämpötiloilla, mikä mahdollistaa labiilien ei-kovalenttisten kompleksien karakterisoinnin, mikä on vaikeaa tai mahdotonta esimerkiksi ESI:llä.⁹⁵



Kuva 29: Kuva CSI-massaspektrometrin toimintaperiaatteesta. Suomennettu ja mukailtu lähteestä.⁹⁵

7.3. NMR-spektroskopia

Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia (NMR, *eng.* nuclear magnetic resonance spectroscopy) on käyttökelpoinen analyysimenetelmä tutkittaessa sekä

koordinaatiohäkkejä, että halogeenisitoutumista. NMR-spektroskopiaan pohjautuvilla menetelmillä voidaan saada tietoa esimerkiksi koordinaatiohäkkien metalliligandivuorovaikutuksista tai isäntä-vieras-järjestymisestä. NMR-spektroskopiassa tutkitaan atomin ytimien paikallisia magneettikenttiä. Vain sellaisia ytimiä voidaan tutkia, joiden spin on nolasta poikkeava, jolloin niillä on myös magneettinen momentti. Yleisimmät käyttökelpoiset NMR-aktiiviset ytimet ovat ^1H , ^{13}C , ^{19}F ja ^{31}P , joilla kaikilla ytimien spin on $\frac{1}{2}$. Mittauksessa näytteeseen kohdistetaan voimakas ulkoinen magneettikenttä, jolloin ytimien omat magneettikentät pyrkivät kääntymään ulkoisen magneettikentän suuntaiseksi ja spin $\frac{1}{2}$ -ytimien energiataso jakautuu kahdeksi energiatasoksi magneettisen kvanttiluvun mukaan. Spin $\frac{1}{2}$ -ytimien energiatason jakautumisesta seuraa se, etteivät kaikki ytimet ole samalla energiatasolla. Eri tiloissa olevat ytimet vuorovaikuttavat toistensa kanssa sidoselektronien välityksellä, mitä kutsutaan J-kytketyymiseksi. Tämä näkyy spektrissä signaalin jakautumisena.^{96,97}

Ytimen magneettikenttää ei saada samansuuntaiseksi ulkoisen magneettikentän kanssa, koska NMR-aktiivisilla ytimillä on Larmorin prekessioksi kutsuttavaa prekessioliikettä. Tämän pyörimisliikkeen radioaaltoissa havaittava taajuus on kullekin ytimelle ominainen ja sitä kutsutaan Larmorin taajuudeksi. Ytimien ympärillä olevat elektronit muodostavat myös omia magneettikenttiään ulkoisessa magneettikentässä ja ne vaikuttavat ytimen prekessioon ja Larmorin taajuuteen. Elektronien magneettikentän vaikutusta ytimen kokemaan ulkoisen magneettikentän vaikutukseen kutsutaan ytimen varjostukseksi. Erilaisissa kemiallisissa ympäristöissä varjostus ja siten myös Larmorin taajuus on erilainen. Esimerkiksi elektronegatiivisen ytimen vieressä olevalla vetyatomilla on suhteellisesti vähän varjostusta, koska elektronegatiivinen ydin pyrkii vetämään elektronitiheyttä puoleensa. Tällöin ulkoinen magneettikenttä vaikuttaa vetyyn enemmän ja havaittava Larmorin taajuus kasvaa.⁹⁸

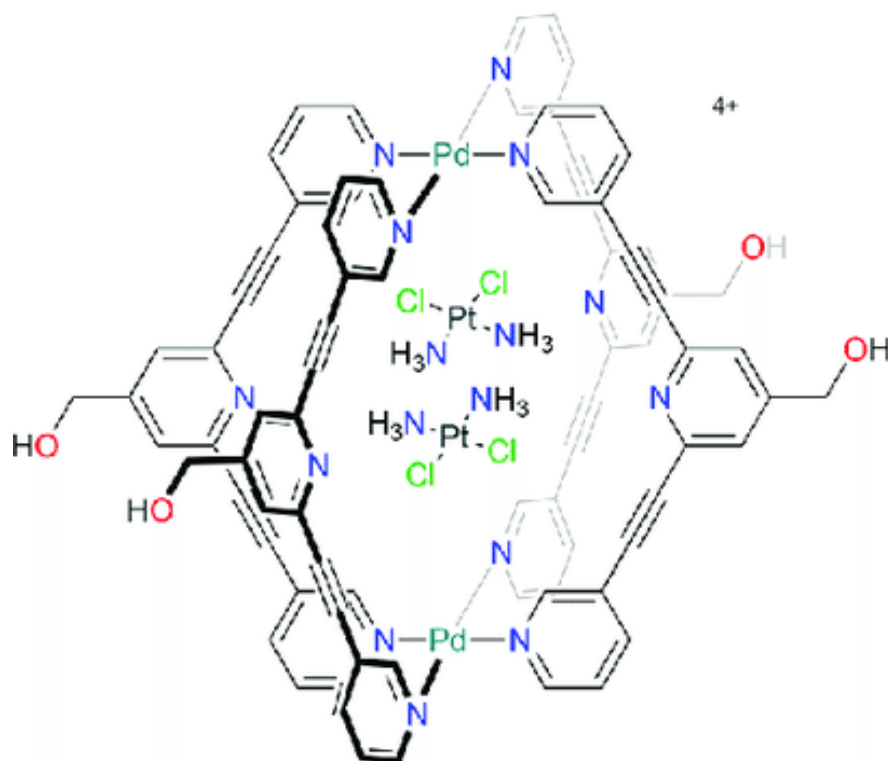
NMR-spektri voidaan mitata käyttäen radiotaajuisia pulsseja. Näytteeseen kohdistetaan tyypillisesti kohtisuoraan ulkoista magneettikenttää vastaan oleva muuntuva ulkoinen magneettikenttä, mistä saadaan radiotaajuinen pulssi. Radiotaajuisen pulssin täytyy olla tarpeeksi suurella taajuusalueella, jotta jokaisen mitattavan ytimen Larmorin taajuus resonoi pulssin kanssa. Pulssin jälkeen mitataan resonanssista aiheutuvaa signaalia ajan

funktiona. Saadulle datalle tehdään Fourierin muunnos, mikä muuttaa signaalin aikariippuvuuden taajuusriippuvaiseksi, siis NMR-spektriiksi. Jotta tulokset saadaan yhdenmukaisiksi eri laitteilla tehtyjen mittauksien kanssa, suurena käytetään kemiallista siirtymää δ ja sen yksikkönä miljoonasosaa (ppm). Kemiallinen siirtymä on suhteellinen vertailuluku standardin, ^1H ja ^{13}C NMR:ssä useimmiten tetrametyylisilaanin kemialliseen siirtymään, jonka arvoksi on sovittu 0 ppm.⁹⁷

NMR-spektroskopiaan pohjautuva NMR-titraus mainitaan yleisenä tutkimusmenetelmänä sekä liuostilaisia koordinaatiohäkkeitä että liuostilaista halogeenisitoutumista käsittelevässä kirjallisuudessa. Yleisesti ottaen NMR-titrauksessa tutkitaan NMR-spektrissä havaittavaa kemiallista siirtymää δ konsentraation funktiona. NMR-titrauksella voidaan määrittää esimerkiksi koordinaatiohäkin muodostumiseen vaadittavien komponenttien stoikiometriaa, vierasmolekyylin sitoutumista koordinaatiohäkkiin sekä edellä mainituille reaktioille sitoutumisvakiot. Sitoutumisen muuttuminen esimerkiksi siten, että vierasmolekyylillä sitoutuu koordinaatiohäkin sisälle, havaitaan NMR-spektrissä erilaisina kemiallisina siirtyminä. Havaitut kemialliset siirtymät ovat mooliosuudella painotettuja keskiarvoja vapaiden isäntä- ja vieraskomponenttien sekä sitoutuneiden isäntä-vieraskompleksien kemiallisesta siirtymästä. Sitoutumisvakiot voidaan määrittää NMR-spektrien sarjasta, missä NMR-spektrit on mitattu erilaisilla isäntä- ja vieraskomponenttien konsentraatioilla.^{99–102} Liuostilaisen halogeenisitoutumisen muodostamien adduktien karakterisoinnissa NMR-titraus on käytetyin menetelmä. Menetelmän käyttämiseksi muodostuvien adduktien on sitouduttava halogeenisidoksin, vaikka komponenttien konsentraatio toisiinsa nähden muuttuukin. Mikäli liuoksessa muodostuu kahdenlaisia addukteja, toinen sitoutuneena halogeenisidoksin ja toinen muilla heikoilla sidoksilla, näiden erottaminen toisistaan kokeellisessa tuloksessa voi olla hankalaa. Halogeenisidoksen sisältäville addukteille voidaan määrittää esimerkiksi happovakio tai tasapainovakio NMR-titrauksella.^{103,104}

8. Sovellusalat

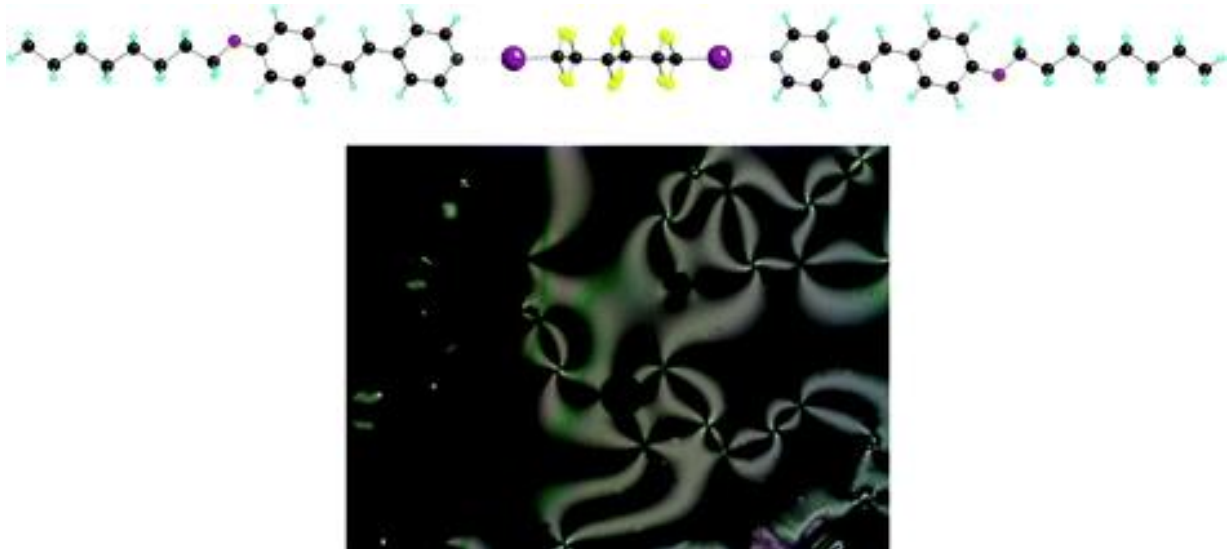
Koordinaatiohäkkeitä on käytetty muun muassa isäntä-vieraskemian sovelluksissa, kemiallisten reaktioiden ”reaktioastioina” ja biologisissa systeemeissä. Isäntä-vieraskemian sovellukset ovat keskittyneet vierasmolekyylien selektiiviseen eristämiseen ja sensorointiin tai esimerkiksi kemiallisissa reaktioissa syntyvien reaktiivisten välituotteiden stabiloimiseen. Esimerkiksi K. Raymondin tutkimusryhmän syntetisoimia $[Ga_4L_6]^{-12}$ -koordinaatiohäkkeitä on käytetty pienikokoisten kationisten ionien selektiiviseen eristämiseen liuostilassa.¹⁰⁵ Kemiallisten reaktioiden kontrolloinnin osalta häkkimäisille rakenteille on raportoitu useita esimerkkejä, joissa häkki toimii muun muassa synteesireaktiota kokoselektiivisesti ohjaavana tai katalysoivana alustana. Koordinaatiohäkkien on osoitettu soveltuvan esimerkiksi Diels-Alder-, Knoevenagel-, Aza-Cope-, Nazarovin syklisaatio-, Prinsin syklisaatio-, hydrolyysi- tai Kemp-eliminaatioreaktioiden katalyysissä.¹⁰⁶ Myös soveltuvuutta biologisissa systeemeissä on tutkittu lääkkeenkuljetuksen ja syövän hoidon näkökulmista, joista esimerkkeinä voidaan mainita syöpälääke cisplatinia (Kuva 30) tai erilaisia aminohappoja sitovat koordinaatiohäkit⁶³ ja ominaisuuksiltaan sytotoksiset koordinaatiohäkit.¹



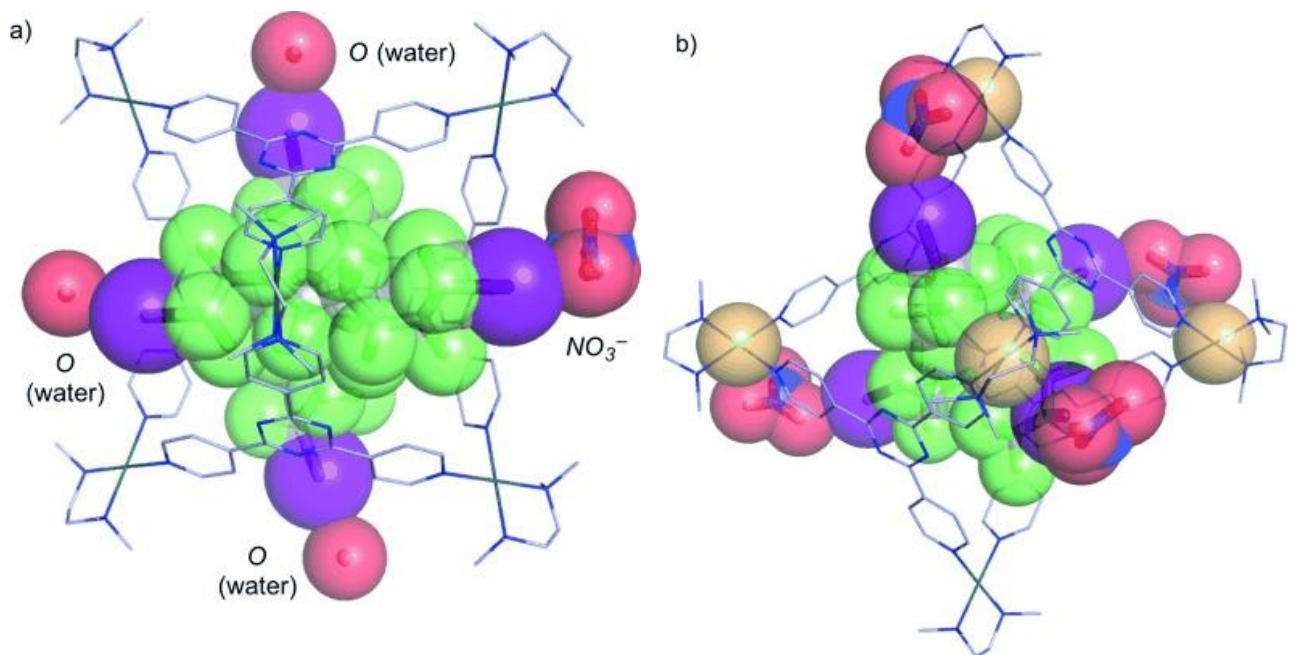
Kuva 30: Syöpälääke cisplatinia häkkirakenteen sisäpuolelle sitova koordinaatiohäkki.¹⁰⁷

Vastaavasti halogeenisidosta hyödyntäviä sovelluksia tunnetaan myös useita. Viime vuosina halogeenisidos on noussut uudeksi työkaluksi esimerkiksi kidesuunnittelussa (*eng.* crystal engineering). Lisäksi sitä on hyödynnetty muun muassa pehmeiden materiaalien toiminnallisuudessa ja orgaanisen syntetiikan reaktiomekanismeissa, sekä optisissa, että erilaisissa johdemateriaaleissa. Kidesuunnittelulle halogeenisitoutuminen on tarjonnut uuden vaihtoehdon perinteisemmän vetysidoksen rinnalle. Halogeenisidosta onkin hyödynnetty useiden kemiallisten itsejärjestymisprosessien hallinnassa, joiden tuloksena on kyetty valmistamaan useita erilaisia polymeerisiä rakenteita ja muutamia häkkimäisiä rakenteita.^{9,108} Pehmeissä materiaaleissa halogeenisitoutumista on hyödynnetty esimerkiksi nestekiteiden muodostamisessa (Kuva 31),^{109,110} polymeereissä ja geeleissä. Halogeenisitoutumisella on havaittu olevan toiminnallista roolia myös luonnollisissa biologisissa systeemeissä ja esimerkiksi suuri osa kaupallisista, testausvaiheen ja suunnitteluvaiheen lääkeaineista sisältää halogeeniatomeita.⁸ Orgaanisessa synteessissä halogeenisidoksen avulla voidaan suorittaa esimerkiksi alkeenien bromaus ja 2-fenyylidinoliinin pelkistys.¹¹¹ Halogeenisidosdonorien soveltumisesta katalyyttiseen käyttöön on myös tehty tutkimuksia.¹¹¹ Halogeenisidoksia sisältäville materiaaleille on löydetty käyttökohteita valoa emittoivissa materiaaleissa, kuten fluoresoivissa materiaaleissa. Johdemateriaaleissa ja magneettisissa materiaaleissa halogeenisitoutumista on hyödynnetty radikaalimolekyylien valmistuksessa kiteisessä tilassa halogeenisidoksen kontrolloimana.⁹

Sen sijaan halogeenisidosta joko rakenteessaan tai toiminnallisuudessaan hyödyntäviä koordinaatiorakenteita tunnetaan vain muutamia ja sovellukset rajoittuvat tällä hetkellä halogeenisidoksien avulla tapahtuvaan vierasmolekyylien sitomiseen häkkirakenteen sisälle. Tässä tutkielmassa jo aiemmin mainitut A. Peurosen *et al.* raportoima tetrahalometaaneja sisällensä sitovat koordinaatiorakenteet ja M. Fujitan *et al.* raportoima jodoperfluoroalkaaneja halogeenisidoksin sisäänsä sitova koordinaatiorakenteet (Kuva 32) ovat esimerkkejä tästä sovellusalasta.^{87,88}



Kuva 31: P. Metrangelon *et al.* raportoima halogeenisidosta hyödyntävä nestekide. Kuvassa on esitetty yhdisteen molekylaarinen rakenne yllä ja alla yhdisteen muodostama nestekide nemaattisessa faasissa.¹¹⁰



Kuva 32: Jodoperfluorialkaaneja häkkirakenteen sisälle halogeenisidoksin sitova koordinaatiohäkki. Kuvassa a) häkin sisälle on sitoutunut kaksi 1,8-dijodoperfluorioktaanimolekyyliä ja kuvassa b) neljä 2-jodiperfluoripropaanimolekyyliä.⁸⁸

9. Yhteenveto ja tulevaisuuden näkymät

Koordinaatiohäkkien mahdollistamat monipuoliset molekulaariset rakenteet ja niiden käyttökohteet ovat tarjonneet tutkijoille runsaasti työtä uusien rakenteiden syntetisoimiseksi ja sovelluksien kehittämiseksi viime vuosikymmenien aikana. Koordinaatiohäkit ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi muun muassa orgaanisessa syntetiikassa ja erilaisissa katalyysisovelluksissa ja oletettavaa on, että uusia koordinaatiohäkkiavusteisia synteesi- ja katalyysisovelluksia on löydettävissä vielä nykyistä paljon enemmän. Suuresta odotusarvosta huolimatta vaikuttaa edelleen sitä, ettei koordinaatiohäkkien sovelluksien kehittämisessä olla saavutettu suurta läpimurtoa, mikä olisi tuonut tämän yhdisteryhmän esimerkiksi myös tiedeyhteisön ulkopuoleiseen tietoisuuteen toisin kuin koordinaatiohäkkejä muistuttavat MOF:t, joille on kehitetty lukuisia kaupallisia sovelluksia.

Myös halogeenisidoksen ominaisuuksien parempi tuntemus ja halogeenisitoutumista hyödyntävät sovellusalat ovat vaikuttaneet aihetta käsittelevien tutkimuksien määrän suureen kasvuun. Tutkijat eivät edelleenkään ole yksimielisiä halogeenisitoutumisen todellisesta luonteesta ja on todennäköistä, että keskustelu ja tutkimukset halogeenisitoutumisen ja muiden sigma-aukkoon perustuvien sidoksien ymmärtämiseksi jatkuvat. Lupaavia halogeenisitoutumista hyödyntäviä sovellusaloja tullaan varmasti näkemään lisää.

Vaikuttaa siltä, ettei koordinaatiohäkkejä ja halogeenisitoutumista olla juurikaan tutkittu samoissa systeemeissä ainakaan tietoisesti muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Erityisesti tällä tutkimusalalla voidaan odottaa uusien materiaalien ja sovellusten esiinmarssia.

II KOKEELLINEN OSA

Tutkielman kokeellisessa osassa tavoitteena oli erilaisten kompleksointikiteytysreaktioiden kautta valmistaa uusia koordinaatiohäkikirakenteita, jotka perustuvat muun muassa kationisten N-donoriligandien ja erilaisten sinkkisuolojen väliseen itsejärjestymisprosessiin. Tutkimuksen yhtenä osa-alueena oli pyrkimys valmistaa aiemmin kirjallisuudessa raportoitujen halonium-koordinaatiohäkkien analogirakenteita,^{50,51} joissa aiemmin N-donoriligandina toimineet imidatsolipohjaiset ligandit korvattiin tässä tapauksessa triatsolipohjaisilla ligandeilla. Tutkimuksen kolmantena osuutena tarkasteltiin halogeenisidosdonorien vaikutusta edellä mainittujen kompleksointireaktioiden itsejärjestymisprosesseihin sekä häkkien muodostuksen osalta, että myös pelkkien ligandien läsnä ollessa.

10. Laitteet, menetelmät ja reagenssit

Ligandisynteisien lopputuotteille mitattiin ¹H NMR-spektrit käyttäen laitteistona Brukerin Avance III HD 300 NMR-spektrometriä. Analysoitavaa näytettä preparoitiin spaattelin kärjellinen koeputkeen, jossa se liuotettiin sopivaan deuteroituun liuottimeen (DMSO-*d*₆, D₂O, CDCl₃, CD₃CN-*d*₃). Lopuksi liuosta pipetoitiin tarkkuuspipetillä 700 µl NMR-putkeen.

Yhdisteiden yksikiderakenteiden määrittämiseen käytettiin Agilent Supernova-röntgendiffraktometria. Mittauksen aikana kidenäyte jäähdytettiin (Oxford Cryostream 700) -147 °C:een ja röntgensäteilyä käytettiin Cu K_α-säteilyä ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Datan keräys, redusointi ja absorptiokorjaus suoritettiin CrysAlisPro-ohjelmalla.¹¹² Rakenteet ratkaistiin suorilla menetelmillä SHELXT-ohjelmalla¹¹³ ja rakenteiden hienonnus suoritettiin SHELXL-97-ohjelmalla,¹¹⁴ jotka ovat osana OLEX²-ohjelmaa¹¹⁵. Vetyatomeja lukuun ottamatta kaikkien atomien lämpötilatekijät hienonnettiin anisotrooppisesti. Vetyatomit sijoitettiin rakenteeseen laskennallisesti niiden teoreettisille paikoille käyttäen niillä isäntäatomien lämpötilatekijöitä 1,2–1,5 -kertaisina vetyatomien kemiallisesta sitoutumisesta riippuen. Määrittelyissä rakenteissa havaitut epäjärjestyneet liuottimet käsiteltiin OLEX²-ohjelman *Solvent mask*-työkalulla.

Syntetisoitujen ligandien termogravimetriseen analyysiin käytettiin Perkin Elmerin STA 6000 TG/DSC:tä. Mittaukset suoritettiin avoimessa platinaupokkaassa, typpi- ja ilma-atmosfäärissä virtauksella 40 ml/min, tasaisella 10 °C/min lämmitysnopeudella lämpötilavälillä 20–600 °C. Typpi-atmosfäärissä suoritetuissa mittauksissa lämpötila pidettiin aluksi vakiona 10 min 20 °C:ssa ja ilma-atmosfäärissä 1 min 20 °C:ssa. Analysaattorin lämpötilan kalibrointi oli suoritettu käyttäen indiumstandardin (156,60 °C) ja sinkkistandardin (419,5 °C) sulamispisteitä. Termovaa'an punnitustarkkuus kalibroitiin punnitsemalla 50 mg:n standardipaino huoneenlämpötilassa. Mittauksissa punnittujen näytteiden punnitustulokset olivat välillä 6,0–22,6 mg.

Yhdisteiden kompleksointireaktio- ja kiteytysmenetelminä käytettiin höyrydiffuusiokiteytystä, hidasta haihdutusta tai höyrydiffuusiokiteytyksen epäonnistuessa näiden yhdistelmää. Höyrydiffuusiokiteytyksissä sisäastiana käytettiin 5 ml:n tasapohjaista lasiastiaa, joka suljettiin alumiinifoliolla. Alumiinifolioon tehtiin pieni reikä neulalla, jotta höyrydiffuusiosta liuotin ja antiliuotin pystyisivät vuorovaikuttamaan keskenään. Ulompana, antiliuottimelle tarkoitettuna astiana käytettiin 20 ml:n lasiastiaa, joka suljettiin ilmatiiviisti korkilla ja parafilmillä. Mikäli päädyttiin käyttämään yhdistettyä höyrydiffuusiokiteytystä, ulomman astian korkki irrotettiin ja sisäastian liuotinseoksen annettiin haihtua hitaasti. Hitaaseen haihdutukseen perustuvissa kiteytyksissä astiana käytettiin matalaa 10 ml:n tasapohjaista lasiastiaa, joka suljettiin rei'itetyllä muovikorkilla. Kaikki työn suorittamisessa käytetyt reagenssit ovat kaupallisesti saatavilla. Työn suorituksessa käytetyt reagenssit on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1: Reagenssitaulukko

Reagenssi	Kemiallinen kaava	Valmistaja	Puhtaus
2,4,6-tris(bromometyyli)mesityleeni	$C_{12}H_{15}Br_3$	Aldrich	>98
4,4'-bipyridiini	$C_{10}H_8N_2$	TCI	>98
Sinkkikloridi	$ZnCl_2$	Fisher	>98
Sinkkibromidi	$ZnBr_2$	Fluka	>97
Sinkkijodidi	ZnI_2	Sigma-Aldrich	>98
Sinkkinitraatti heksahydraatti	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	JT Baker	99,5
Sinkkiperkloriatti heksahydraatti	$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	GFS	99,5
Kaliumheksafluorofosfaatti	KPF_6	Sigma-Aldrich	>98
1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktaani	$C_6H_{12}N_2$	TCI	>98
4-aminobentsoehappo	$C_7H_7NO_2$	Merck	98,5
3-aminobentsoehappo	$C_7H_7NO_2$	Aldrich	>98
Bromoasetyylibromidi	$C_2H_2OBr_2$	TCI, Aldrich	>98
1,2,4-triatsoli	$C_2H_3N_3$	Fluka	>99
1,3,5-trietylibentseeni	C_9H_{12}	Fluka	>98
p-formaldehydi	$OH(CH_2O)_nH$	TCI	90
Ammoniumheksafluorofosfaatti	NH_4PF_6	Fluka	>98
litium(bis[trifluorometaanisulfonyyli]imidi)	$LiC_2F_6NO_4S_2$	io-li-tec	99
Tetrabutyyliammoniumtrifluorometaanisulfonaatti	$C_4H_{10}N(CF_3SO_3)$	TCI	>98
1,4-dijodotetrafluorobentseeni	$C_6F_4I_2$	Aldrich	>98
hopeaheksafluorofosfaatti	$Ag(PF_6)_3$	Aldrich	>98

Työssä käytetyt orgaaniset liuottimet olivat pro analysis –puhtaudella olevia varastoliuoksia, joiden toimittajia olivat Aldrich ja Merck. Deuteroitujen liuottimien toimittaja oli Eurisotop.

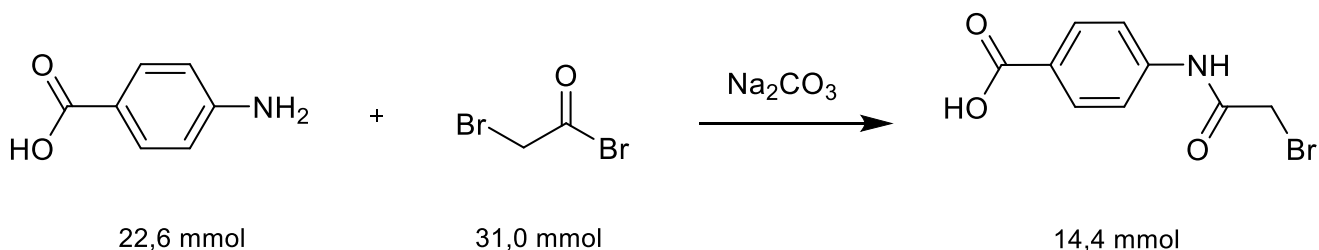
11. Synteetit

11.1. Ligandiprekursorien synteetit

Kaikkia ligandien synteisiin tarvittavia lähtöaineita ei ollut kaupallisesti saatavilla. Varsinaisten kompleksointiin käytettävien ligandien prekursoreita syntetisoitiin kolme kappaletta: 4-(N-bromoasetyyli)aminobentsoehappo (BRCA), 3-(N-bromoasetyyli)aminobentsoehappo (*m*-BRCA) ja 1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trietylibentseeni (TBMTEB).

BRCA: 4-(N-bromoasetyyli)aminobentsoehappo

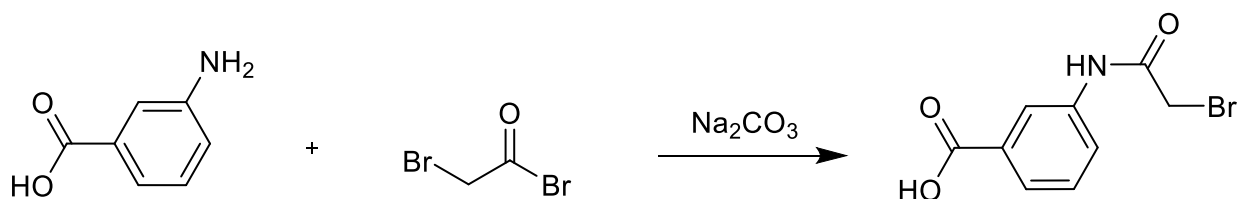
Natriumkarbonaattia (7,11 g, 67,1 mmol) liuotettiin 30 ml:n ionivaihdettua vettä. Liuosta sekoitettiin ja siihen lisättiin hitaasti *p*-aminobentsoehappoa (3,05 g, 22,3 mmol). Liuokseen lisättiin 40 ml ionivaihdettua vettä, jonka jälkeen liuosta jäähdytettiin jäähauteessa, kunnes sen lämpötila oli 3 °C. Bromoasetyylibromidi (2,7 ml, 31,0 mmol) lisättiin nopeasti liuokseen, jonka jälkeen seosta sekoitettiin 10 min jäähauteessa. Seosta sekoitettiin vielä 10 min ilman jäähaudetta, jonka jälkeen lisättiin varovasti 98 % rikkihappoa, kunnes suspension pH oli 1. Vaalea kiinteä tuote eristettiin imusuodatuksella ja kuivattiin yön yli vetokaapissa. Vaalea tuote liuotettiin 25 ml:n ionivaihdettua vettä, lisättiin liuokseen 98 % rikkihappoa, kunnes pH oli 1 ja suodatettiin kiinteä vaalea tuote imusuodatuksella. Tuote kuivattiin vakuumissa yön yli. Saanto 3,72 g (14,4 mmol), 64,8 % teoreettisesta saannosta. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, DMSO-*d*₆): 4.06 (s, 2H), 7.69 (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 10.64 (s, 1H).



Kaavio 1: BRCA:n synteessin reaktioyhtälö

***m*-BRCA: 3-(N-bromoasetyyli)aminobentsoehappo**

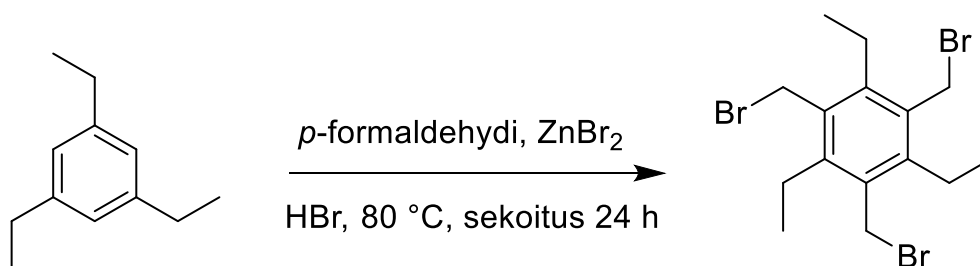
Natriumkarbonaattia (7,05 g, 66,5 mmol) liuotettiin 40 ml:n ionivaihdettua vettä. Liuosta sekoitettiin ja siihen lisättiin hitaasti *m*-aminobentsoehappoa (3,08 g, 22,5 mmol). Liuokseen lisättiin 40 ml ionivaihdettua vettä, jonka jälkeen liuosta jäähdytettiin jäähauteessa, kunnes sen lämpötila oli 3 °C. Bromoasetyylibromidi (3 ml, 36,1 mmol) lisättiin nopeasti liuokseen, jonka jälkeen seosta sekoitettiin 10 min jäähauteessa. Seosta sekoitettiin vielä 10 min ilman jäähaudetta, jonka jälkeen lisättiin varovasti 98 % rikkihappoa, kunnes suspension pH oli 1. Vaalea kiinteä tuote eristettiin imusuodatuksella ja kuivattiin. Epäpuhtaalle lopputuotteelle ei saatu määritettyä tarkkaa saantoa. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, DMSO-*d*₆): 4.03 (s, 2H), 7.45 (t, 1H), 7.66 (t, 1H), 7.80 (q, 1H), 8.22 (d, 1H), 10.57 (s, 1H).



Kaavio 2: *m*-BRCA:n synteessin reaktioyhtälö

TBMTEB: 1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trietyylibentseeni

100 ml:n vetybromidia (33 %, etikkahapossa) lisättiin 10 ml (53,1 mmol) 1,3,5-trietyylibentseeniä ja ylimäärä, 17,07 g *p*-formaldehydia (polymeeri, tarkkaa ainemäärää ei voida määrittää). Seosta sekoitettiin ja siihen lisättiin hitaasti 19,76 g (87,7 mmol) sinkkibromidia. Seosta sekoitettiin 80 °C:ssa 24 h ajan. Reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan, vaalea kiinteä tuote suodatettiin, pestiin 300 ml:lla vettä ja kuivattiin vakuuissa. Saanto 18,71 g (41,8 mmol), 78,7 % teoreettisesta saannosta. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, DMSO-*d*₆): 1.29 (t, 9H), 2.87 (q, 6H) 4.70 (s, 6H).

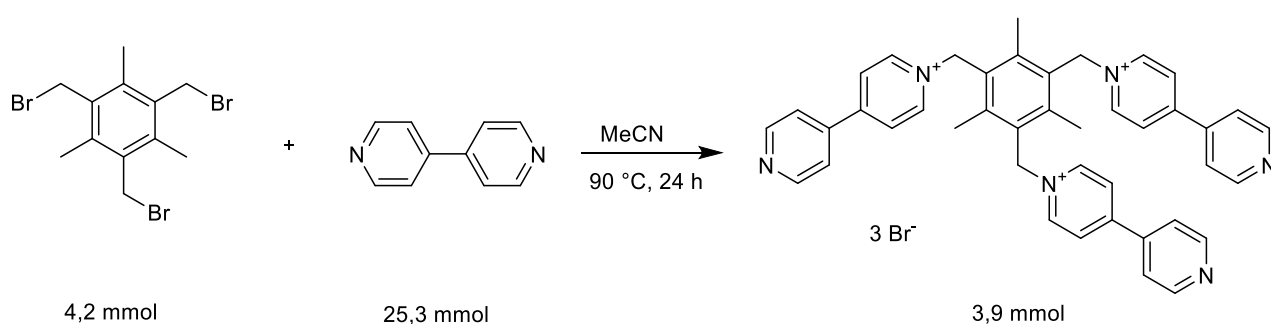


Kaavio 3: TBMTEB:n synteesin reaktioyhtälö.

11.2 Ligandisynteesit

L1Br₃: 2,4,6-tris(4,4'-bipyridinium)mesityleenitribromidi

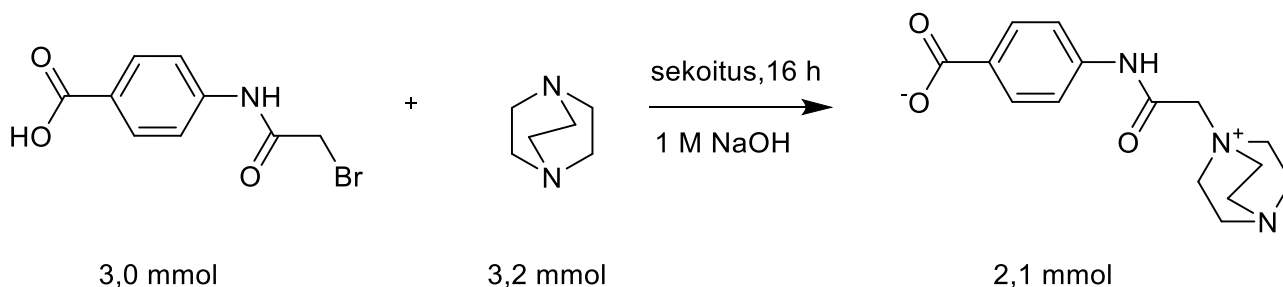
Liuotettiin erikseen 1,64 g (4,2 mmol) 1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trimetyyllibentseeniä 110 ml:n asetonitriliä ja 3,95 g (25,3 mmol) 4,4'-bipyridiinia 60 ml:n asetonitriliä. Liuokset laitettiin kolviin ja refluksottiin $90\text{ }^\circ\text{C}$:ssa 24 h. Reaktioseoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan, jonka jälkeen kolviin lisättiin 50 ml dietyylieetteriä. Saatu kiinteä keltainen jauhe suodatettiin, pestiin asetonitrilillä ja dietyylieetterillä ja kuivattiin eksikaattorissa. Saanto 3,64 g (3,9 mmol), 93,6 % teoreettisesta saannosta. ^1H NMR (300 MHz, $30\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{DMSO-}d_6$): 2.36 (s, 9H), 6.30 (s, 6H), 8.00 (d, 6H), 8.59 (d, 6H), 8.86 (d, 6H), 9.13 (d, 6H).

Kaavio 4: L1Br₃:n synteesin reaktioyhtälö.

L2: 4-(2-(1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktan-1-ium-1-yyli)asetamido)bentsoaatti

Liutettiin erikseen 0,78 g (3,0 mmol) BRCA:a noin 60 ml:n etyyliasetaattia ja 0,36 g (3,2 mmol) DABCO:a noin 20 ml:n etyyliasetaattia. Liuokset yhdistettiin ja sekoitettiin huoneenlämpötilassa 16 tunnin ajan. Muodostunut saostuma suodatettiin ja pestiin etyyliasetaatilla ja dietyylieetterillä. Saostuma liutettiin minimilavuuteen ionivaihdettua vettä ja liuokseen lisättiin 1 M natriumhydroksidia, kunnes pH oli noin 8. Liuottimet haihdutettiin, jäljelle jäänyt kiinteä aines pestiin dietyylieetterillä ja kuivattiin eksikaattorissa. Saanto 0,87 g (2,1 mmol), 69,7 % teoreettisesta saannosta. ^1H NMR (300 MHz, 30 °C, DMSO- d_6): 3.31 (t, 6H), 3.80 (t, 6H), 4.29 (s, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.95 (d, 2H).

Epäpuhtaaksi jäänyt L2 puhdistettiin uudelleen kiteytyksellä. L2 liutettiin minimilavuuteen ionivaihdettua vettä. Liuokseen lisättiin dioksaania niin kauan, kunnes liuoksesta alkoi saostua vaaleaa saostumaa. Tämän jälkeen liuottimet jätettiin haihtumaan hitaasti huoneenlämpötilassa. Haihdutuskiteytys lopetettiin, kun noin puolet liuottimien tilavuudesta oli haihtunut. Saostuma eristettiin ja analysoitiin NMR-spektroskoopiolla. Suoritettujen mittauksien perusteella uudelleen kiteytynyt tuote oli puhdasta ligandia L2.

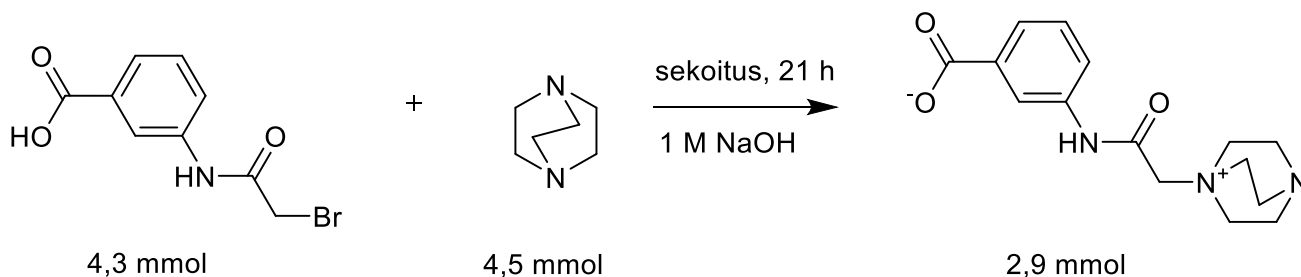


Kaavio 5: L2:n synteesin reaktioyhtälö.

L3: 3-(2-(1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktan-1-ium-1-yyli)asetamido)bentsoaatti

Liutettiin erikseen 1,12 g (4,3 mmol) *m*-BRCA:a noin 70 ml:n etyyliasetaattia ja 0,51 g (4,5 mmol) DABCO:a noin 20 ml:n etyyliasetaattia. Liuokset yhdistettiin ja sekoitettiin huoneenlämpötilassa 21 tunnin ajan. Muodostunut saostuma suodatettiin ja pestiin

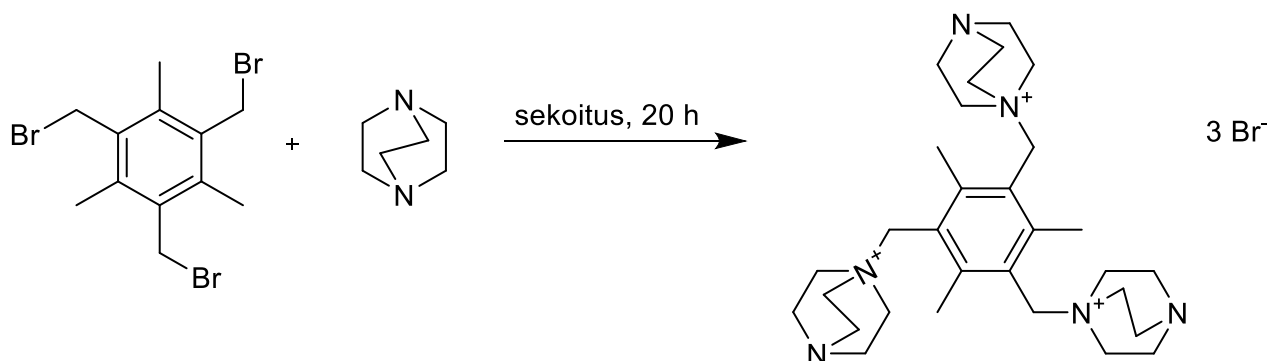
etyyliasetaatilla ja dietyylieetterillä. Saostuma liuotettiin minimivilavuuteen ionivaihdettua vettä ja liuokseen lisättiin 1 M natriumhydroksidia, kunnes pH oli noin 8. Liuos jätettiin vetokaappiin haihtumaan. Jäljelle jäänyt kiinteä aines pestiin dietyylieetterillä. Saanto 0,84 g (2,9 mmol), 66,8 % teoreettisesta saannosta. ^1H NMR (300 MHz, 30 °C, $\text{D}_2\text{O}-d_2$): 3.31 (t, 6H), 3.77 (t, 6H), 4.25 (s, 2H), 7.54 (t, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.95 (s, 1H).



Kaavio 6: L3:n synteessin reaktioyhtälö.

L4Br₃: 2,4,6-tris(1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktan-1-ium-1-yyli-N-metyyli)mesityleenitri-bromidi

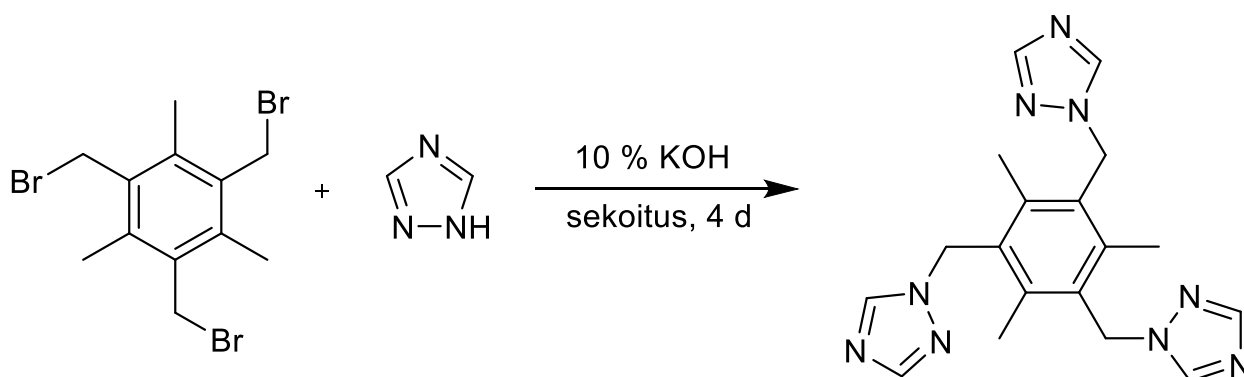
Liuotettiin erikseen 2,15 g (5,4 mmol) 1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trimetyyli-bentseeniä 120 ml:n asetonitriiliä ja 3,61 g (32,2 mmol) DABCO:a 50 ml:n asetonitriiliä. Liuokset laitettiin yhteen kolviin ja sekoitettiin huoneenlämpötilassa noin 20 tuntia. Seokseen lisättiin 200 ml dietyylieetteriä ja sekoitettiin vielä tunti. Seoksessa ollut saostuma suodatettiin ja pestiin asetonitriilillä ja dietyylieetterillä. Saantoa kuivattiin kaksi vuorokautta eksikaattorissa. Saannoksi saatiin 3,86 g (5,2 mmol), 96,9 % teoreettisesta saannosta. ^1H NMR (300 MHz, 30 °C, $\text{D}_2\text{O}-d_2$): 2.77 (d, 9H), 3.26 (t, 18H), 3.72 (t, 18H), 4.99 (s, 6H).



Kaavio 7: L4Br_{3:n}:n synteessin reaktioyhtälö.

L5: 1,1',1''-((2,4,6-trimetyylibentseeni-1,3,5-triyyli)tris(metyleen)tris(1,2,4-triatsoli)

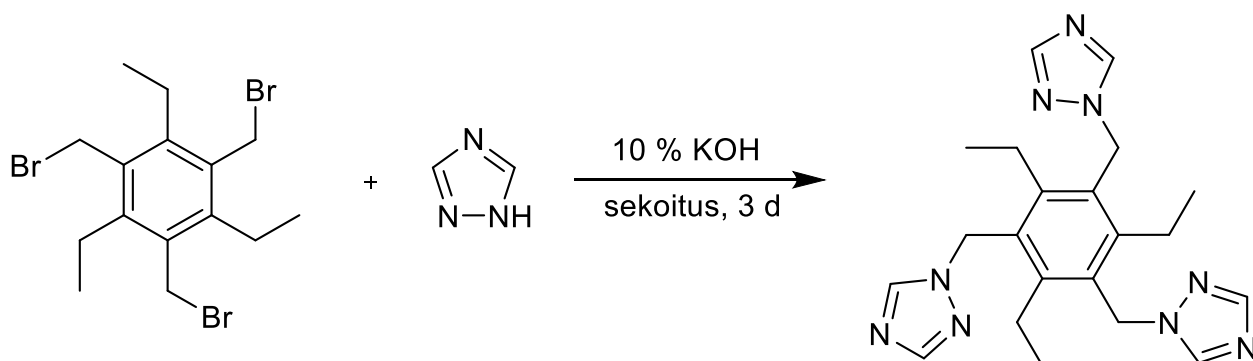
Punnittiin 3,42 g (59,5 mmol) 1,2,4-triatsolia ja 4,33 g (10,9 mmol) 1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeniä. Kiinteät aineet laitettiin kolviin, jonne lisättiin 100 ml asetonitriliä ja 10 ml 25 % kaliumhydroksidin vesiliuosta. Seosta sekoitettiin 4 vuorokautta huoneenlämpötilassa. Astiaan muodostunut kiinteä aines suodatettiin ja pestiin asetonitrilillä. Kiinteää ainesta liuotettiin 100 ml:n kloroformia ja sekoitettiin 2 h, jolloin sivutuotteena muodostuva kaliumbromidi jäi kiinteäksi ainekseksi ja se suodatettiin pois. Nestemäinen faasi otettiin talteen ja siihen lisättiin noin 70 ml heksaania siten, että seoksessa oli havaittavissa saostumaa. Seosta lämmitettiin ja lisättiin hieman heksaania. Seoksen annettiin jäähtyä, jolloin muodostui saostumaa. Saostuma otettiin talteen suodattamalla. Nestemäinen faasi jätettiin vetokaappiin haihtumaan ja 12 h aikana astiaan oli muodostunut saostumaa. Saostuma suodatettiin talteen. Saanto 0,28 g (0,8 mmol), 7,1 % teoreettisesta saannosta. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, DMSO-*d*₆): 2.41 (s, 9H), 5.48 (s, 6H), 7.92 (s, 3H), 8.45 (s, 3H).



Kaavio 8: L5:n synteessin reaktioyhtälö

L6: 1,1',1''-((2,4,6-trietyylibentseeni-1,3,5-triyyli)tris(metyleni)tris(1,2,4-triatsoli)

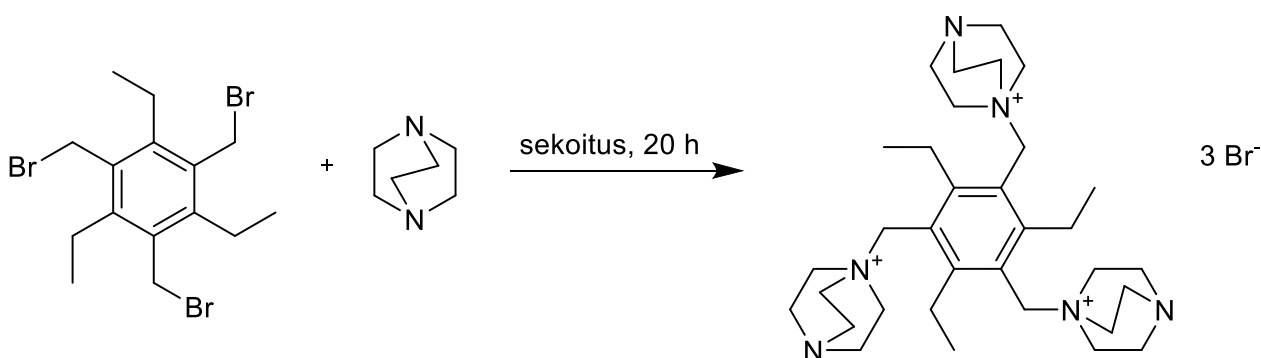
Punnittiin 2,86 g (41,4 mmol) 1,2,4-triatsolia ja 4,84 g (10,8 mmol) 1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trietyylibentseeniä. Yhdisteet liuotettiin erikseen asetoniriilissä. 1,2,4-triatsoliliuokseen lisättiin 10 ml 25 % kaliumhydroksidin vesiliuosta ja liuosta sekoitettiin 5 minuuttia. Valmistetut liuokset siirrettiin kolviin ja sekoitettiin huoneenlämpötilassa noin 3 vuorokautta, jonka jälkeen liuottimet haihdutettiin pois. Jäljelle jääneeseen kiinteään ainekseen lisättiin 160 ml kloroformia ja seosta sekoitettiin 2 h. Kaliumbromidia sisältänyt, liuokseen jäänyt kiinteä aines suodatettiin pois. Kloroformiliuokseen lisättiin noin 60 ml heksaania siten, että muodostui saostumaa. Seosta lämmitettiin noin 60 °C:een ja lisättiin 100 ml heksaania. Seoksen annettiin jäähtyä jääkaapissa 2 h, jonka aikana muodostui vaalea saostuma. Saostuma suodatettiin ja kuivattiin eksikaattorissa. Saanto 0,88 g (2,2 mmol), 20,0 % teoreettisesta saannosta. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, CDCl₃): 0.97 (t, 9H), 2.71 (m, 6H), 5.45 (s, 6H), 7.75 (s, 3H), 7.93 (s, 3H).



Kaavio 9: L6:n synteessin reaktioyhtälö.

L7Br₃: 2,4,6-tris(1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktan-1-ium-1-yyli-N-metyyli)trietyyli-bentseenitribromidi

Liutettiin erikseen 2,35 g (5,3 mmol) 1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trietyylibentseeniä 120 ml:n asetonitriliä ja 3,61 g (32,2 mmol) DABCO:a 50 ml:n asetonitriliä. Liuokset siirrettiin kolviin ja sekoitettiin huoneenlämpötilassa noin 20 tuntia. Seokseen lisättiin 200 ml dietyylieetteriä ja sekoitettiin vielä tunti. Seokseen muodostunut saostuma suodatettiin ja pestiin asetonitriliillä ja dietyylieetterillä. Saantoa kuivattiin vuorokausi eksikaattorissa ja vuorokausi vakuumissa. Saanto 3,91 g (5,0 mmol), 94,2 % teoreettisesta saannosta. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, D₂O-d₂): 0.91 (t, 9H), 3.14 (m, 24H), 3.62 (t, 18H), 4.66 (s, 6H).

Kaavio 10: L7Br₃:n synteessin reaktioyhtälö

11.3. Anioninvaihdot

L1(PF₆)₃: 2,4,6-tris(4,4-bipyridinium)mesityleenitri(heksafluorofosfaatti)

Liuotettiin erikseen 2,00 g (2,3 mmol) L1Br₃:a 40 ml:n ionivaihdettua vettä (vaatii lämmityksen noin 60 °C:n) ja 1,77 g (10,9 mmol) ammoniumheksafluorofosfaattia 25 ml:n ionivaihdettua vettä. Ammoniumheksafluorofosfaattiliuos lisättiin tipoittain 2,4,6-tris(4,4-bipyridinium)mesityleenitribromidiliuokseen, jolloin astian pohjalle muodostui vaalea saostuma. Saostuma suodatettiin, pestiin ionivaihdetulla vedellä ja kuivattiin eksikaattorissa. Saanto 2,14 g (2,0 mmol), 87,7 % teoreettisesta saannosta. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, DMSO-*d*₆): 2.34 (s, 9H), 6.11 (s, 6H), 7.99 (q, 6H), 8.55 (d, 6H), 8.88 (d, 6H), 8.96 (d, 6H).

L4(PF₆)₃: 2,4,6-tris(1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktan-1-ium-1-yyli-N-metyyli)mesityleenitri(heksafluorofosfaatti)

Liuotettiin erikseen 1,10 g (1,5 mmol) L4Br₃:a 20 ml:n ionivaihdettua vettä ja 1,45 g (8,9 mmol) ammoniumheksafluorofosfaattia 30 ml:n ionivaihdettua vettä. Ammoniumheksafluorofosfaattiliuos lisättiin tipoittain L4Br₃-liuokseen, jolloin astian pohjalle muodostui vaalea saostuma. Saostuma suodatettiin, pestiin ionivaihdetulla vedellä ja kuivattiin eksikaattorissa. Saanto 0,92 g (1,0 mmol), 66,2 % teoreettisesta saannosta. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, CD₃CN-*d*₃): 2.26 (d, 9H), 3.23 (t, 18H), 3.41 (t, 18H), 4.77 (s, 6H).

L7(PF₆)₃: 2,4,6-tris(1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktan-1-ium-1-yyli-N-metyyli)-trietyylibentseenitri(heksafluorofosfaatti)

Liuotettiin erikseen 1,00 g (1,3 mmol) L7Br₃:a 10 ml:n ionivaihdettua vettä ja 1,06 g (6,5 mmol) ammoniumheksafluorofosfaattia 20 ml:n ionivaihdettua vettä. Ammoniumheksafluorofosfaattiliuos lisättiin tipoittain L7Br₃-liuokseen, jolloin astian pohjalle muodostui vaalea saostuma. Saostuma suodatettiin, pestiin ionivaihdetulla vedellä ja kuivattiin eksikaattorissa. Saanto 1,14 g (1,2 mmol), 90,5 % teoreettisesta saannosta. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, CD₃CN-*d*₃): 0.93 (t, 9H), 3.10 (m, 24H), 3.35 (t, 18H), 4.59 (s, 6H).

L1(TFSI)₃: 2,4,6-tris(4,4-bipyridinium)mesityleenitri(bis[trifluorometaanisulfonyyli]imidi)

Liuotettiin erikseen 0,97 g (1,1 mmol) L1Br₃:a noin 50 ml:n ionivaihdettua vettä ja 1,47 g (5,1 mmol) litium(bis[trifluorometaanisulfonyyli]imidi):ä noin 5 ml:n ionivaihdettua vettä. litium(bis-[trifluorometaanisulfonyyli]imidi)liuos lisättiin tiipittain sekoittuvaan L1Br₃-liuokseen, jolloin astian pohjalle muodostui vaalea saostuma. Saostuma suodatettiin, pestiin ionivaihdetulla vedellä ja kuivattiin eksikaattorissa. Saanto 1,53 g (1,0 mmol), 93,3 % teoreettisesta saannosta. ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, DMSO-*d*₆): 2.36 (s, 9H), 6.13 (s, 6H), 7.99 (q, 6H), 8.55 (d, 6H), 8.88 (d, 6H), 8.99 (d, 6H).

L1Otf₃: 2,4,6-tris(4,4-bipyridinium)mesityleenitri(trifluorimetaanisulfonaatti)

Liuotettiin erikseen 1,03 g (1,2 mmol) L1Br₃:a noin 30 ml:n metanolia ja 1,54 g (3,9 mmol) tetrabutyyliammoniumtrifluorimetaanisulfonaattia noin 15 ml:n metanolia. Liuokset yhdistettiin ja sekoitettiin 20 min, jonka jälkeen liuotin haihdutettiin. Kiinteä aines suspensoitiin kloroformiin, suodatettiin ja kuivattiin vetokaapissa. Saanto 0,80 g (0,7 mmol).

L4Otf₃: 2,4,6-tris(1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktan-1-ium-1-yyli -N-metyyli)mesityleenitri-(trifluorimetaanisulfonaatti)

Liuotettiin erikseen 1,03 g (1,4 mmol) L4Br₃:a noin 50 ml:n metanolia ja 1,82 g (4,7 mmol) tetrabutyyliammoniumtrifluorimetaanisulfonaattia noin 15 ml:n metanolia. Liuokset yhdistettiin ja sekoitettiin 20 min, jonka jälkeen liuotin haihdutettiin. Kiinteä aines suspensoitiin kloroformiin, suodatettiin ja kuivattiin vetokaapissa. Saanto 1,21 g (1,3 mmol).

L7Otf₃: 2,4,6-tris(1,4-diatsabisyklo[2,2,2]oktan-1-ium-1-yyli –N-metyyli)trietyyli-bentseenitri(trifluorimetaanisulfonaatti)

Liutettiin erikseen 1,00 g (1,3 mmol) L7Br₃:a noin 40 ml:n metanolia ja 1,66 g (4,3 mmol) tetrabutyyliammoniumtrifluorimetaanisulfonaattia noin 15 ml:n metanolia. Liuokset yhdistettiin ja sekoitettiin 20 min, jonka jälkeen liuotin haihdutettiin. Kiinteä aines suspensoitiin kloroformiin, suodatettiin ja kuivattiin vetokaapissa. Saanto 1,08 g (1,1 mmol). ¹H NMR (300 MHz, 30 °C, D₂O-*d*₂): 1.05 (t, 9H), 3.28 (m, 24H), 3.75 (t, 18H), 4.93 (s, 6H).

12. Kiteytykset ja kompleksointireaktiot

Tässä osiossa käsitellään kompleksointireaktioissa käytettyjen liuoksien valmistus, ligandien kiteytys ja kompleksointireaktioiden reaktiotuotteiden kiteytys jaoteltuna kahden ja kolmen komponentin systeemeihin. Kiteytyksien tavoitteena oli saavuttaa laadukkaita yksittäisiä kiteitä, joille voitiin suorittaa rakenneanalyysi yksikideröntgendiffraktometrialla. Jauhemaisille reaktiotuotteille ei tehty rakennekemiallisia tai termisiä karakterisointeja, niiden ollessa alustavien testien perusteella rakenteeltaan amorfisia tai epäpuhtaita seoksia.

12.1. Liuoksien valmistukset

Kompleksointireaktioita varten syntetisoiduista ligandeista valmistettiin 10 ja 20 mM liuoksia eri liuottimissa. Ligandiliuoksissa käytetyt liuottimet, punnitustulokset, tilavuudet ja konsentraatiot on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2: Työssä valmistetut ligandiliuokset, ligandiliuoksissa käytetyt liuottimet, punnitustulokset, tilavuudet ja konsentraatiot.

Ligandi	Liutin	m (g)	V (ml)	c (mM)
L1Br ₃	Metanoli	0,0830	10	9,6
L1(TFSI) ₃	Asetonitrili	0,5838	20	19,9
L1(TFSI) ₃	Asetonitrili	0,1460	10	9,9
L1(PF ₆) ₃	Asetonitrili	0,4083	20	19,2
L1(PF ₆) ₃	Asetonitrili	0,1020	10	9,6
L1(Otf) ₃	Vesi	0,1113	10	10,4
L2	Vesi	0,0594	10	20,0
L3	Vesi	0,0694	10	24,0
L4Br ₃	Metanoli	0,0738	10	10,0
L4(PF ₆) ₃	Asetonitrili	0,1877	10	20,2
L4(Otf) ₃	Vesi	0,0989	10	10,5
L5	Asetonitrili	0,0793	10	21,8
L5	Asetonitrili	0,0361	10	9,9
L6	Asetonitrili	0,1628	20	20,1
L7Br ₃	Metanoli	0,0780	10	10,0
L7(PF ₆) ₃	Asetonitrili	0,4883	25	20,1
L7(Otf) ₃	Vesi	0,0999	10	10,1

Sinkkisuolaliuokset valmistettiin siten, että konsentraatioksi saataisiin tarkasti noin 20 mM. Kiinteät sinkkisuolat punnittiin ja liuotettiin 100 ml:n liuotinta. Sinkkisuoloina käytettiin sinkkikloridia, sinkkibromidia, sinkkijodidia, sinkkinitraatti heksahydraattia ja sinkkiperklooraatti heksahydraattia. Sinkkisuolaliuokset valmistettiin sekä asetonitrilissä, että etanolissa. Punnitustulokset ja sinkkisuolaliuoksille lasketut konsentraatiot on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3: Sinkkisuolaliuoksien valmistukseen punnittujen sinkkisuolojen massat ja liuoksien lasketut sinkkisuolakonsentraatiot.

Suola	Asetonitrilissä		Etanolissa	
	m (g)	c (mM)	m (g)	c (mM)
ZnCl ₂	0,2756	20,2	0,2757	20,2
ZnBr ₂	0,4561	20,3	0,4495	20,0
ZnI ₂	0,6364	19,9	0,6395	20,0
Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	0,6026	20,3	0,6009	20,2
Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	0,7467	20,1	0,7419	19,9

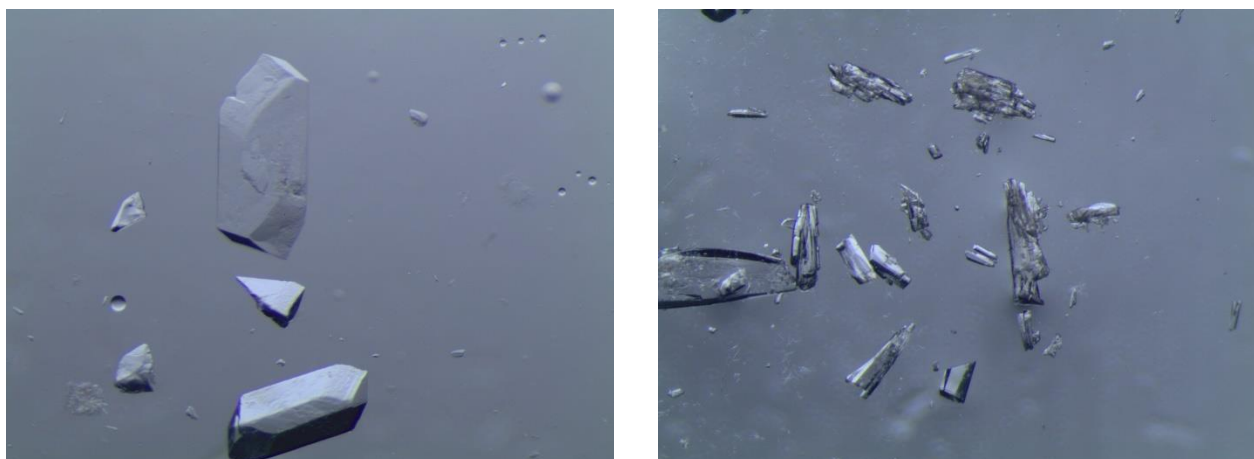
Halogeenisitoutumiskokeissa halogeenisidosdonoreina käytettiin jodia ja 1,4-dijodotetrafluorobentseeniä. Jodiliuos (30,4 mM) valmistettiin punnitsemalla 0,1930 g jodia ja liuottamalla se 25 ml:n asetonitriliä. 1,4-dijodotetrafluorobentseeniliuos (30,9 mM) valmistettiin punnitsemalla 0,1242 g 1,4-dijodotetrafluorobentseeniä ja liuottamalla se 10 ml:n metanolia. Lisäksi valmistettiin KPF₆-liuos, jota käytettiin PF₆-anionien lähteenä kompleksointireaktioissa muodostuvien kationisien tuotteiden varauksen tasapainottamiseksi. KPF₆-liuos (20,3 mM) valmistettiin punnitsemalla 0,0187 g kaliumheksafluorofosfaattia ja liuottamalla se 5 ml:n asetonitriliä.

12.2. Ligandien kiteytykset

Syntetisoitujen ligandien kiderakenteiden määrittämiseksi ligandeja pyrittiin kiteyttämään höyrydiffuusiokiteytyksellä eri kiteytysolosuhteita käyttäen. Kiteytyskokeiden tuloksena kiteitä muodostui ligandien L2 (Kuva 33), L5 (Kuva 33) ja L6 kiteytyksistä. Ligandi, käytetty liuotin-antiliuotinpari ja kiteytyksien tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4: Ligandien L1–L7 kiteytysolosuhteet ja havaitut tulokset.

Ligandi	Liuotin/antiliuotin	Tulos
L1(PF ₆) ₃	MeCN/EtOAc	Saostuma
L1(PF ₆) ₃	MeCN/Et ₂ O	Saostuma
L1(PF ₆) ₃	MeCN/CHCl ₃	Saostuma
L2	H ₂ O/dioksaani	Kiteitä mitattu
L3	H ₂ O/dioksaani	Saostuma
L5	MeOH/Et ₂ O	Kiteitä mitattu
L6	MeCN/EtOAc	Kiteitä mitattu
L7Br ₃	H ₂ O/dioksaani	Saostuma



Kuva 33: Mikroskooppikuvia ligandien L2 (vasen) ja L5 (oikea) kiteytyksistä.

12.3. Kompleksointireaktiot: kahden komponentin reaktiot

12.3.1. Ligandien reaktiot eri sinkkisuolojen kanssa

Syntetisoitujen ligandien ja sinkkisuolojen väliset kompleksointikokeet valmistettiin sarjoina siten, että yksittäisen sarjan osalta sarjassa käytetty ligandi ja reaktio-olosuhteet pidettiin samoina, mutta yksittäiseen sarjan kokeeseen käytettiin eri sinkkisuolaa. Pääsääntöisesti kaikissa sarjoissa käytettiin viittä eri sinkkisuolaa (ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, Zn(NO₃)₂, Zn(ClO₄)₂),

ellei toisin mainita. Kompleksointikokeet toteutettiin pääosin höyrydiffuusiokiteytyksellä ja mahdolliset poikkeukset mainitaan kunkin kompleksointisarjan yhteydessä. Kompleksointisarjoissa käytetyt liuosolosuhteet ja komponenttien stoikiometriset suhteet on esitetty taulukossa 5a/5b.

Taulukko 5a: Kompleksointisarjoissa käytetyt ligandit, liuottimet, valmistettujen liuoksien konsentraatiot, ligandi- ja sinkkisuolakomponenttien mitatut tilavuudet sekä ligandin ja metallin välinen sekoitussuhde.

ID	Ligandi	Liuotin/antiliuotin	c (mM)	V(L) (μ l)	V(M) (μ l)	L:M
S1	L1(PF ₆) ₃	MeCN/EtOAc	20	500	667	3:4
S2	L1(PF ₆) ₃	MeCN/CHCl ₃	20	600	1000	3:5
S3	L1(PF ₆) ₃	EtOH + MeCN + DMF/EtOAc	20	500	667	3:4
S4	L1(PF ₆) ₃	EtOH + MeCN/CHCl ₃	20	600	1000	3:5
S5	L1(TFSI) ₃	MeCN/EtOAc	20	600	1000	3:5
S6	L1(TFSI) ₃	MeCN/CHCl ₃	20	600	1000	3:5
S7	L1(TFSI) ₃	EtOH + MeCN/EtOAc	20	600	1000	3:5
S8	L1(TFSI) ₃	EtOH + MeCN/CHCl ₃	20	600	1000	3:5
S9	L1(Otf) ₃	H ₂ O + MeCN/dioksaani	10	600	500	3:5
S10	L2	H ₂ O + EtOH/dioksaani	20	400	800	1:2
S11	L2	H ₂ O + EtOH + MeOH/dioksaani	14,6	500	250	2:1
S12	L3	H ₂ O + EtOH/dioksaani	22,8	400	960	1:2
S13	L3	H ₂ O + EtOH + MeOH/dioksaani	16,4	500	300	2:1
S14	L4(PF ₆) ₃	MeCN/CHCl ₃	20	300	500	3:5
S15	L4(Otf) ₃	H ₂ O + MeCN/dioksaani	10	600	500	3:5
S16	L5	MeCN/EtOAc	21,1	1000	600	5:3
S17	L6	MeCN/EtOAc	20	1000	600	5:3

Taulukko 5b: Jatkoa taulukolle 5a.

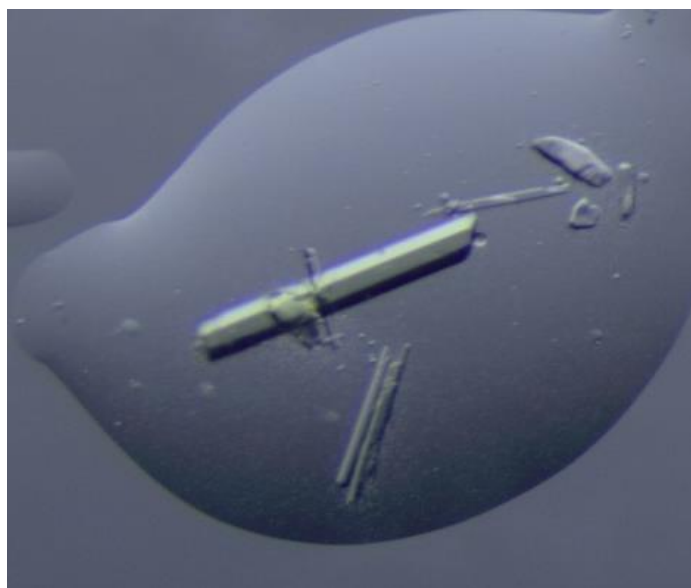
ID	Ligandi	Liutin/antiliutin	c (mM)	V(L) (μ l)	V(M) (μ l)	L:M
S18	L7(PF ₆) ₃	MeCN/CHCl ₃	20	600	1000	3:5
S19	L7(PF ₆) ₃	MeCN/EtOAc	20	600	1000	3:5
S20	L7(PF ₆) ₃	MeCN/CHCl ₃	10	300	500	3:5
S21	L7(PF ₆) ₃	MeCN/EtOAc	10	300	500	3:5
S22	L7(Otf) ₃	H ₂ O + MeCN/dioksaani	10	600	500	3:5

L1(PF₆)₃-kompleksointisarjat

Kompleksointisarjoissa S1-S4 ligandiliuoksena käytettiin 19,2 mM L1(PF₆)₃:n asetonitriiliuosta. Kompleksointisarjojen S1 (liutin/antiliutin: MeCN/EtOAc) ja S3 (EtOH + MeCN + DMF/EtOAc) reaktio-olosuhteet eroavat toisistaan vain sinkkisuolaliuoksen liuottimen osalta (sarjassa S1 MeCN ja sarjassa S3 EtOH), samoin kuin kompleksointisarjat S2 (MeCN/CHCl₃) ja S4 (EtOH + MeCN/CHCl₃) eroavat toisistaan. Toisaalta taas sarjat S1 ja S3 eroavat sarjoista S2 ja S4 höyrydiffuusiokiteytyksessä käytetyn antiliuottimen ja komponenttien välisen sekoitussuhteen perusteella.

Kompleksointisarjoissa S1 (MeCN/EtOAc) ja S3 (EtOH + MeCN + DMF/EtOAc) kuhunkin kiteytysastiaan lisättiin tarkkuuspipetillä 500 μ l L1(PF₆)₃-liuosta, 667 μ l sinkkisuolaliuosta ja 125 μ l 20,3 mM KFP₆-liuosta. Sarjan S1 yksittäisissä kokeissa kiteytysastioihin muodostui kiteitä, kun reaktioissa käytettiin sinkkibromidia, sinkkijodidia ja sinkkiperkloraattia. Kun reaktioissa käytettiin sinkkikloridia ja sinkkinitraattia, muodostui höyrydiffuusiokiteytyksen tuloksena jauhemaiset saostumat. Sarjassa S3 kaikkien kokeiden osalta komponenttiliuoksien yhdistäminen tuotti välittömästi kiinteän saostuman, mistä syystä reaktiot suoritettiin vain sinkkikloridilla, sinkkibromidilla ja sinkkijodidilla. Saostumaa yritettiin liottaa minimilavuuteen dimetyyliformamidia (DMF), johon ne myös liukenivat. Varsinaisien höyrydiffuusiokokeiden seurauksena kaikki kokeet tuottivat jauhemaisia saostumia.

Kompleksointisarjoissa S2 (MeCN/CHCl₃) ja S4 (EtOH + MeCN/CHCl₃) kuhunkin kiteytysastiaan lisättiin tarkkuuspipetillä 600 µl L1(PF₆)₃-liuosta ja 1000 µl sinkkisuolaliuosta. Sarjan S2 yksittäisissä kokeissa kiteytysastioihin muodostui kiteitä, kun reaktioissa käytettiin sinkkijodidia (Kuva 34) ja sinkkiperkloraattia. Muiden sinkkisuolojen osalta lopputuloksena oli jauhemainen saostuma. Kuten sarjassa S3, myös sarjassa S4 kaikkien kokeiden osalta komponenttiliuoksien yhdistäminen tuotti välittömästi kiinteän saostuman. Saostumaa yritettiin liuottaa minimilavuuteen dimetyyliformamidia (DMF), johon ne myös liukenivat. Varsinaisien höyrydiffuusiokokeiden seurauksena kaikki kokeet tuottivat jauhemaisia saostumia yksittäiskiteiden sijasta. Ligandin L1(PF₆)₃ ja ZnI₂:n kompleksoinnista kiteytyneen yhdisteen kiderakenne saatiin määritettyä sekä sarjan S1 (MeCN/EtOAc) että sarjan S2 (MeCN/CHCl₃) reaktiotuotteelle (katso rakenneanalyysiosio).



Kuva 34: Mikroskooppikuva sarjan S2 L1(PF₆)₃:n ja ZnI₂:n kompleksoinnista muodostuneista sauvamaisista kiteistä.

L1(TFSI)₃-kompleksointisarjat

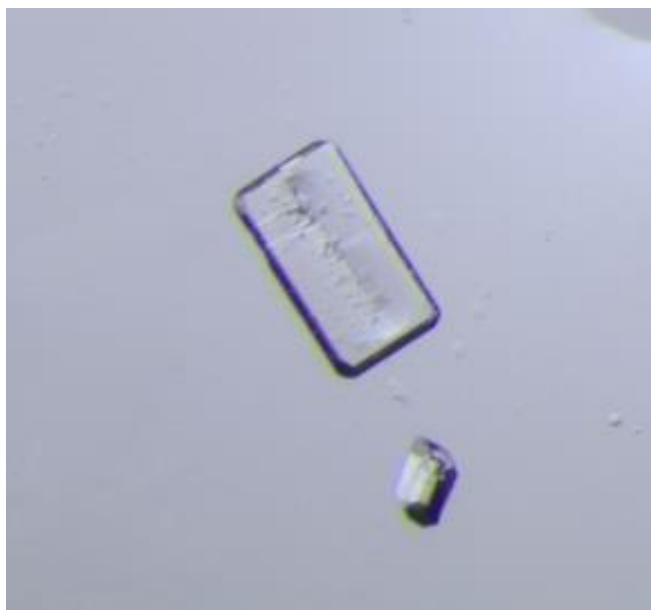
Kompleksointisarjoissa S5-S8 ligandiliuoksena käytettiin 19,9 mM L1(TFSI)₃:n asetoniitriliuosta. Kompleksointisarjojen S5 (MeCN/EtOAc) ja S7 (EtOH + MeCN/EtOAc) reaktio-olosuhteet eroavat toisistaan vain sinkkisuolaliuoksen liuottimen osalta (sarjassa S5

MeCN ja sarjassa S7 EtOH), samoin kuin kompleksointisarjat S6 (MeCN/CHCl₃) ja S8 (EtOH + MeCN/CHCl₃) eroavat toisistaan. Toisaalta taas sarjat S5 ja S7 eroavat sarjoista S6 ja S8 höyrydiffuusiokiteytyksessä käytetyn antiluuottimen perusteella.

Kompleksointisarjoissa S5-S8 kuhunkin kiteytysastiaan lisättiin tarkkuuspipetillä 600 µl L1(TFSI)₃- liuosta ja 1000 µl sinkkisuolaliuosta. Sarjoissa S5 ja S6 kompleksointikokeiden tuloksena kiteytysastioihin muodostui kiteitä sinkkiperkloroattia sisältäneissä kiteytyksissä, kaikissa muissa sarjojen S5-S6 kompleksointikokeissa muodostui nestemäisiä pisaroita ja sarjojen S7-S8 kompleksointikokeissa muodostui jauhemaiset saostumat. Muodostuneita huonolaatuisia kiteitä ei onnistuttu karakterisoimaan yksikideröntgendiffraktometrialla.

Ligandien L2- ja L3-kompleksointisarjat

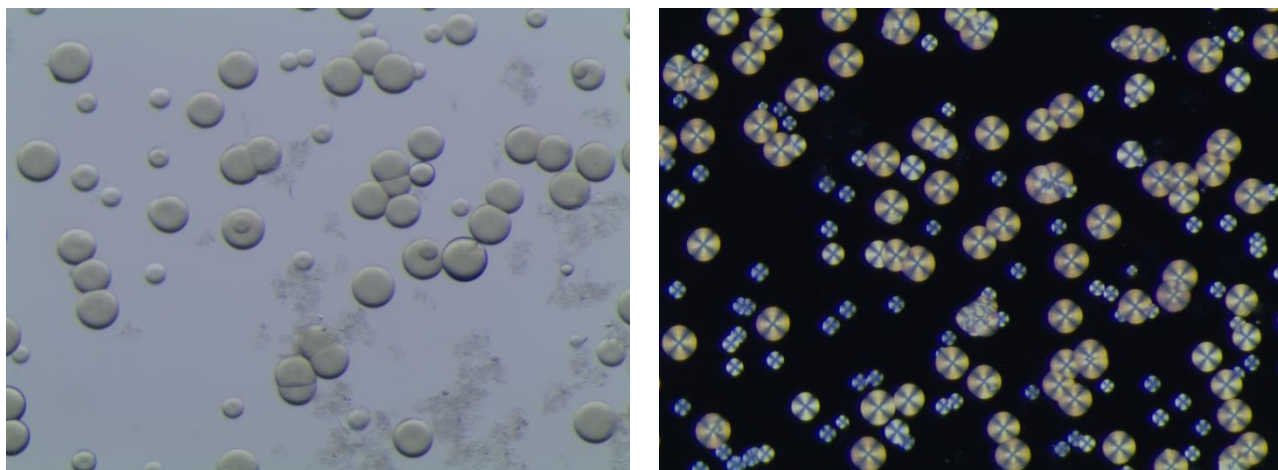
Kompleksointisarjoissa S10-13 käytetyt ligandit L2 ja L3 poikkeavat toisistaan ainoastaan ligandin isomerian osalta (L2 = *para*-muotoinen ja L3 = *meta*-muotoinen) ja sarjoissa käytetyt olosuhteet muistuttavat toisiaan. Kompleksointisarjoissa S10 (H₂O + EtOH/dioksaani) ja S11 (H₂O + EtOH + MeOH/dioksaani) ligandiliuoksena käytettiin 20,0 mM L2:n vesiliuosta ja sarjoissa S12 (H₂O + EtOH/dioksaani) ja S13 (H₂O + EtOH + MeOH/dioksaani) 24,0 mM L3:n vesiliuosta. Sinkkisuolaliuokset olivat etanolipohjaisia. Sarjoissa S10 ja S12 ligandi- ja metallikomponenttien suhteena käytettiin 1:2, kun taas sarjoissa S11 ja S13 suhde oli 2:1. Lisäksi sarjoissa S11 ja S13 liuoksien konsentraatiota pienennettiin lisäämällä kuhunkin kiteytysastiaan 300 µl metanolia ja liuoksien lisäämisen jälkeen kiteytysastioita lämmitettiin 2 minuuttia 50 °C:ssa ennen höyrydiffuusiokiteytystä. Kompleksointikokeiden tuloksena muodostui kiteitä sarjassa S11 sinkkibromidia sisältäneestä kiteytyksestä (Kuva 35), Muissa sarjojen S10-S13 kompleksointikokeissa kiteytysastiaan muodostui jauhemaisia saostumia. L2:n ja sinkkibromidin kompleksoinnista kiteytyneen yhdisteen kiderakenne saatiin määritettyä (katso rakenneanalyysiosio).



Kuva 35: Mikroskooppikuva sarjassa S11 ligandin L2 ja ZnBr_2 :n kompleksoinnista muodostuneista kiteistä.

L5- ja L6-kompleksointisarjat

Kompleksointisarjat S16 (MeCN/EtOAc) ja S17 (MeCN/EtOAc) ovat toistensa kanssa samankaltaisia ja ne eroavat toisistaan vain rakenteeltaan hieman eroavien ligandien osalta (L5 mesityleeni-ytimellä ja L6 trietyylibentseeni-ytimellä), joten ne voidaan käsitellä samassa kappaleessa. Sarjassa S16 ligandiliuoksena käytettiin 21,8 mM L5:n asetonitriililiuosta ja sarjassa S17 20,1 mM L6:n asetonitriililiuosta. Muista sarjoista poiketen näissä sarjoissa kiteytysmenetelmänä käytettiin hitaaseen haihtumiseen perustuvaa kiteytystä. Näissä haihdutuskiteytyksissä komponenttien sekaan lisättiin 300 μl antiliuottimena toimivaa etyyliasetaattia. Mikäli komponenttiliuoksien yhdistäminen tuotti välittömästi kiinteän saostuman, saostumaa yritettiin liuottaa minimilavuuteen DMF:a johon ne myös liukenivat. Sarjassa S16 muodostui pisaramaisia kiteitä, kun reaktiossa käytettiin sinkkiperkloraattia (Kuva 36). Muiden kompleksointikokeiden osalta lopputuloksena oli jauhemainen saostuma.



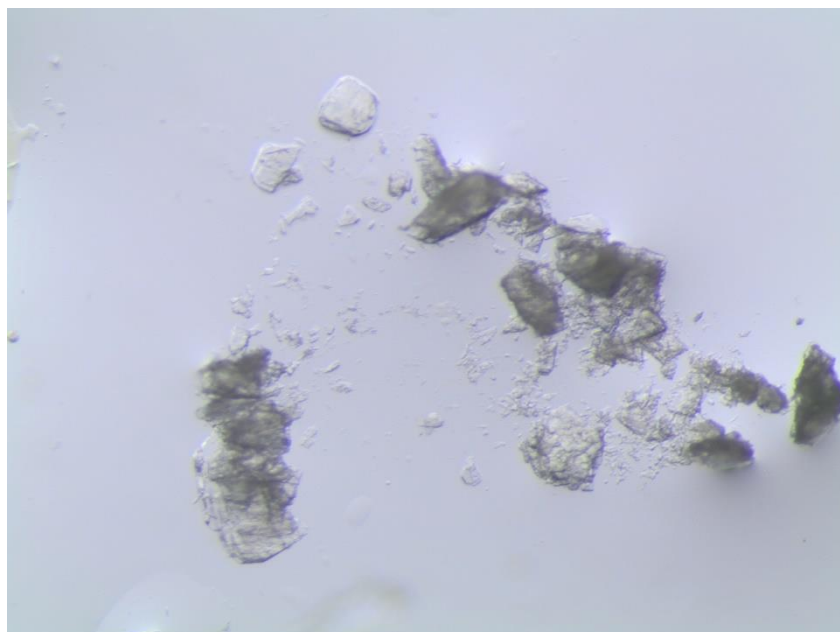
Kuva 36: Mikroskooppikuvia sarjan S16 L5:n ja $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$:n kompleksoinnista muodostuneista pisaramaisista yhteen agglomeroituneista mikrokiteistä. Oikeanpuolimmainen kuva on kuvattu polaroidussa valossa.

L4(PF₆)₃- ja L7(PF₆)₃-kompleksointisarjat

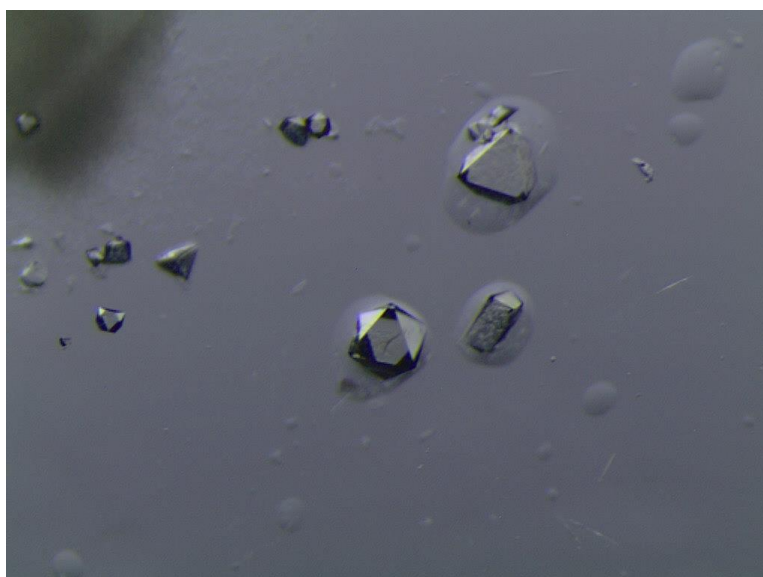
Rakenteeltaan samankaltaisilla ligandeilla L4(PF₆) ja L7(PF₆)₃, jotka eroavat toisistaan vain ytimiensä perusteella (L4:ssa mesityyleeni-ydin ja L7:ssa trietyylilentseeni-ydin), tehtiin kompleksointisarjat S14 ja S18-S21. Kompleksointisarjat S14 (MeCN/CHCl₃) ja S18 (MeCN/CHCl₃) eroavat toisistaan lähinnä käytetyn ligandikomponentin perusteella. Sarjat S18 ja S19 (MeCN/EtOAc) taas eroavat toisistaan käytetyn antiliumin perusteella. Sarjoja S18 ja S19 vastaavissa sarjoissa S20 (MeCN/CHCl₃) ja S21 (MeCN/EtOAc) kompleksointireaktiot suoritettiin edellä mainittuja sarjoja pienemmällä komponenttien konsentraatiolla.

Kompleksointisarjassa S14 ligandiliuoksena käytettiin 20,2 mM L4(PF₆)₃:n asetonitriililiuosta ja sarjoissa S18-S21 20,1 mM L7(PF₆)₃:n asetonitriililiuosta. Sinkkisuolaliuoksina käytettiin sinkkisuolojen asetonitriililiuoksia. Sarjoissa S20 ja S21 komponenttien pienempi konsentraatio (noin 10 mM) saavutettiin mittaamalla kiteytysastioihin ligandi- ja sinkkisuolakomponenttiliuoksien tilavuutta vastaava määrä asetonitriiliä. Höyrydiffuusiokeiden seurauksena kaikki kokeet tuottivat kiteitä, mutta suurin osa kiteistä ei ollut käyttökelpoisia kiderakennemääritykseen kiteiden liian pienen koon vuoksi. Ligandin ja ZnI_2 :n kompleksoinnista kiteytyneiden yhdisteiden kiderakenne

saatiin määritettyä sarjojen S14 (MeCN/CHCl₃) (kiteet kuvassa 37), S19 (MeCN/EtOAc) (kiteet kuvassa 38) ja S21 (MeCN/EtOAc) reaktiotuotteille. Lisäksi sarjassa S21 ligandin ja sinkkinitraatin kompleksoinnista kiteytyneen yhdisteen kiderakenne saatiin määritettyä.



Kuva 37: Mikroskooppikuva sarjan S14 ligandin ja sinkkijodidin kompleksointikokeessa muodostuneista kiteistä.



Kuva 38: Mikroskooppikuva sarjan S19 ligandin ja sinkkijodidin kompleksointikokeessa muodostuneista kiteistä.

Triflaattianionia sisältäneet kompleksointisarjat

Kompleksointisarjat S9 (H₂O + MeCN/dioksaani), S15 (H₂O + MeCN/dioksaani) ja S22 (H₂O + MeCN/dioksaani) eroavat toisistaan ainoastaan käytetyn ligandiliuoksen perusteella. Sarjassa S9 ligandiliuoksena käytettiin 10,4 mM L1(Otf)_{3:n} vesiliuosta, sarjassa S15 10,5 mM L4(Otf)_{3:n} vesiliuosta ja sarjassa S22 10,1 mM L7(Otf)_{3:n} vesiliuosta. Kuhunkin kiteytysastiaan mitattiin 600 µl ligandiliuosta, 500 µl sinkkisuolan asetonitriililiuosta ja 500 µl vettä. Kaikkien kompleksointikokeiden osalta höyrydiffuusio kiteytys tuotti kirkkaan liuoksen, mistä syystä kiteytysmenetelmä vaihdettiin haihdutuskiteytykseen. Haihdutuskiteytyksen seurauksena kaikki kokeet tuottivat jauhemaisia saostumia yksittäiskiteiden sijasta.

12.3.2. Ligandit halogeenisidosdonorin kanssa

Ligandeille suoritettiin yksittäisiä kiteytyskokeita yhdessä halogeenisidosdonorien kanssa. Kokeissa halogeenisidosdonoreina käytettiin jodin 30,4 mM asetonitriililiuosta ja 30,9 mM 1,4-dijodotetrafluorobentseenin (DITFB) metanoliliuosta. Käytetyt ligandit, halogeenisidosdonorit, ligandiliuoksien konsentraatiot, höyrydiffuusio kiteytyksien liuotin/antiliuotinparit, mitatut liuostilavuudet ja ligandin ja halogeenisidosdonorin välinen suhde on esitetty taulukossa 6.

Kiteytyskokeissa, joissa halogeenisidosdonorina käytettiin jodia, lopputuloksena oli yksittäisien kiteiden sijasta kiinteät saostumat. Sen sijaan DITFB-kiteytyksissä höyrydiffuusio kokeiden päätteeksi sisäästiodien liuosten säilyneen kirkkaana ilman, että astiaan olisi muodostunut kiteitä. Koetta jatkettiin hitaana haihdutuksena avaamalla ulkoastian korkki. Kokeiden lopuksi kaikki sisäästian liuottimet olivat haihtuneet. Astian pohjalle kertyneestä kide-jauhemassasta saatiin eristettyä muutamia yksittäiskiteitä rakennemääritystä varten. Rakenneanalyysit saatiin suoritettua L4(PF₆)_{3:n} ja L7Br_{3:n} DITFB-kiteytyksissä muodostuneista yksittäiskiteistä.

Taulukko 6: Ligandin ja halogeenisidosdonorin kiteytyskokeissa käytetyt ligandit, halogeenisidosdonorit, liuottimet, ligandiliuoksien konsentraatiot, mitatut liuostilavuudet ja ligandin ja halogeenisidosdonorin välinen suhde.

Ligandi	XB	Liuotin/antiliuotin	c(L) (mM)	V(L) (μ l)	V(XB) (μ l)	L:XB
L1Br ₃	DITFB	MeOH/EtOAc	9,6	500	500	1:3
L1(PF ₆) ₃	DITFB	MeCN + MeOH/EtOAc	9,6	500	500	1:3
L1(PF ₆) ₃	I ₂	MeCN/EtOAc	19,2	800	100	16:3
L2	I ₂	H ₂ O + DMF + MeCN/dioksaani	20,0	400	533	1:2
L4Br ₃	DITFB	MeOH/EtOAc	10,0	500	500	1:3
L4(PF ₆) ₃	DITFB	MeCN + MeOH/CHCl ₃	20,2	300	300	2:3
L5	I ₂	MeCN/EtOAc	21,8	1000	600	10:9
L6	I ₂	MeCN/EtOAc	20,1	1000	600	10:9
L7Br ₃	DITFB	MeOH/EtOAc	10,0	500	500	1:3
L7(PF ₆) ₃	DITFB	MeCN + MeOH/EtOAc	20,1	250	500	1:3

12.4. Kolmen komponentin reaktiot

12.4.1. Jodi halogeenisidosdonorina

Syntetisoitujen ligandien, sinkkisuolojen ja jodin väliset kompleksointikokeet valmistettiin pääasiassa sarjoina siten, että kussakin kompleksointisarjassa reaktio-olosuhteet pysyvät samoina sinkkisuolan ollessa erilainen kussakin sarjan reaktiossa. Sarjojen lisäksi valmistettiin myös muutamia sarjoihin kuulumattomia lisäkokeita, sekä muokattiin jo aiemmin käynnistettyjä kahden komponentin reaktioita lisäämällä niihin kolmanneksi komponentiksi jodiliuosta. Kussakin kompleksointisarjassa suoritettiin reaktiot käyttäen kaikkia viittä sinkkisuolan asetonitriililiuosta. Kompleksointireaktioissa muodostuneiden tuotteiden kiteytyksessä kiteytysmenetelmänä käytettiin höyrydiffuusiokiteytystä tai hidasta

haihdutusta. Kompleksointisarjoissa käytetyt olosuhteet on esitetty tiivistettynä taulukossa 7.

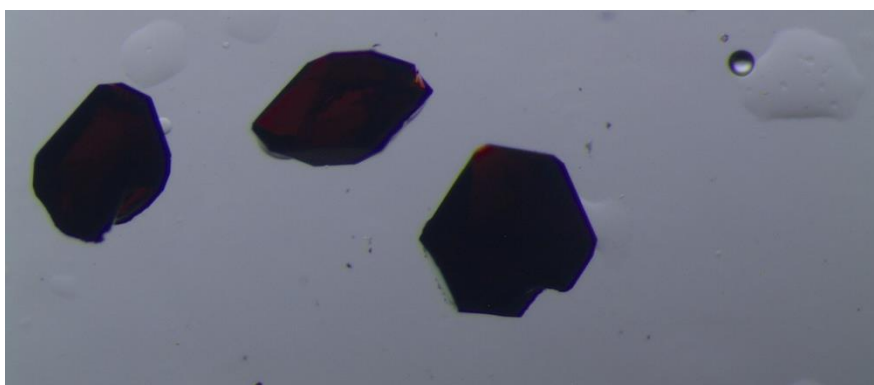
Taulukko 7: Kolmen komponentin reaktioissa käytetyt ligandit, liuottimet, ligandi- ja sinkkisuola- ja jodikomponenttien mitatut tilavuudet sekä ligandin, metallin ja jodin välinen sekoitussuhde.

ID	Ligandi	Liuotin/antiliuotin	V(L) (μ l)	V(M) (μ l)	V(I ₂) (μ l)	L:M:I ₂
S23	L1(PF ₆) ₃	MeCN/EtOAc	800	300	50	8:6:3
S24	L1(Otf) ₃	MeCN + H ₂ O	600	500	500	6:10:15
S25	L4(PF ₆) ₃	MeCN/EtOAc	150	250	100	3:5:3
S26	L4(Otf) ₃	MeCN + H ₂ O	600	500	500	6:10:15
S27	L7(Otf) ₃	MeCN + H ₂ O	600	500	500	6:10:15

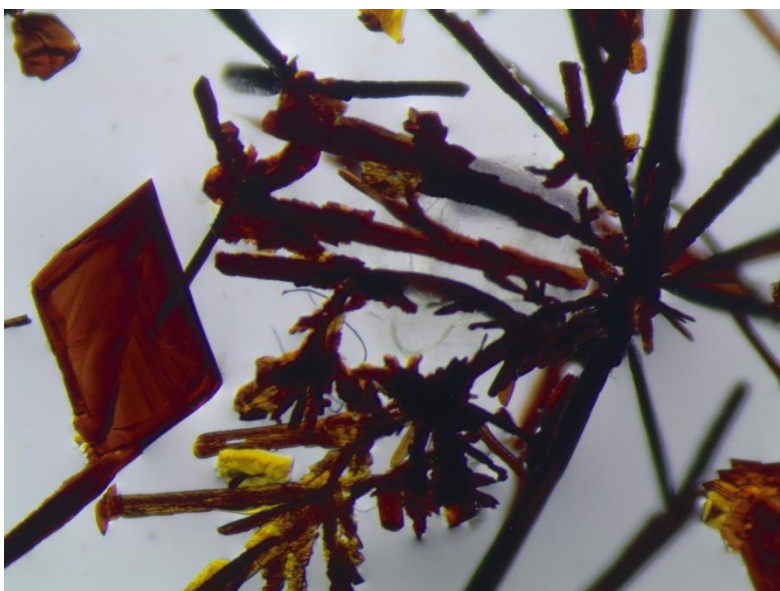
Kompleksointisarjoissa S23 ja S25 käytettiin kahden komponentin kompleksointireaktioissa toimiviksi havaittuja ligandin ja metallin välisiä suhteita L1(PF₆)₃:lla 3:4 ja vastaavasti L4(PF₆)₃:lla 3:5. Kiteytysastioihin mitattiin kolmanneksi komponentiksi jodia siten, että sen suhteellinen osuus liuoksessa oli pienempi, kuin metallin osuus. Lisäksi sarjassa S23 kiteytysastiaan mitattiin 100 μ l 20mM KPF₆-liuosta PF₆-anionien lähteeksi ja sarjassa S25 1200 μ l asetonitriliä liuoksen komponenttien konsentraation alentamiseksi. Kompleksointisarjassa S23 ligandin L1(PF₆)₃, ZnI₂:n ja jodin, sekä sarjassa S25 ligandin L4(PF₆)₃, ZnI₂:n ja jodin kompleksoinnista kiteytyneiden yhdisteiden kiderakenteet saatiin määritettyä (katso rakenneanalyysiosio).

Kompleksointisarjat S24, S26 ja S27 eroavat toisistaan ainoastaan reaktioissa käytetyn ligandin perusteella. Sarjassa S24 ligandiliuoksena käytettiin 10,4 mM L1(Otf)₃:n vesiliuosta, sarjassa S26 10,5 mM L4(Otf)₃:n vesiliuosta ja sarjassa S27 10,1 mM L7(Otf)₃:n vesiliuosta. Kaikissa näissä sarjoissa ligandin, metallin ja jodin suhteena

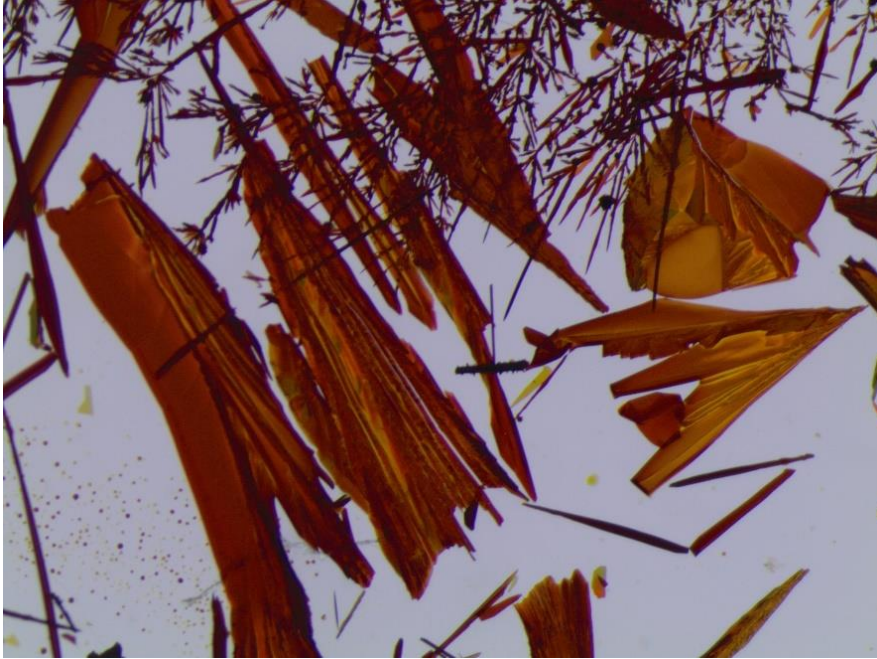
käytettiin 6:10:15, kiteytysmenetelmänä hidasta haihdutusta ja komponenttien konsentraation alentamiseksi kuhunkin astiaan lisättiin 500 µl asetonitriliä. Suurin osa kiteytyskokeista tuotti kiteitä astioihin. Kiderakenteet saatiin määritettyä sarjan S26 ligandin, sinkkiperklooraatin ja jodin kompleksointireaktion tuotteesta ja jokaisesta sarjan S27 kompleksointireaktion tuotteesta. Sarjassa S27 muodostuneet kiteet on esitetty kuvissa 39–43.



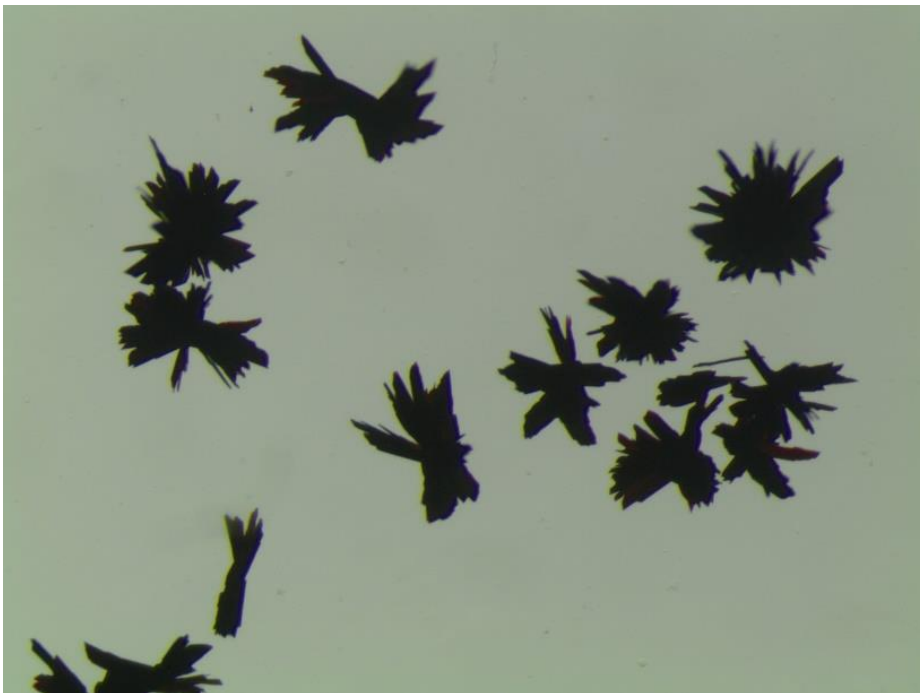
Kuva 39: Mikroskooppikuva sarjassa S27 ligandin $L7(Otf)_3$, sinkkikloridin ja jodin kompleksointikokeessa muodostuneista kiteistä.



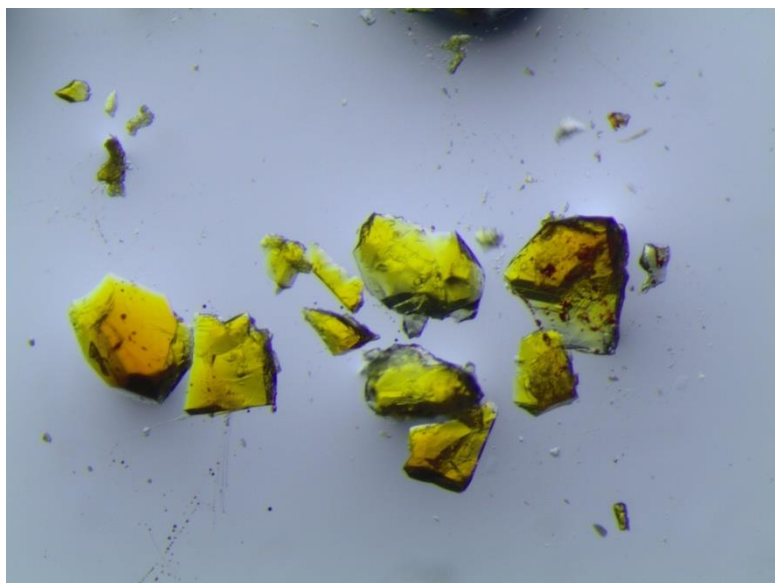
Kuva 40: Mikroskooppikuva sarjassa S27 ligandin $L7(Otf)_3$, sinkkibromidin ja jodin kompleksointikokeessa muodostuneista kiteistä.



Kuva 41: Mikroskooppikuva sarjassa S27 ligandin $L7(Otf)_3$, sinkkijodidin ja jodin kompleksointikokeessa muodostuneista kiteistä.

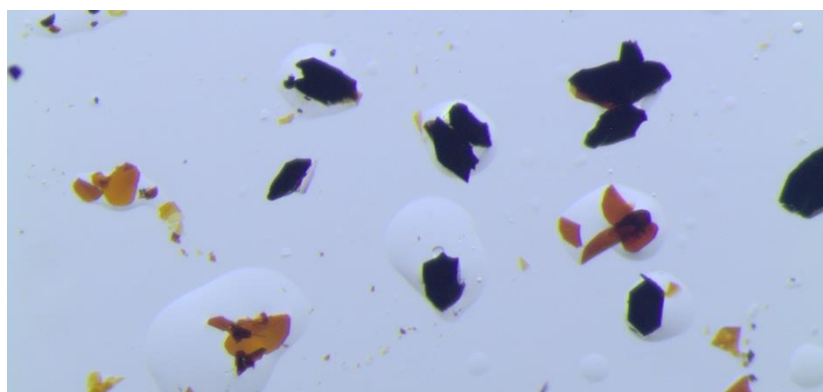


Kuva 42: Mikroskooppikuva sarjassa S27 ligandin $L7(Otf)_3$, sinkkinitraatin ja jodin kompleksointikokeessa muodostuneista kiteistä.



Kuva 43: Mikroskooppikuva sarjassa S27 ligandin $L7(Otf)_3$, sinkkiperklooraatin ja jodin kompleksointikokeessa muodostuneista kiteistä.

Kompleksointisarjassa S18 $L7(PF_6)_3$:n ja $Zn(NO_3)_2$:n välisessä kompleksointireaktiossa muodostuneet kiteet liuotettiin 10 pisaraan DMF:a ja minimitilavuuteen ionivaihdettua vettä ja lisättiin liuokseen 300 μ l jodiliuosta. Valmistetulle liuokselle suoritettiin höyrydiffuusiokiteytys, missä antiliuottimena käytettiin 2000 μ l dioksaania. Reaktiotuotteen kiteytyksessä muodostuneista kiteistä (Kuva 44) saatiin määritettyä kiderakenne (katso rakenneanalyysiosio).



Kuva 44: Mikroskooppikuvia kiteistä, jotka muodostuivat, kun $L7(PF_6)_3$:n ja $Zn(NO_3)_2$:n välisessä kompleksointikokeessa muodostuneet kiteet liuotettiin ja liuokseen lisättiin jodiliuosta.

Kompleksointisarjassa S21 L7(PF₆)₃:n ja ZnI₂:n välisessä kompleksointireaktiossa muodostuneet kiteet liuotettiin minimitiilavuuteen asetonitriliä ja lisättiin liuokseen 300 µl jodiliuosta. Valmistetulle liuokselle suoritettiin höyrydiffuusiokiteytys, missä antiliuottimena käytettiin 2000 µl etyyliasetaattia. Reaktiotuotteen kiteytyksessä muodostuneista kiteistä saatiin määritettyä kiderakenne (katso rakenneanalyysiosio).

12.4.2. 1,4-dijodotetrafluorobentseeni halogeenisidosdonorina

Syntetisoitujen ligandien, sinkkisuolojen ja DITFB:n (30,9 mM metanoliliuos) väliset kompleksointikokeet valmistettiin sarjoina siten, että kussakin kompleksointisarjassa reaktio-olosuhteet pysyvät samoina sinkkisuolan ollessa erilainen kussakin sarjan reaktiossa. Sinkkisuolaliuoksina käytettiin muista sarjoista poiketen vain sinkkikloridin, sinkkibromidin, sinkkijodidin ja sinkkiperklooraatin asetonitrililiuoksia. Kiteytysmenetelmänä käytettiin hitaaseen haihdutukseen perustuvaa kiteytystä. Kompleksointisarjoissa käytetyt olosuhteet ja komponenttien mitatut liuostilavuudet on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8: Kolmen komponentin reaktioissa käytetyt ligandit, liuottimet, ligandi-sinkkisuola- ja DITFB-komponenttien mitatut tilavuudet sekä ligandin, metallin ja DITFB:n välinen sekoitussuhde.

ID	Ligandi	Liuotin/antiliuotin	V(L) (µl)	V(M) (µl)	V(XB) (µl)	L:M:XB
S28	L1(PF ₆) ₃	MeCN + MeOH/H ₂ O	600	500	500	6:10:15
S29	L1(TFSI) ₃	MeCN + MeOH/H ₂ O	600	500	500	6:10:15
S30	L4(PF ₆) ₃	MeCN + MeOH/H ₂ O	450	750	500	3:5:5

Kompleksointisarjojen S28 ja S29 mainittavin ero on käytetty ligandin vasta-anioni. Sarjassa S28 ligandiliuoksena käytettiin 9,6 mM L1(PF₆)₃:n asetonitrililiuosta ja sarjassa S29 9,9 mM L1(TFSI)₃:n asetonitrililiuosta. Antiliuottimena käytettyä vettä lisättiin 450 µl sarjassa S28 ja 800 µl sarjassa S29. Kiteytyskokeiden lopuksi kaikki kiteytysastian

liuottimet olivat haihtuneet. Astian pohjalle kertyneestä kide-jauhemassasta saatiin eristettyä muutamia yksittäiskiteitä rakennemääritystä varten. Sarjassa S28 ligandin, sinkkijodidin ja DITFB:n välisessä reaktiossa ja sarjassa S29 ligandin, sinkkikloridin ja DITFB:n välisessä reaktiossa muodostuneista tuotteista saatiin eristettyä yksittäisiä kiteitä rakennemääritystä varten.

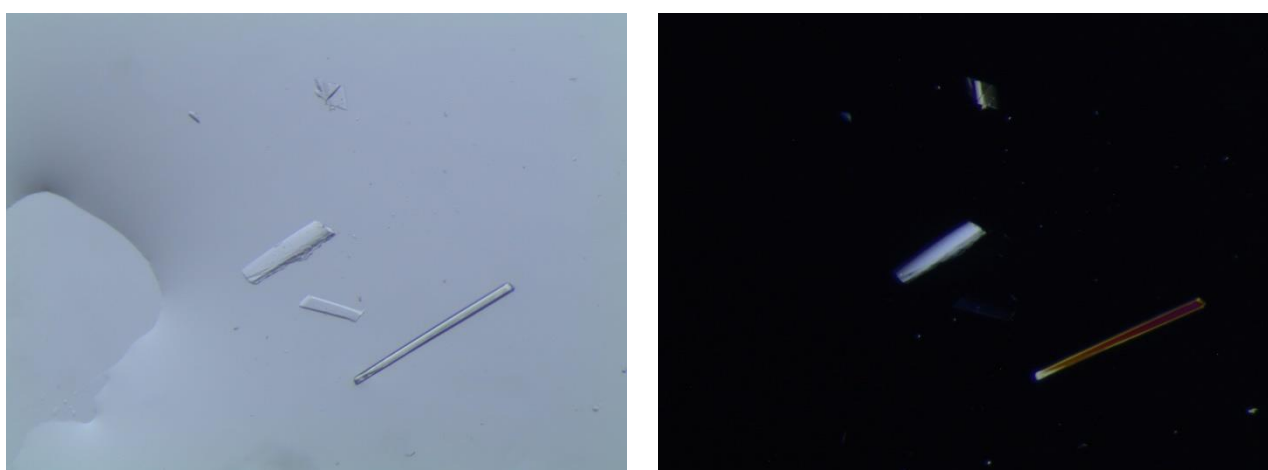
Kompleksointisarjassa S30 ligandiliuoksena käytettiin 20 mM $L4(PF_6)_3$:n asetonitriililiuosta. Sarja eroaa edellisistä ligandin lisäksi myös komponenttien sekoitussuhteen osalta. Vettä lisättiin vain, mikäli komponenttien sekoittamisen jälkeen ei muodostunut välittömästi kiinteää saostumaa. Kiteytyskokeiden lopuksi kaikki kiteytysastian liuottimet olivat haihtuneet. Astian pohjalle kertyneestä kide-jauhemassasta saatiin eristettyä yksittäiskiteitä rakennemääritystä varten ligandin, sinkkibromidin ja DITFB:n kiteytyskokeesta.

12.4.3. Haloniumhökkikokeet

Ligandeilla L5 ja L6 suoritettiin kokeita, joissa tarkoituksena oli valmistaa koordinaatiohäkki siten, että noodina toimisi jodonium-ioni. Näitä haloniumhökkikokeita varten valmistettiin 11,6 mM (0,03 g/10 ml) ja 20,0 mM (0,03 g/10 ml) hopea(I)heksafluorofosfaatin asetonitriililiuokset. Ligandin L5 haloniumhökkikokeessa samaan astiaan mitattiin 9 ml 11,6 mM hopea(I)heksafluorofosfaattiliuosta ja 6 ml 9,9 mM L5:n asetonitriililiuosta, kun taas ligandin L6 kokeissa mitattiin 9 ml 20,0 mM hopea(I)heksafluorofosfaattiliuosta ja 6 ml 20,1 mM L6:n asetonitriililiuosta. Valmistettuja liuoksia sekoitettiin tunti valolta suojattuna, jonka jälkeen liuoksiin lisättiin 30,4 mM jodiliuosta (3 ml L5-kokeessa ja 6 ml L6-kokeessa) ja sekoitettiin vielä 30 min. Muodostui hopea(I)jodidia sisältänyt saostuma, joka suodatettiin piimaan avulla pois. Jäljelle jääneille oranssinvärisille liuoksille suoritettiin kiteytyskokeita. Ligandin L5 kokeissa höyrydiffuusio kiteytyksen antiliuottimina käytettiin kloroformia, etyyliasetaattia sekä tetrahydrofuraania ja haihdutuskiteytyksissä näiden lisäksi myös vettä. Ligandin L6 kiteytyskokeet suoritettiin sen sijaan vain haihdutuskiteytyksellä käyttäen samoja edellä mainittuja antiliuottimia. Haihdutuskiteytyksissä, joissa antiliuottimena käytettiin vettä, muodostui kiteitä molemmilla ligandeilla suoritetuissa kokeissa (Kuvat 45 ja 46).



Kuva 45: Mikroskooppikuvia kiteistä, jotka muodostuivat ligandin L5 haloniumhökkikokeissa. Oikeanpuoleinen kuva on kuvattu polaroidussa valossa.



Kuva 46: Mikroskooppikuvia kiteistä, jotka muodostuivat ligandin L6 haloniumhökkikokeissa. Oikeanpuoleinen kuva on kuvattu polaroidussa valossa.

13. Karakterisointi

Ligandit karakterisoitiin NMR-spektroskopiolla, termogravimetrialla ja differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrialla. Kiteytyksissä ja kompleksointireaktioissa muodostuneita yksittäisiä kiteitä karakterisoitiin yksikideröntgendiffraktometrialla.

13.1. Yksikideröntgendiffraktometria

Yksikideröntgendiffraktometrialla määritettyjen kiderakenteiden rakenneanalyysit, tulkinat ja kuvat kiderakenteista esitellään tässä osiossa. Tarkastelu on jaoteltu sen mukaan, minkälaisia reaktiotuotteita reaktioissa muodostui. Taulukossa 9 on esitelty määritetyille tuotteille uudet koodinimet, reaktio-olosuhteet ja lyhyt yleinen kuvaus muodostuneen tuotteen rakenteesta.

Taulukko 9a: Tässä osiossa käsiteltävät yhdisteet, jolle määritettiin kiderakenne, näiden yhdisteiden koodinimet, reaktioiden olosuhteet ja muodostuneen tuotteen lyhyt kuvaus.

Tuotteen ID	Sarja	Komponentit reaktiossa	Tuotteen lyhyt kuvaus
L2	-	L2	Ligandi
L5	-	L5	Ligandi
L6	-	L6	Ligandi
L4(PF ₆) ₃	-	L4(PF ₆) ₃ + DITFB	Ligandi ja vasta-anioneja
L1(TFSI) ₃	S28	L1(TFSI) ₃ + ZnI ₂ + DITFB	Ligandi ja vasta-anioneja
1a	S1	L1(PF ₆) ₃ + ZnI ₂	häkkimäinen rakenne
2	S2	L1(PF ₆) ₃ + ZnI ₂	häkkimäinen rakenne
1b	S23	L1(PF ₆) ₃ + ZnI ₂ + I ₂	häkkimäinen rakenne
3a	S19	L7(PF ₆) ₃ + ZnI ₂	kompleksi/"minikapseli"
3b	S21	L7(PF ₆) ₃ + ZnI ₂	kompleksi/"minikapseli"
3c		[L7(PF ₆) ₃ + Zn(NO ₃) ₂] + I ₂	kompleksi/"minikapseli"
4	S21	L7(PF ₆) ₃ + Zn(NO ₃) ₂	kompleksi
5a	S14	L4(PF ₆) ₃ + ZnI ₂	kompleksi
5b	S25	L4(PF ₆) ₃ + ZnI ₂ + I ₂	kompleksi
6	S30	L4(PF ₆) ₃ + ZnBr ₂ + DITFB	kompleksi
7	S11	L2 + ZnBr ₂	kompleksi
8	S26	L4(Otf) ₃ + Zn(ClO ₄) + I ₂	Halogeenisidos ligandissa

Taulukko 9b: Jatkoa taulukolle 9a.

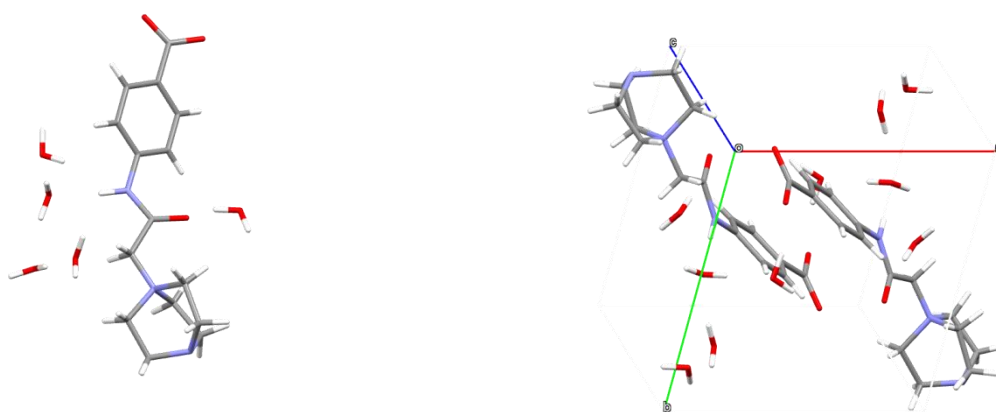
Tuotteen ID	Sarja	Komponentit reaktiossa	Tuotteen lyhyt kuvaus
9a	S27	$L7(Otf)_3 + ZnCl_2 + I_2$	Halogeenisidos ligandissa
10	S27	$L7(Otf)_3 + ZnBr_2 + I_2$	Halogeenisidos ligandissa
11	S27	$L7(Otf)_3 + ZnI_2 + I_2$	Halogeenisidos ligandin läheisyydessä
9b	S27	$L7(Otf)_3 + Zn(NO_3)_2 + I_2$	Halogeenisidos ligandissa
12	S27	$L7(Otf)_3 + Zn(ClO_4)_2 + I_2$	Ligandi ja vasta-anioneja
13	S29	$L1(PF_6)_3 + ZnCl_2 + DITFB$	Halogeenisidos ligandin ulkopuolella
14	S29	$L1(PF_6)_3 + ZnI_2 + DITFB$	Halogeenisidos ligandin ulkopuolella
15	-	$L7Br + DITFB$	Halogeenisidos ligandin ulkopuolella
16	-	$L5 + Ag(PF_6) + I_2$	Jaetun varautuneen protonin rakenne
17	-	$L6 + Ag(PF_6) + I_2$	Jaetun varautuneen protonin rakenne
18	-	$L6 + Ag(PF_6) + I_2$	Jaetun varautuneen protonin rakenne

13.1.1. Kiderakenneanalyysit: ligandit

Ligandien kiteytyksien tuloksena muodostuneista kiteistä onnistuttiin määrittämään kiderakenne ligandeille L2, L5 ja L6. Lisäksi ligandin $L4(PF_6)_3$ ja DITFB:n sekä ligandin $L1(TFSI)_3$, sinkkikloridin ja DITFB:n kiteytyksissä kiteytyi vain ligandikomponentti vasta-anioniensa kanssa.

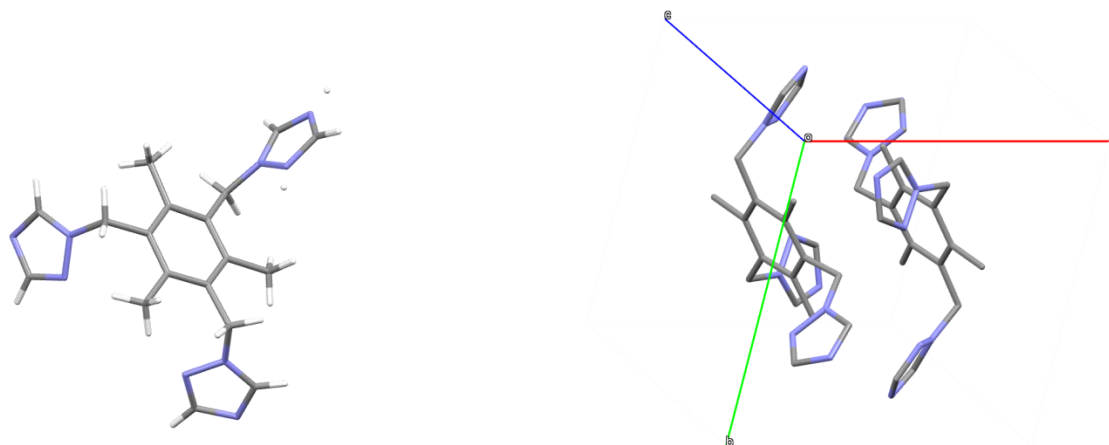
Ligandin L2 molekylaarinen rakenne varmistui sille määritetyn kiderakenteen avulla. Sama kiderakenne määritettiin sekä ligandin kiteytyskokeessa muodostuneista yksittäiskiteitä, että ligandin uudelleenkiteytyskokeesta. Ligandit L2, L5 ja L6 kiteytyivät trikliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *P*-1. Ligandin L2 rakenteen asymmetrinen yksikkö koostuu yhdestä ligandi- ja viidestä vesimolekyylisestä (Kuva 47, taulukko 10), ligandin L5 rakenteen asymmetrinen yksikkö yhdestä *anti*-konformaatiossa olevasta ligandimolekyylisestä (Kuva 48, taulukko 10) ja ligandin L6 rakenteen asymmetrinen yksikkö kahdesta *syn*-konformaatiossa olevista ligandimolekyyleistä (Kuva 49, taulukko 10).

Ligandi L2 pakkautuu kidehilassa siten, että fenyyli-ryhmät ovat rakenteessa hieman limittäin vastakkain ja DABCO-ryhmät osoittavat vastakkaisiin suuntiin. Aromaatisten ryhmien välillä havaitaan π - π -vuorovaikutus (etäisyys aromaattisten renkaiden välillä 3,9 Å). Näillä fenyyli-ryhmillä on havaittavissa myös kationi- π -vuorovaikutus kidehilassa seuraavien ligandien DABCO-ryhmien positiivisesti varautuneiden typpiatomien kanssa (etäisyys 4,2 Å). Pareittain järjestyneiden ligandien välisessä tilassa sijaitsee viisi kappaletta toisiinsa vetysidoksin sitoutuvaa kidevettä.



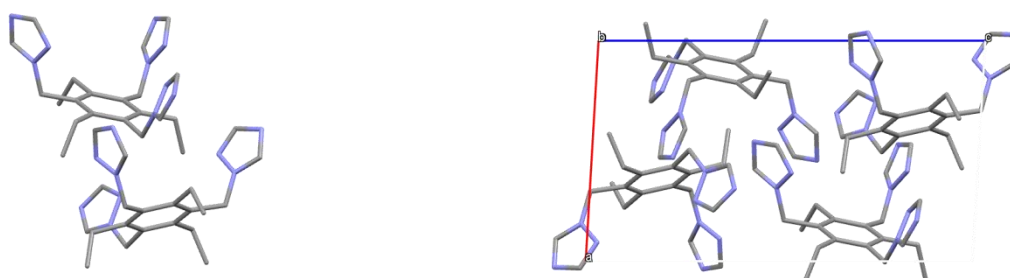
Kuva 47: Ligandin L2 asymmetrinen yksikkö ja osakuva molekyylien pakkautumisesta kidehilassa.

Ligandin L5 molekyylit pakkautuvat kidehilassa pareittain siten, että ligandin samaan suuntaan kääntyneiden triatsoliryhmien väliin jää toisen ligandin eri suuntaan suuntautunut triatsoliryhmä. Mesityleeni-ytimien välillä havaitaan π - π -vuorovaikutusta sekä pareittain pakkautuneiden ligandien (etäisyys 4,7 Å), että ligandiparien (pienin etäisyys 5,0 Å) välillä. Kahden kidehilassa vierekkäisen molekyylin triatsoliryhmien välillä havaitaan myös π - π -vuorovaikutusta (etäisyys 3,5 Å).



Kuva 48: Ligandin L5 asymmetrinen yksikkö ja osakuva molekyylien pakkautumisesta kidehilassa.

Ligandin L6 molekyylit pakkautuvat kidehilassa toisiinsa nähden noin 45° kulmassa siten, että joka toinen molekyyli on samansuuntainen toistensa kanssa. Ligandimolekyylin yhden triatsoliryhmän reunan ja kidehilassa seuraavan ligandimolekyylin trietylibentseeni-ytimen keskustan välillä havaitaan π - π -vuorovaikutusta (etäisyys 3,5 Å). Näin pakkautuvat ligandimolekyylit muodostavat "ketjuja", joissa ligandit vuorovaikuttavat toistensa kanssa π - π -vuorovaikutuksilla edellä mainitulla tavalla. Toistensa kanssa viereiset "ketjut" ovat toisiinsa nähden aina 180° kulmassa, eikä näiden välillä ole havaittavissa yksilöitäviä heikkoja vuorovaikutuksia.

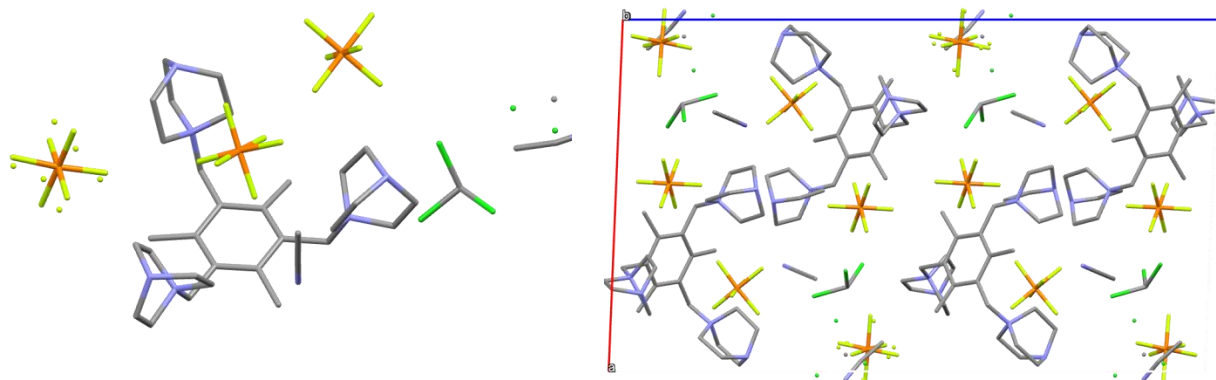


Kuva 49: Ligandin L6 asymmetrinen yksikkö ja osakuva molekyylien pakkautumisesta kidehilassa.

Taulukko 10: Kiderakenteiden L2, L5 ja L6 kristallografiset parametrit.

	L2	L5	L6
Empiirinen kaava	C ₁₅ H ₂₉ N ₃ O ₈	C ₁₈ H ₂₁ N ₉	C ₄₂ H ₅₄ N ₁₈
Molekyylipaino	379,41	363,44	811,03
Lämpötila/K	120,00(10)	120,00(10)	120,00(10)
Kidejärjestelmä	Trikliininen	Trikliininen	Trikliininen
Avaruusryhmä	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	9,1378(10)	9,7539(13)	9,4402(9)
<i>b</i> /Å	9,4496(14)	10,0406(16)	12,9713(8)
<i>c</i> /Å	11,8645(17)	10,9650(15)	16,8181(12)
α /°	104,473(13)	104,164(13)	100,186(6)
β /°	101,138(10)	114,075(13)	92,982(7)
γ /°	105,288(11)	104,434(12)	91,637(7)
Tilavuus/Å ³	919,3(2)	873,6(2)	2022,7(3)
Z	2	2	2

Tässä työssä määritettyjen neutraalien ligandien kiderakenteista poiketen ligandi L4(PF₆)₃ kiteytyy monoklinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *P*2₁/*c*. Tämän rakenteen asymmetrinen yksikkö sisältää ligandin *syn*-konformaatiossa, kolme PF₆-anionia ja liuottimina käytettyjä asetonitriiliä ja kloroformia (Kuva 50, taulukko 11). Coulombisilla vuorovaikutuksilla on suurin rooli tämän ligandin kiderakenteen ja pakkautumisen selittävänä voimana. Atomien Van der Waals-säteiden summan alittava etäisyys kahden ligandin välillä havaitaan ainoastaan näiden DABCO-ryhmien protonien välillä, ja tämä ”lähikontakti” on selitettävissä enemmän ligandien pakkautumisesta aiheutuvana, kuin heikoilla vuorovaikutuksilla. Ligandin L4(PF₆)₃ pakkautuminen sisältääkin yksittäisiä ligandimolekyylejä, joiden välisen tilan täyttävät anionit ja liuottimet. Kloroformin ja heksafluorofosfaattianionin välillä havaitaan viitteitä halogeenisidoksesta ($R_{XB} = 0,91$).



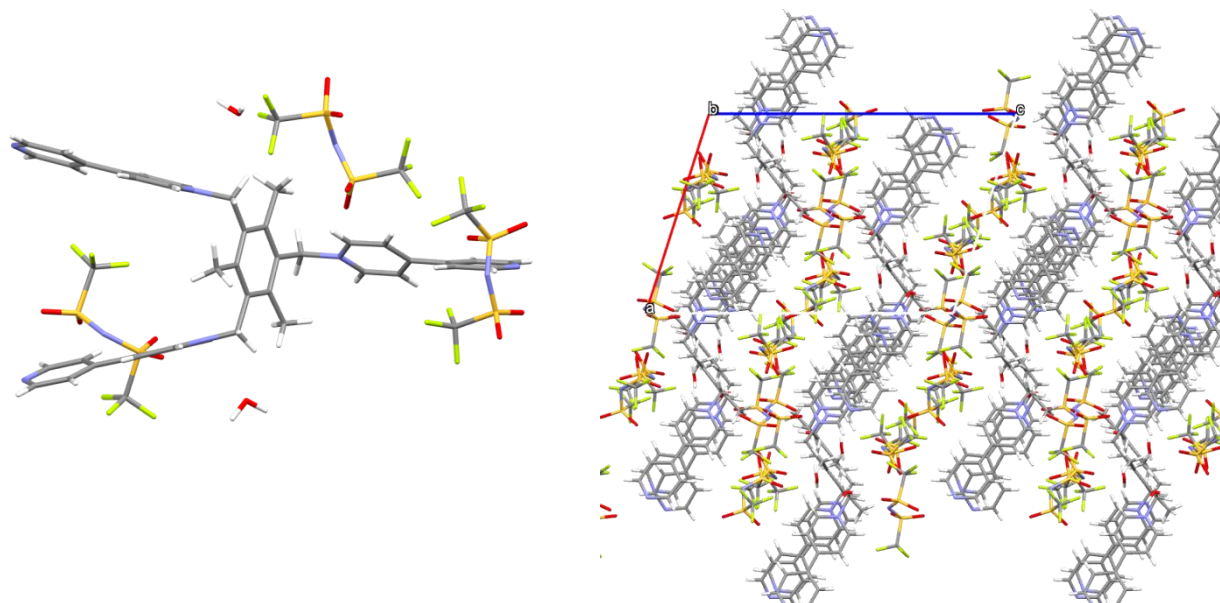
Kuva 50: Ligandin $L4(PF_6)_3$ asymmetrinen yksikkö ja osakuva molekyylien pakkautumisesta kidehilassa.

Kompleksointisarjassa S30 $L1(TFSI)_3:n$, sinkkikloridin ja 1,4-dijodotetrafluorobentseenin kompleksointireaktion tuloksena kiteytynyt tuote koostui ainoastaan ligandikomponentista ja tämän vasta-anioneista. $L1(TFSI)_3$ kiteytyi monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/n$. Kiderakenteen asymmetrisessä yksikössä havaitaan *anti*-konformaatioissa oleva kationinen ligandi, kolme TFSI-anionia ja kaksi kidevettä (Kuva 51, taulukko 11). Ligandin ainoa eri suuntaan mesityleeni-ytimeistä suuntautunut bipyridiyliryhmä muodostaa π - π -vuorovaikutuksia seuraavan ligandimolekyylin kahden bipyridiyliryhmän kanssa (aromaattisten ryhmien etäisyydet 3,6 Å) jääden näiden väliin. Rakenne koostuukin tällä tavoin ligandien muodostamista ”ketjuista”, mitkä erottuvat toisistaan TFSI-anionien muodostamilla kanavilla.

13.1.2. Kiderakenneanalyysit: häkkimäiset rakenteet

$L1(PF_6)_3$ -ligandia sisältäneistä kahden ja kolmen komponentin kompleksointireaktioiden kiteytyksistä saatiin määritettyä useita yksikiderakenteita. Kompleksointisarjoista S1 (**1a**), S2 (**2**) ja S24 (**1b**) ligandin ja sinkkijodidin välisissä reaktioissa muodostui häkkimäisiä rakenteita. Huomioitavaa on myös häkkirakenteiden dimeerinen pakkautuminen kidehilassa. Kuvassa 52 esitetyn kaltainen L_3M_4 -häkkirakenne muodostui riippumatta siitä, käytettiinkö ligandin ja metallin suhteena 3:5 vai 3:4, käytettiinkö höyrydiffuusiokiteytyksen

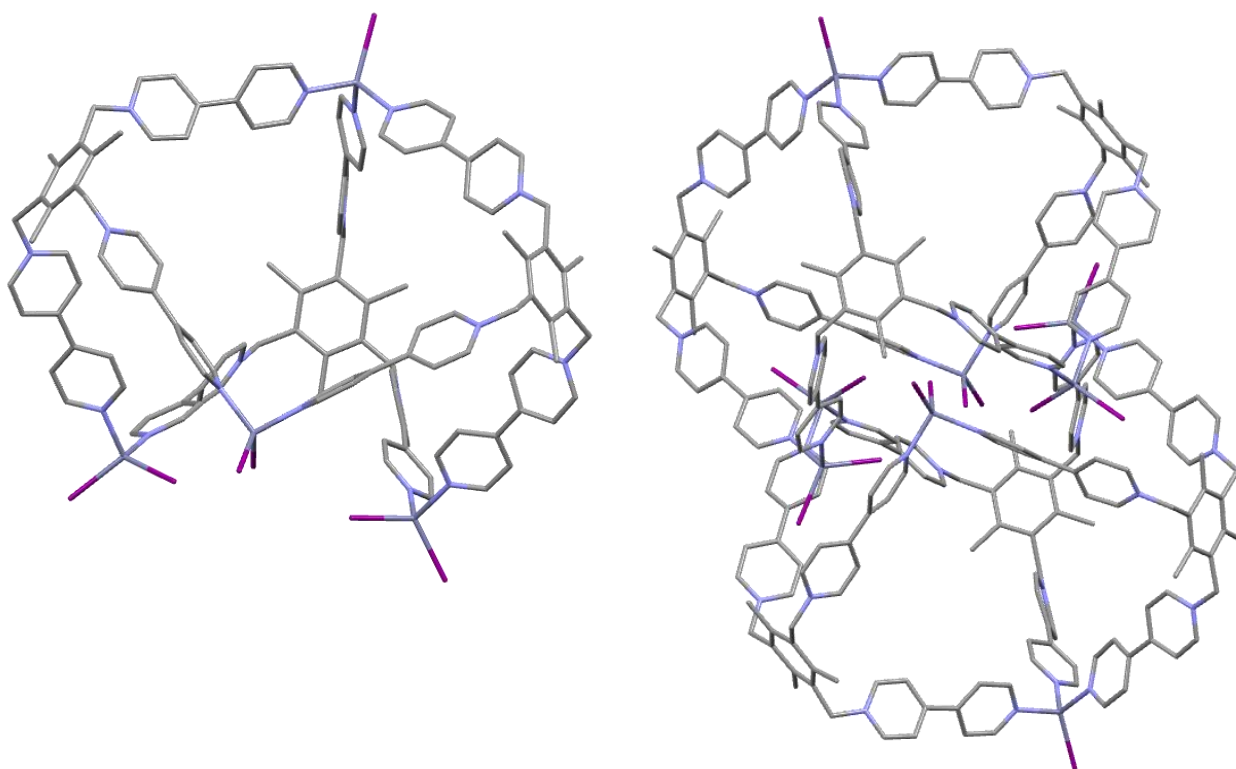
antiliuottimena etyyliasettaattia vai kloroformia tai oliko reaktioon lisätty kolmanneksi komponentiksi jodia.



Kuva 51: Ligandin L1(TFSI)₃ asymmetrinen yksikkö ja osittaiskuva pakkautumisesta kidehilassa.

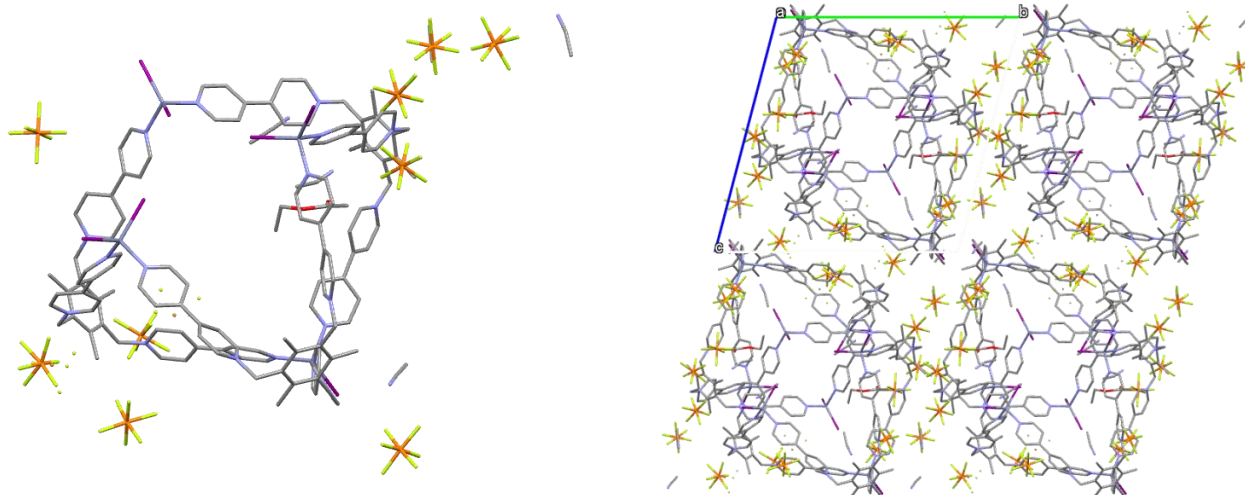
Taulukko 11: Ligandisuolojen L4(PF₆)₃ ja L1(TFSI)₃ kiderakenneparametrit.

	L4(PF ₆) ₃	L1(TFSI) ₃
Empiirinen kaava	C _{33,25} H _{55,5} Cl _{2,25} F ₁₈ N _{7,25} P ₃	C ₄₈ H ₄₃ F ₁₈ N ₉ O ₁₄ S ₆
Molekyylipaino	1071,52	1504,27
Lämpötila/K	120,00(10)	120,01(10)
Kidejärjestelmä	Monokliininen	Monokliininen
Avaruusryhmä	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
a/Å	17,2185(3)	13,65710(10)
b/Å	9,5200(2)	22,3583(2)
c/Å	29,1891(4)	20,0679(2)
α/°	90	90
β/°	92,3140(10)	107,5870(10)
γ/°	90	90
Tilavuus/Å ³	4780,78(15)	5841,31(9)
Z	4	4



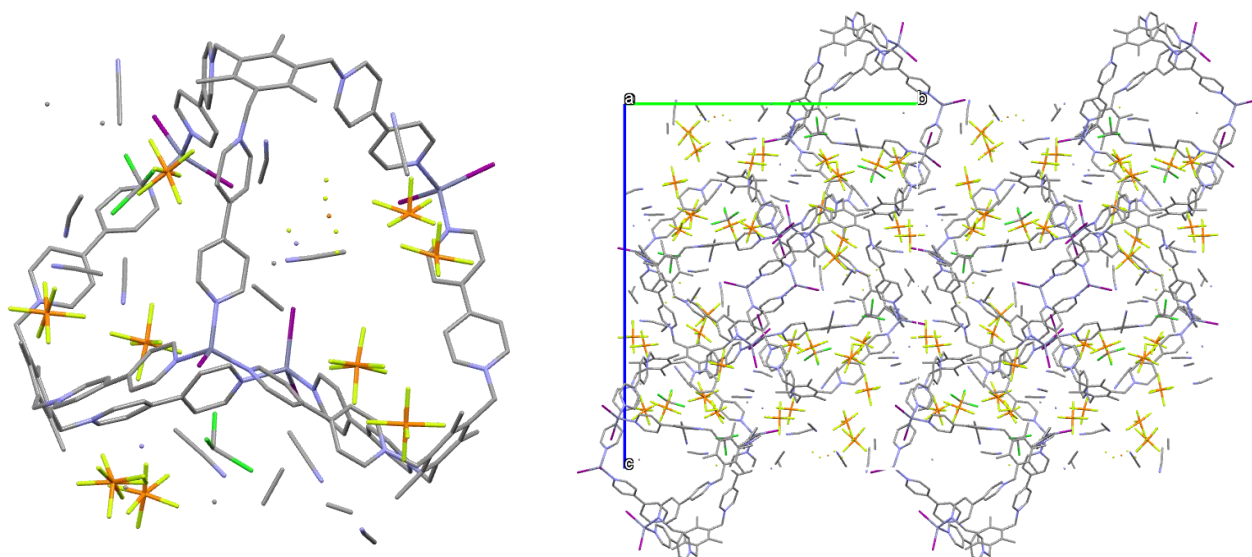
Kuva 52: Kompleksointisarjoissa S1, S2 ja S24 muodostui häkkimäinen reaktiotuote $L1(PF_6)_3:n$ ja sinkkijodidin välillä. Tässä kuvassa on esitetty tuotteen **1a** kiderakenne ja dimeerinen pakkautuminen kahden häkin yksiköihin. Selvyyden vuoksi kuvasta on poistettu liuottimet, vetyatomit ja häkkirakenteeseen koordinoitumattomat anionit.

Tuotteet **1a** ja **1b** ovat rakenteeltaan samat ja kiteytyivät trikliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P-1$. Kiderakenteen asymmetrinen yksikkö (Kuva 53, taulukko 12) koostuu yhdestä häkkirakenneyksiköstä ja sitä varauksellisesti vastaavista anioineista, joista jodidit ovat sitoutuneet häkin noodimetalleihin ja heksafluorofosfaatit sijaitsevat rakenteessa koordinoitumattomina. Häkkirakenteet pakkautuvat kidehilassa dimeerisesti hieman limittäin toisiinsa nähden. Näiden dimeerisesti pakkautuneiden häkkirakenteiden välisessä tilassa sijaitsee epäjärjestyneitä anioneja ja liuottimia.



Kuva 53: Tuotteen **1a** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa.

Tuote **2** sen sijaan kiteytyi monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/n$. Myös tämän tuotteen kiderakenteen asymmetrinen yksikkö sisältää yhden kuvan 48 mukaisen häkkirakenneyksikön, liuottimia sekä heksafluorofosfaattianioneja ja pakkautuminen on samankaltaista edellisten rakenteiden kanssa (Kuva 54, taulukko 12). Suurempana erona tuotteiden **1a** ja **2** välillä voidaan pitää kahden häkin yksiköiden pakkautumista toisiinsa nähden: Tuotteessa **2** yhden jodin sisältävien sinkkijodidi-yksiköiden välinen pienin etäisyys on huomattavasti suurempi (13,3 Å), kuin tuotteessa **1a** (5,2 Å).



Kuva 54: Tuotteen **2** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa.

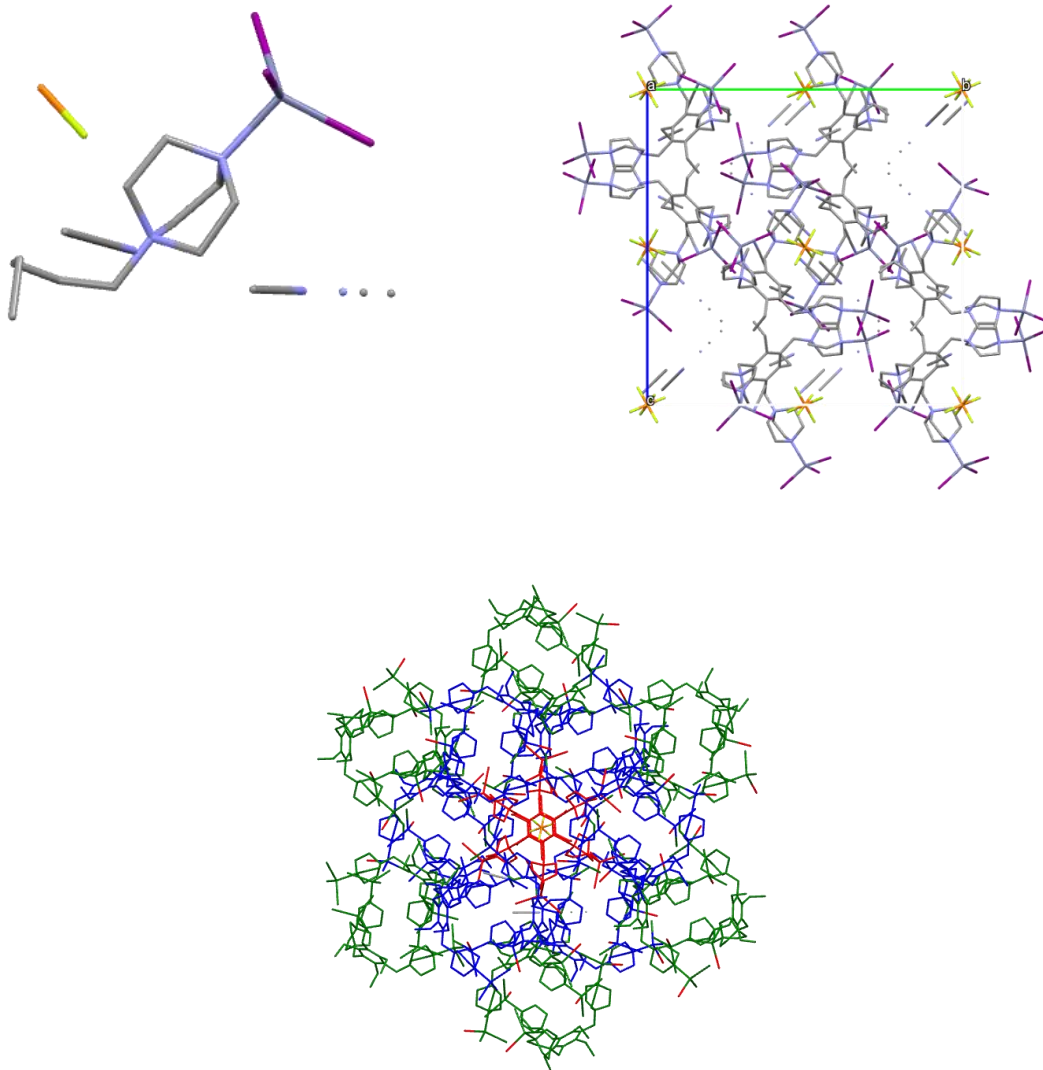
Taulukko 12: Yhdisteiden **1a**, **2** ja **1b** kiderakenneparametrit.

	1a	2	1b
Empiirinen kaava	$C_{135}H_{130.5}F_{54}I_7N_{21.5}OP_9Zn_4$	$C_{45}H_{51}N_6F_{18}P_3ZnI_2Cl_{0.06}$	$C_{139}F_{44.5}I_7N_{20}P_{10.5}Zn_4$
Molekyylipaino	4524,61	1431,96	4270,06
Lämpötila/K	144(30)	120,01(10)	120,01(10)
Kidejärjestelmä	Trikliininen	Monokliininen	Trikliininen
Avaruusryhmä	$P-1$	$P2_1/n$	$P-1$
a/Å	22,7773(3)	21,1163(6)	22,7867(10)
b/Å	23,3081(4)	29,4616(6)	23,3003(12)
c/Å	24,5807(4)	36,6826(8)	24,5246(11)
α /°	102,8010(10)	90	102,894(4)
β /°	109,0290(10)	93,205(2)	109,028(4)
γ /°	93,0280(10)	90	92,567(4)
Tilavuus/Å ³	11918,8(3)	22785,3(9)	11901,2(10)
Z	2	18	2

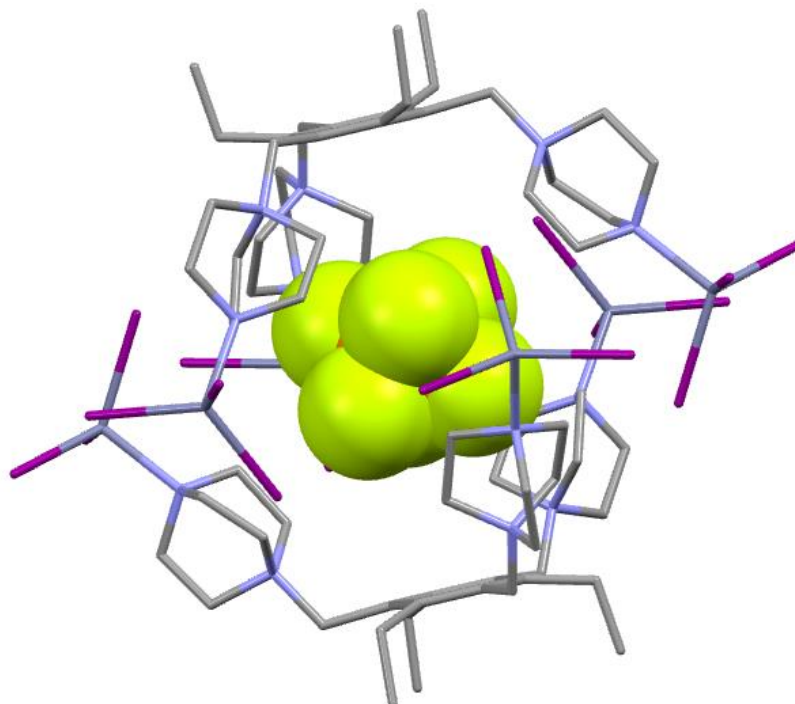
Myös ligandia L7 käyttämällä saatiin syntetisoitua häkkimäisiä rakenteita. Tuotteet **3a**, **3b** ja **3c** ovat rakenteeltaan samat (Taulukko 13, kuva 56), mutta muodostuivat keskenään erilaisissa olosuhteissa. Tuotteet kiteytyivät kuutiollisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *Pa-3*. Kiderakenteen asymmetrinen yksikkö sisältää yhden kolmasosan ligandista, ligandin DABCO-ryhmään koordinoituneen sinkkitrijodidin, yhden kuudesosan heksafluorofosfaatista ja liuottimena käytettyä asetonitriiliä. Symmetrian avulla esitettävä häkkirakenne koostuu kahdesta, toisiinsa nähden vastakkain ja limittäin sijaitsevista ligandimolekyyleistä, näiden DABCO-ryhmiin koordinoituneista sinkkitrijodidi-yksiköistä ja edellä mainitun kahden ligandikompleksi-yksikön keskelle kapseloituneesta heksafluorofosfaattianionista (Kuva 55). Nämä häkkimäiset rakenteet pakkautuvat kidehilassa siten, että kunkin häkkimäisen rakenteen läheisyydessä on 12 samanlaista häkkirakennetta. Häkkien väliin jäävä tyhjä tila on täyttynyt asetonitriilillä.

Taulukko 13: yhdisteiden **3a**, **3b** ja **3c** kiderakenneparametrit.

	3a	3b	3c
Empiirinen kaava	$C_{41}H_{69}F_{31,8,5}N_{10}P_{0,5}Zn_3$	$C_{41}H_{69}F_{31,8,5}N_{10}P_{0,5}Zn_3$	$C_{41}H_{69}F_{31,8,5}N_{10}P_{0,5}Zn_3$
Molekyylipaino	2049,26	2049,32	2049,26
Lämpötila/K	120,01(10)	120,01(10)	120,01(10)
Kidejärjestelmä	Kuutiollinen	Kuutiollinen	Kuutiollinen
Avaruusryhmä	<i>Pa-3</i>	<i>Pa-3</i>	<i>Pa-3</i>
<i>a</i> /Å	23,63580(10)	23,6523(2)	23,65240(10)
<i>b</i> /Å	23,63580(10)	23,6523(2)	23,65240(10)
<i>c</i> /Å	23,63580(10)	23,6523(2)	23,65240(10)
α /°	90	90	90
β /°	90	90	90
γ /°	90	90	90
Tilavuus/Å ³	13204,16(17)	13231,8(3)	13232,01(17)
Z	8	8	8



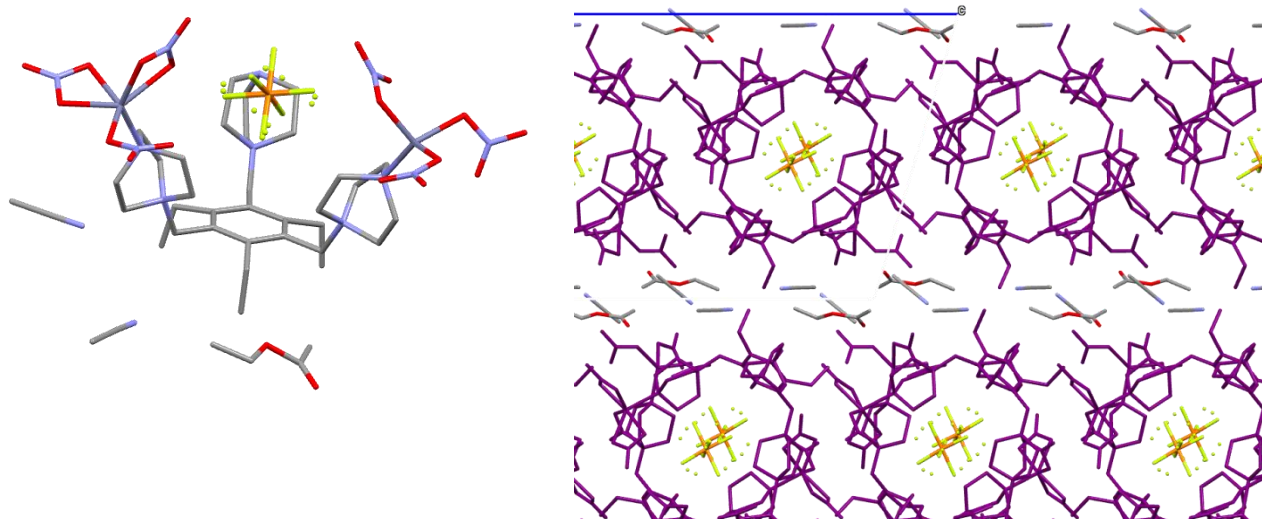
Kuva 55: Tuotteen **3a** rakenteen asymmetrinen yksikkö ja kaksi osakuva pakkautumisesta kidehilassa. Alemmassa pakkautumiskuvassa sinkkitrijodidien muodostamalla tasolla sijaitsevat häkit on esitetty vihreällä ja muut viereiset häkit sinisellä värillä.



Kuva 56: Tuotteiden **3a-3c** häkkimäinen rakenne. Liuottimet ja vetyatomit on poistettu kuvasta selvyiden vuoksi.

13.1.3. Kiderakenneanalyysit: kompleksit

Tuote **4** muodostui samassa kompleksointisarjassa (S21) tuotteen **3b** kanssa. Tämä tuote kiteytyi monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/c$. Rakenteen asymmetrinen yksikkö (Kuva 57, taulukko 14) sisältää *syn*-muotoisen ligandin kokonaisuudessaan. Toisin kuin tuotteessa **3b**, tässä vain kahteen ligandin DABCO-ryhmään on koordinoitunut sinkkitrinitraattiryhmät. Toisessa DABCO-ryhmään koordinoituneessa sinkkiatomissa havaitaan kahden nitraattiryhmän koordinoituneen kaksihampaisesti sinkkiatomiin. DABCO-ryhmien keskellä havaitaan heksafluorofosfaattianioni. Ligandin ulkopuolella havaitaan molempia käytettyjä liuottimia. Kompleksien pakkautuminen kidehilassa vaikuttaa koostuvan kahden kompleksin muodostamista yksiköistä, joiden väliseen tilaan mahtuu kaksi heksafluorofosfaatti-anionia. Nämä yksiköt muodostavat tasoja, jotka erottuvat toisistaan liuotinkanavilla.

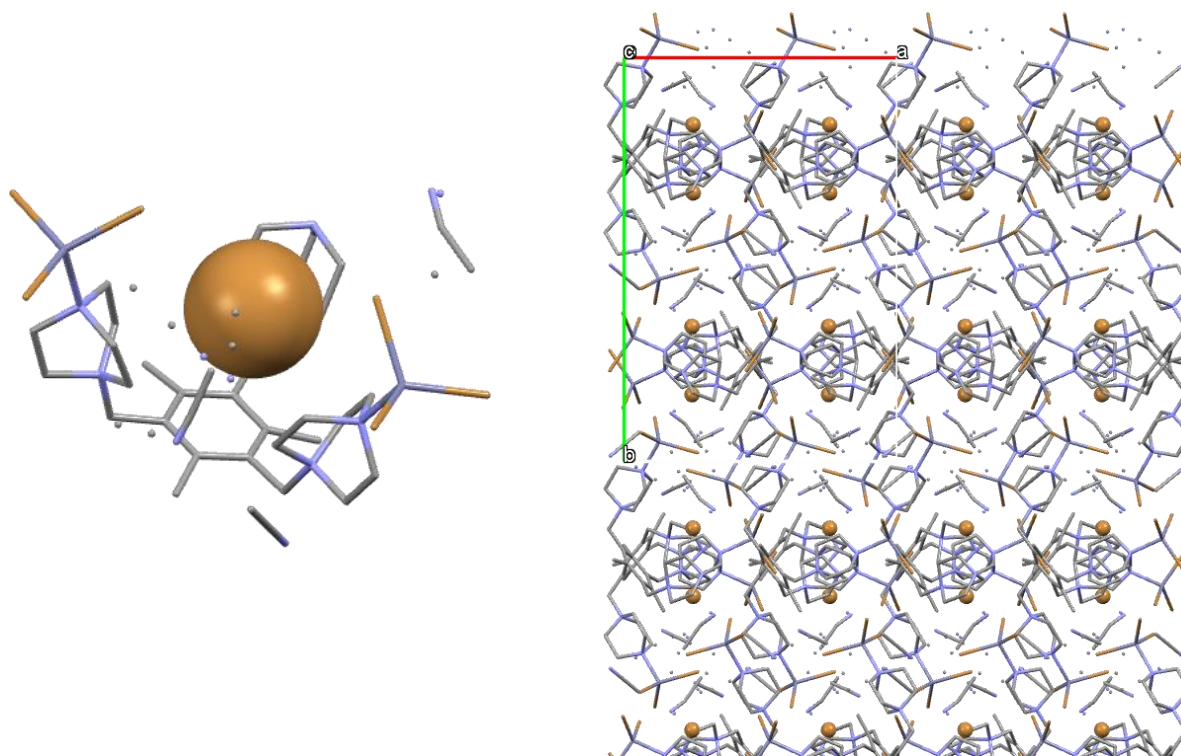


Kuva 57: Tuotteen **4** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa. Pakkautumiskuvassa koordinaatiokompleksi on väritetty violetilla värillä. Vetyatomit on poistettu kuvista selvyyden vuoksi.

Tuotteet **5a** ja **5b** muodostuivat erilaisissa kiteytysolosuhteissa, mutta ovat rakenteeltaan samat. Kiderakenteiden asymmetrinen yksikkö sisältää ligandimolekyylin, kahteen ligandin DABCO-ryhmään koordinoituneet sinkkitrijodidi-yksiköt ja DABCO-ryhmien keskelle pakkautuneen jodidi-ionin. Vertailtaessa näitä tuotteita samankaltaisilla lähtöaineilla valmistettuihin tuotteisiin **3a-3c**, havaitaan huomattavia eroja. Siinä missä tuotteissa **3a-3c** sinkkitrijodidi oli koordinoituneena ligandien jokaiseen DABCO-ryhmän neutraaliin typpiin, tuotteissa **5a** ja **5b** sinkkitrijodidit ovat koordinoituneena vain ligandin kahden DABCO-ryhmän neutraaliin typpiin, eikä pakkautumisessa havaita viitteitä häkkimäisistä rakenteista. Tuotteiden **5a** ja **5b** mittauksista saatu data jäi kuitenkin heikkolaatuiseksi, eikä ratkaistuja rakenteita esitetä tai analysoida tarkemmin. Huomioitavaa on kuitenkin muodostuneiden rakenteiden huomattava erilaisuus, kun ligandikomponentti vaihdettiin ligandista L7 ligandiin L4.

L4(PF₆)₃:n, sinkkibromidin ja DITFB:n välisessä reaktiossa muodostunut yhdiste **6** kiteytyi ortorombisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *Pbca*. Kiderakenteen asymmetrinen yksikkö sisältää ligandimolekyylin *syn*-konformaatioissa (Kuva 58, taulukko 14), ligandin kahteen DABCO-ryhmään koordinoituneet sinkkitrijodidi-yksiköt ja ligandin DABCO-ryhmien keskellä sijaitsevan bromidi-ionin. Määritetty rakenne on analogi tuotteille **5a** ja **5b**

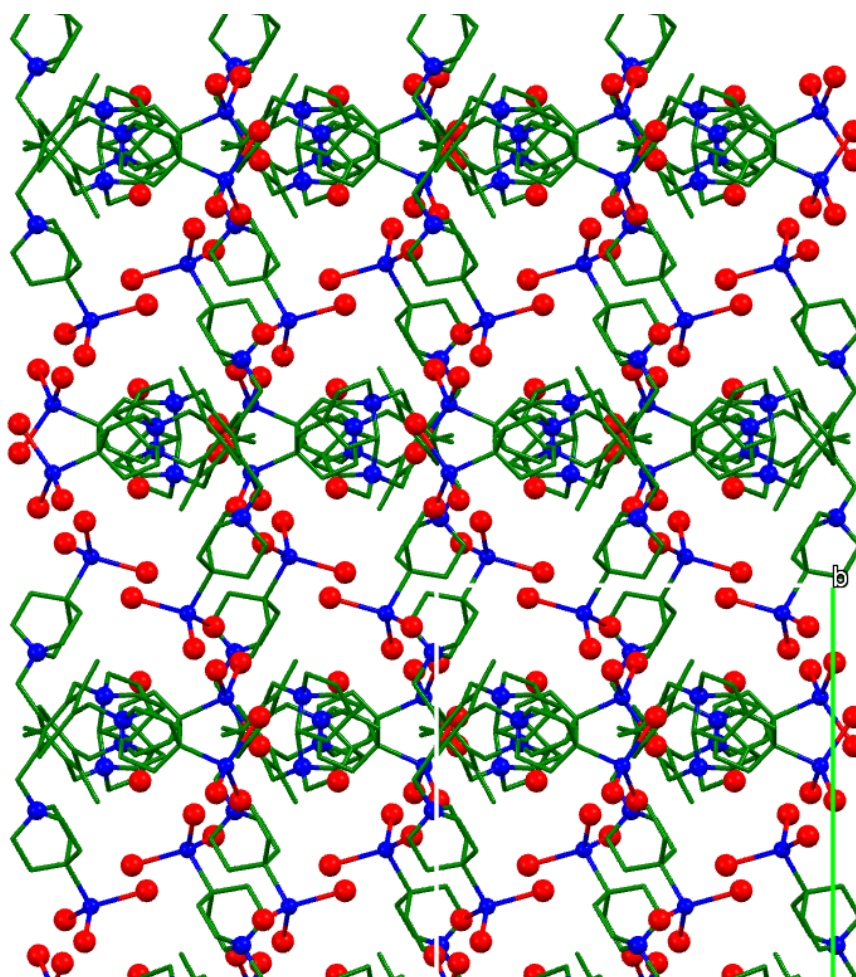
siten, että tässä jodiatomit ovat korvautuneet bromiatomeilla. Molekyylien pakkautuminen kidehilassa on suhteellisen monimutkaista, mutta suuremmissa mittakaavassa kationien ja anionien esiintymisessä havaitaan säännöllisyyttä (Kuva 59). Molekyylien positiivisesti varautuneet atomit sijaitsevat omilla alueillaan erillään molekyylien negatiivisesti varautuneiden atomien osista kuitenkin siten, että samoin varautuneet atomit eivät sijaitse toistensa välittömässä läheisyydessä.



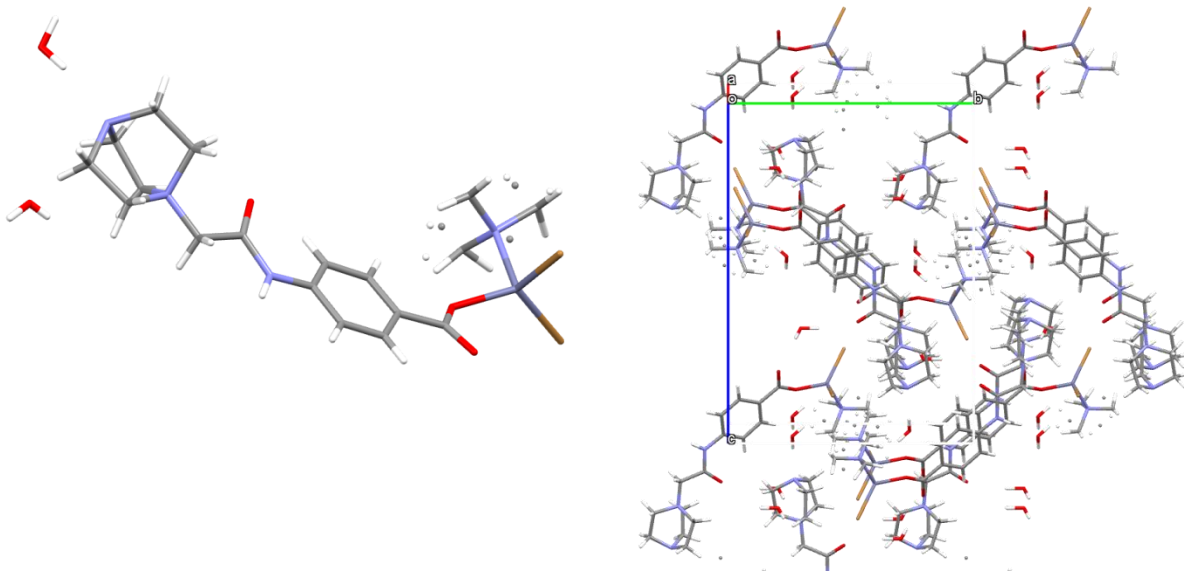
Kuva 58: Tuotteen **6** rakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa. Ligandin keskellä olevat bromidi-ionit on suurennettu näiden erottumisen varmistamiseksi ja vetyatomit on poistettu selvyiden vuoksi.

Myös ligandille L2 onnistuttiin määrittämään kompleksointireaktiossa muodostuneelle tuotteelle **7** kiderakenne. **7** kiteytyi monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/n$. Rakenteen asymmetrisessä yksikössä (Kuva 60, taulukko 14) havaitaan ligandi, jonka karboksylaattiryhmän happiatomiin on koordinoitunut sinkki(II)bromidi. Sinkki(II)bromidin jäljelle jääneeseen koordinaatiopaikkaan on koordinoituneena epäjärjestynyt DABCO, jonka rakenteesta havaitaan asymmetrisessä yksikössä puolet. Lisäksi rakenteen asymmetrinen yksikkö sisältää kaksi kappaletta kidevettä. Yhdisteen rakenne koostuikin kokonaisuudessaan kahdesta ligandi-sinkkibromidi-kompleksista, jotka ovat

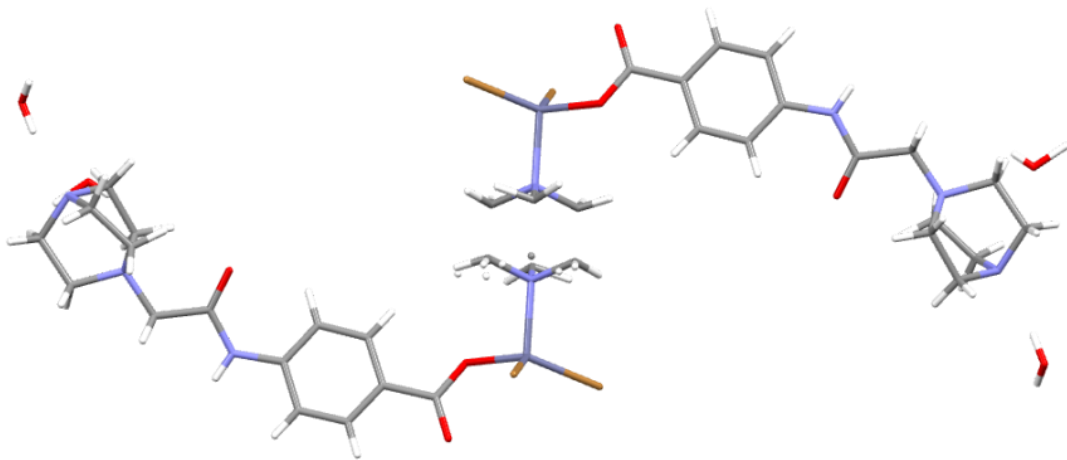
koordinoituneet samaan DABCO-molekyylin (Kuva 61). Tällaisen kompleksin ligandimolekyylien DABCO-ryhmien päissä havaitaan vetysidos kideveteen. Kompleksit pakkautuvat kidehilassa päällekkäin, hieman limittäin toisiinsa nähden ja kahden vierekkäisen molekyylin fenyyliiryhmien välillä on π - π -vuorovaikutuksia. Määritetyssä kiderakenteessa havaitaan olevan itse ligandin lisäksi, ligandin valmistuksessa käytettyä diamiinia (DABCO), jonka perusteella voidaan tulkita, että ligandin L2 synteesi ei ole edennyt täysin loppuun asti ja osa reagoimattomasta DABCO:sta on jäänyt epäpuhtaudeksi ligandiin L2. On myös epätodennäköistä, että rakenteessa havaittu DABCO olisi päätenyt kompleksointireaktioon ligandin L2 osittaisen dekvaternärisoinnin kautta, kompleksointireaktio-olosuhteiden oltua hyvin miedot.



Kuva 59: Osakuva tuotteen **6** pakkautumisesta siten, että rakenteen anioniset atomit on esitetty punaisella ja kationiset atomit sinisellä värillä.



Kuva 60: Yhdisteen **7** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa.



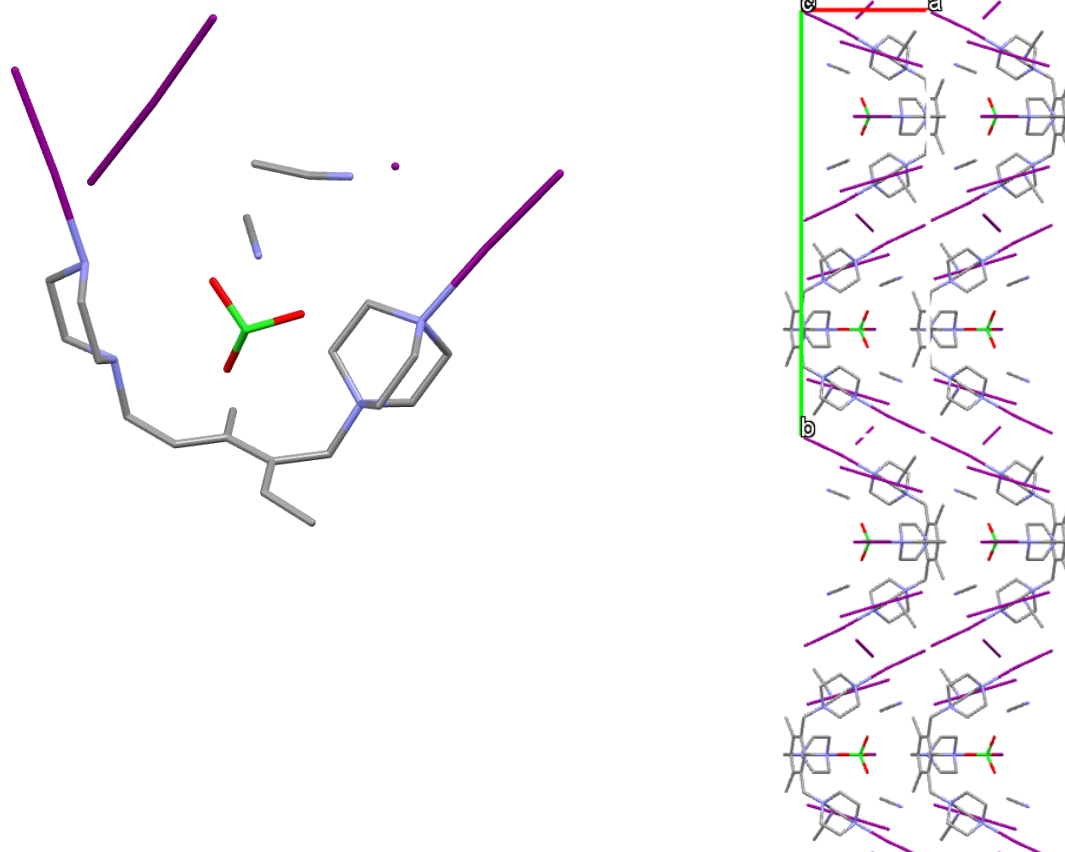
Kuva 61: Yhdisteen **7** dimeerinen rakenne, jossa diaminiin (DABCO) on koordinoitunut kaksi $\text{ZnBr}_2\text{-L2}$ yksikköä. DABCO-molekyylin epäjärjestyksestä (symmetrian yli) johtuen puolikkaiden väliset C-C sidokset eivät näy kuvassa.

Taulukko 14: Yhdisteiden **4**, **6** ja **7** kiderakenneparametrit.

	4	6	7
Empiirinen kaava	$C_{41}H_{71}F_6N_{14}O_{20}PZn_2$	$C_{38}H_{63}Br_7N_{9,5}Zn_2$	$C_{18}H_{29}Br_2N_4O_5Zn$
Molekyylipaino	1355,82	1343,09	606,64
Lämpötila/K	120,01(10)	120,01(10)	120,00(10)
Kidejärjestelmä	Monokliininen	Ortorombinen	Monokliininen
Avaruusryhmä	$P2_1/c$	$Pbca$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	16,7524(6)	16,1731(2)	7,9831(3)
$b/\text{Å}$	13,1837(3)	23,9272(3)	14,3776(4)
$c/\text{Å}$	26,6125(6)	26,1495(4)	19,8971(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	106,455(3)	90	98,282(3)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
Tilavuus/ Å^3	5636,9(3)	10119,3(2)	2259,93(12)
Z	4	8	4

13.1.4. Kiderakenneanalyysit: halogeenisidosrakenteet

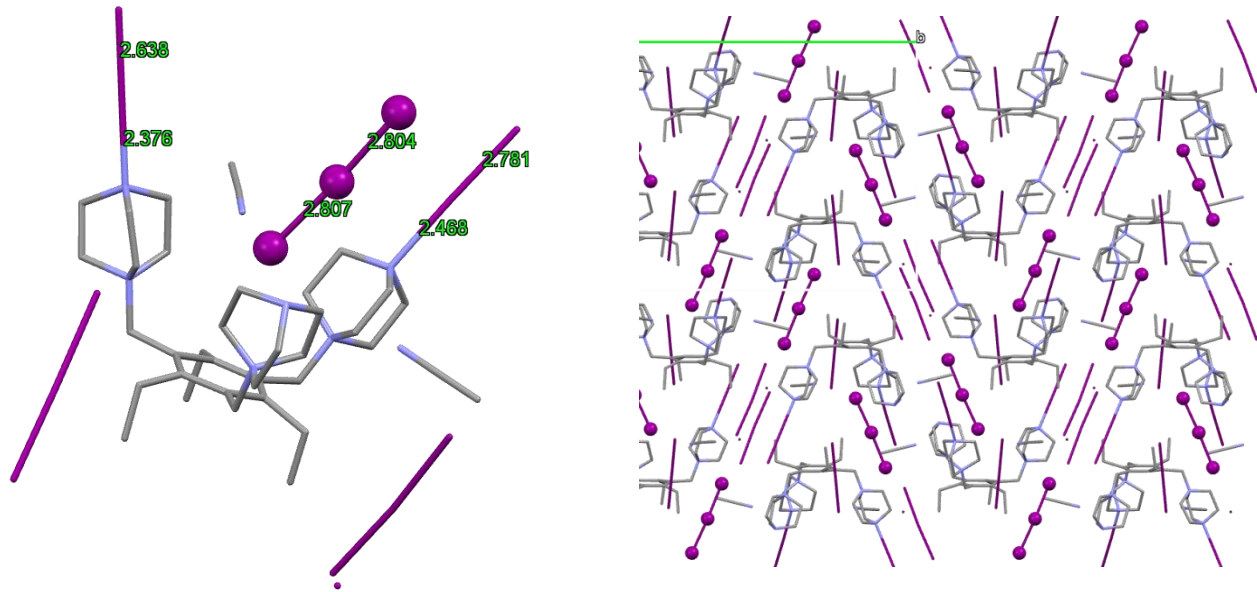
$L4(Otf)_3 \cdot n$, sinkkiperklooraatin ja jodin välisen reaktion reaktiotuote **8** kiteytyi monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/m$. Kiderakenteen asymmetrinen yksikkö (Kuva 62, taulukko 15) sisältää ligandin *syn*-konformaatiossa, perklooraattianionin ligandin keskellä, ligandin ulkopuolella jodidia, trijodidia ja asetonitriiliä, sekä ligandin jokaiseen DABCO-ryhmään halogeenisitoutuneet jodimolekyylit ($R_{XB} = 0,71$). Kidehilassa kationiset ligandit pakkautuvat muodostaen samoin päin pakkautuneiden ligandien muodostamia tasoja siten, että vierekkäisissä tasoissa ligandit ovat keskenään vastakkain päin. Näiden tasojen välinen tila täyttyy jodilla, trijodidilla ja asetonitriilillä.



Kuva 62: Tuotteen **8** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa. Vetyatomit on poistettu kuvista selvyiden vuoksi.

L7(Otf)₃:n, sinkkikloridin ja jodin välisen reaktion reaktiotuote **9a** kiteytyi monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/n$. Rakenteen asymmetrinen yksikkö (Kuva 63, taulukko 15) sisältää ligandin *syn*-konformaatioissa, kahteen DABCO-ryhmään voimakkaain halogeenisidoksin sitoutuneet jodimolekyylit (R_{XB} -arvot 0,70 ja 0,67), kolme trijodidia, joista yksi sijaitsee ligandin DABCO-ryhmien keskellä ja asetonitriliä. Rakenne ei sisällä reaktiossa lähtöaineina käytettyjä sinkkikloridia tai triflaattia. Kahden ligandimolekyylin välillä havaitaan halogeenisidoksia muodostavien trijodidien ketju (Kuva 61). Toisesta DABCO:n typpiin halogeenisitoutuneesta jodimolekyylistä havaitaan halogeenisidos myös trijodidiin ($R_{XB} = 0,92$) Tämä trijodidi halogeenisitoutuu edelleen seuraavaan trijodidiin, missä halogeenisidoksen R_{XB} -arvo on 0,94. Kuvailtu trijodidi on myös samalla seuraavan kuppimaisen rakenneyksikön keskelle jäävä trijodidi. Halogeenisidosten ketju on esitetty kuvassa 58. Pakkautuminen koostuu toisiinsa nähden limittäin järjestyneistä

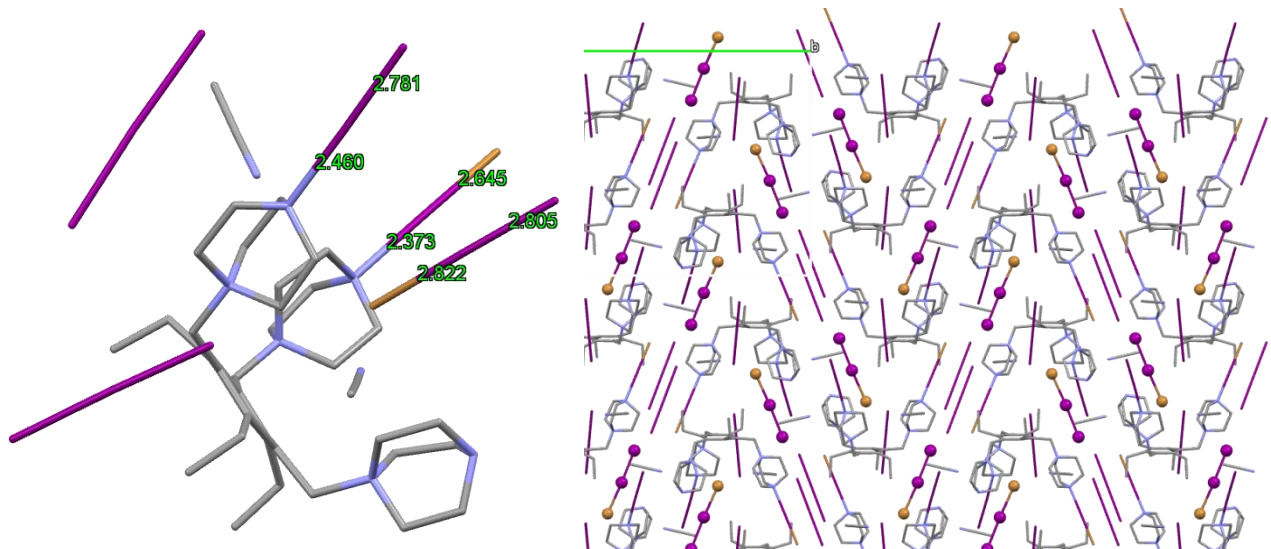
yllä kuvatun mukaisista yksiköistä. Sama rakenne saatiin määritettyä myös $L7(Otf)_3:n$, sinkkinitraatin ja jodin välisen reaktion reaktiotuotteesta **9b**.



Kuva 63: Tuotteen **9a** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa. Ligandin keskelle pakkautunut trijodidi on korostettu ja tämän sekä ligandiin halogeenisitoutunein jodimolekyylien sidospituudet on ilmoitettu. Vetyatomit on poistettu kuvista selvyyden vuoksi.

$L7(Otf)_3:n$, sinkkibromidin ja jodin välisen reaktion reaktiotuote **10** kiteytyi monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/n$. Tuotteen **10** rakenne ja pakkautuminen (Kuva 64, taulukko 15) on hyvin samankaltaista tuotteen **9a** kanssa. Erona edelliseen rakenteeseen havaitaan kahden bromiatomin korvanneen jodiatomit kahdessa paikassa: Ligandin keskellä lähimpänä trietylibentseeni-ydintä sijaitsevassa trijodidissa ja suhteellisesti lyhyemmän halogeenisidoksen muodostavassa jodimolekyyllissä lähimpänä typpi-atomia olevat atomit ovat tuotteessa **10** bromiatomeita (Kuva 65). Tällöin DABCO-ryhmään voimakkaammin halogeenisitoutuva yhdiste onkin jodimolekyylin sijasta jodimonobromidi. Jodimonobromidin muodostuminen onkin mahdollista, mikäli systeemissä on jodia ja bromia. Rakenteesta laskettu sidospituus 2,64 Å on vain hieman suurempi, kuin atomien yhteenlaskettu kovalenttinen säde 2,59 Å. DABCO-ryhmien keskellä oleva kolmen halogeenin ketju on tulkittavissa bromidi-ionin ja jodimolekyylin

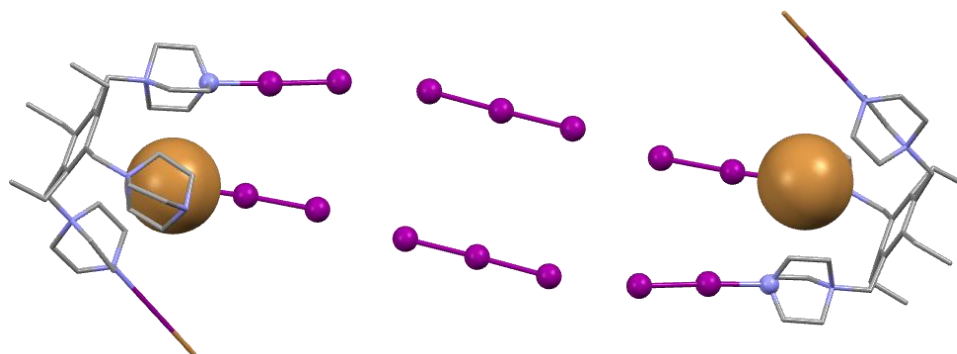
väliseksi halogeenisitoutumiseksi. Br-I sidoksen pituus 2,82 Å ylittää selvästi atomien yhteenlasketun kovalenttisen säteen 2,59 Å. Sen sijaan I-I sidospituus 2,81 Å on lähellä atomien yhteenlaskettua kovalenttista sädettä 2,78 Å. DABCO-ryhmän typen ja jodimonobromidin välisen halogeenisitoutumisen R_{XB} -arvoksi saadaan 0,67 ja bromidin ja jodimolekyylin välisen halogeenisitoutumisen R_{XB} -arvoksi saadaan 0,74.



Kuva 64: Tuotteen **10** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa. Ligandin keskelle pakkautunut bromidin ja jodimolekyylin muodostama yksikkö on korostettu pakkautumiskuvassa ja tämän sekä ligandiin halogeenisitoutuniden yhdisteiden sidospituudet on ilmoitettu.

Taulukko 15: Yhdisteiden **8**, **9a** ja **10** kiderakenneparametrit.

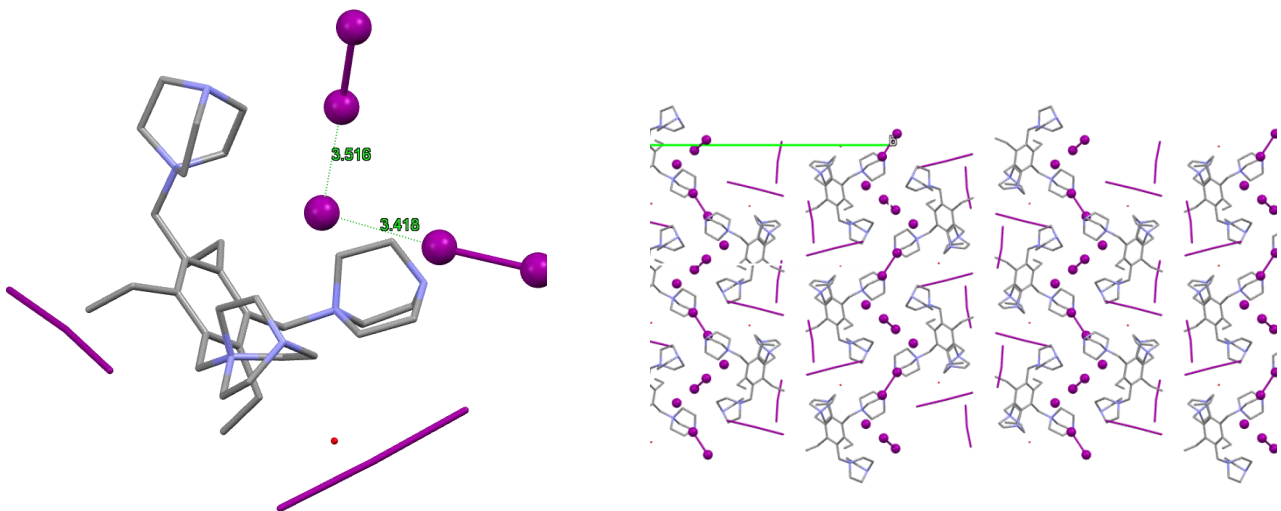
	8	9a	10
Empiirinen kaava	$C_{19}H_{31.5}Cl_{0.5}I_7N_5O_2$	$C_{37}H_{63}I_{13}N_8$	$C_{37}H_{63}Br_2I_{11}N_8$
Molekyylipaino	1268,02	2269,65	2175,67
Lämpötila/K	120,01(10)	120,01(10)	120,01(10)
Kidejärjestelmä	Monokliininen	Monokliininen	Monokliininen
Avaruusryhmä	$P2_1/m$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	8,9706(3)	13,7724(4)	13,7820(3)
$b/\text{Å}$	28,9093(7)	23,8235(7)	23,7859(5)
$c/\text{Å}$	13,2457(3)	18,0663(7)	18,0544(4)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	106,040(3)	94,161(2)	93,957(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
Tilavuus/ Å^3	3301,33(16)	5912,0(3)	5904,4(2)
Z	4	4	4



Kuva 65: Tuotteiden **9a** (yllä) ja **10** rakenteissa havaittiin halogeenisidoksien ketju. Halogeenisitoutumiseen osallistuneet atomit on korostettu, vetyatomit ja liuottimet on piiloitettu selvyyden vuoksi.

$L7(Otf)_3:n$, sinkkijodidin ja jodin välisen reaktion reaktiotuote **11** kiteytyi monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/n$. Tämän tuotteen rakenne (Kuva 66, taulukko 16) eroaa huomattavasti tuotteista **9a** ja **10**. DABCO-ryhmien typpiatomit eivät osallistu halogeenisitoutumiseen. Jodidi-ionin havaitaan sijaitsevan tässäkin ligandin kolmen

DABCO-ryhmän keskellä. Lisäksi havaitaan kaksi varausta tasapainottavaa trijodidia ligandin ulkopuolella ja yksi kappale kidevettä. DABCO-ryhmien keskellä sijaitsevasta jodidista havaitaan halogeenisidos kahteen jodimolekyyliin, joista havaitaan edelleen halogeenisidokset seuraavien, vastakkain päin asettuneiden ligandien DABCO-ryhmien keskellä sijaitseviin jodidi-ioneihin. Tällainen V-muotoinen viidestä jodiatomista koostuva molekyyli tunnetaan myös pentajodidi-anionina (I_5^-). Samoin päin olevat ligandit erottuvat toisistaan trijodidin ja kideveden muodostamalla kanavilla. Pakkautumisessa havaitaankin ligandien ja jodin muodostamia ketjuja, mitkä erottuvat toisistaan trijodidia sisältävillä kanavoilla. Kahden jodimolekyylin ja jodidin sidospituudet eroavat 0,1 Å verran toisistaan ja näiden halogeenisidoksien R_{XB} -arvoiksi saadaan 0,89 ja 0,86.



Kuva 66: Tuotteen **11** kiderakenne ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa. Halogeenisidoksiin osallistuvat jodiatomit on korostettu. Lisäksi on ilmoitettu halogeenisidoutuvien atomien väliset sidospituudet. Vetyatomit on poistettu rakenteista selvyyden vuoksi.

$L7(Otf)_3 \cdot n$, sinkkiperkloraatin ja jodin välisessä reaktiossa muodostunut reaktiotuote **12** kiteytyi kuutiollisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_13$. Kiderakenteen asymmetrisessä yksikössä havaitaan *syn*-muotoon asettunut ligandi, jonka varausta tasapainottaa ligandin ulkopuolella kaksi perkloraatti-anionia. Ligandin DABCO-ryhmien keskellä havaitaan viitteitä sekä perkloraatti- että triflaattianionin läsnäolosta. Jodia ei

tässä rakenteessa havaita. Koska rakennetta ei onnistuttu määrittämään DABCO-ryhmien keskellä olevan anionin osalta, viimeisteltyä kiderakennetta ei ole tässä yhteydessä esitetty. Vaikka rakennetta ei onnistuttu täysin määrittämään, huomioitavaa on rakenteen merkittävä poikkeaminen kompleksointisarjan muiden reaktiotuotteiden rakenteesta.

Kompleksointisarjassa S28 muodostuneiden reaktiotuotteiden **9a-12** rakenteista voidaan päätellä systeemeissä olevan jotain, mikä dissosioi jodimolekyylin väliset sidokset. Tämä nähdään rakenteissa esiintyvän trijodidi-anionin suurena määränä trijodidin muodostuessa kvantitatiivisesti, jos liuoksessa on läsnä sekä molekulaarista jodia että anionista jodidia. Anionit hakeutuvat näissäkin rakenteissa ligandin DABCO-ryhmien keskelle muodostuvaan maljamaiseen kuoppaan sen mukaan, mikä kussakin systeemissä mahtui sinne parhaiten. Kun reaktiossa lähtöaineina oli bromia tai perklooraattia, nämä sijaitsivat lopputuotteessa ligandin DABCO-ryhmien keskellä jodin sijasta. Muihin systeemeissä olleisiin anioneihin verrattuna nämä mahtuivat suhteellisen hyvin ligandin DABCO-ryhmien keskelle. Kloridi-ioni on oletettavasti liian pienikokoinen, nitraatti-ioni koordinoivampi ja geometrisesti epäsuotuisa, sekä triflaatti-ioni myös geometrisesti epäsuotuisa verrattuna pallomaisiin bromidi- jodidi- ja heksafluorofosfaattianioneihin.. Määritettyjen rakenteiden perusteella vaikuttaa siltä, että ligandin DABCO-ryhmien neutraalit typpiatomit sitoutuessaan halogeenisidoksin jodin kanssa muodostavat termodynaamisesti stabiilimman tuotteen verrattuna siihen, jos typpiatomi muodostaisi koordinaatiosidoksen sinkin kanssa.

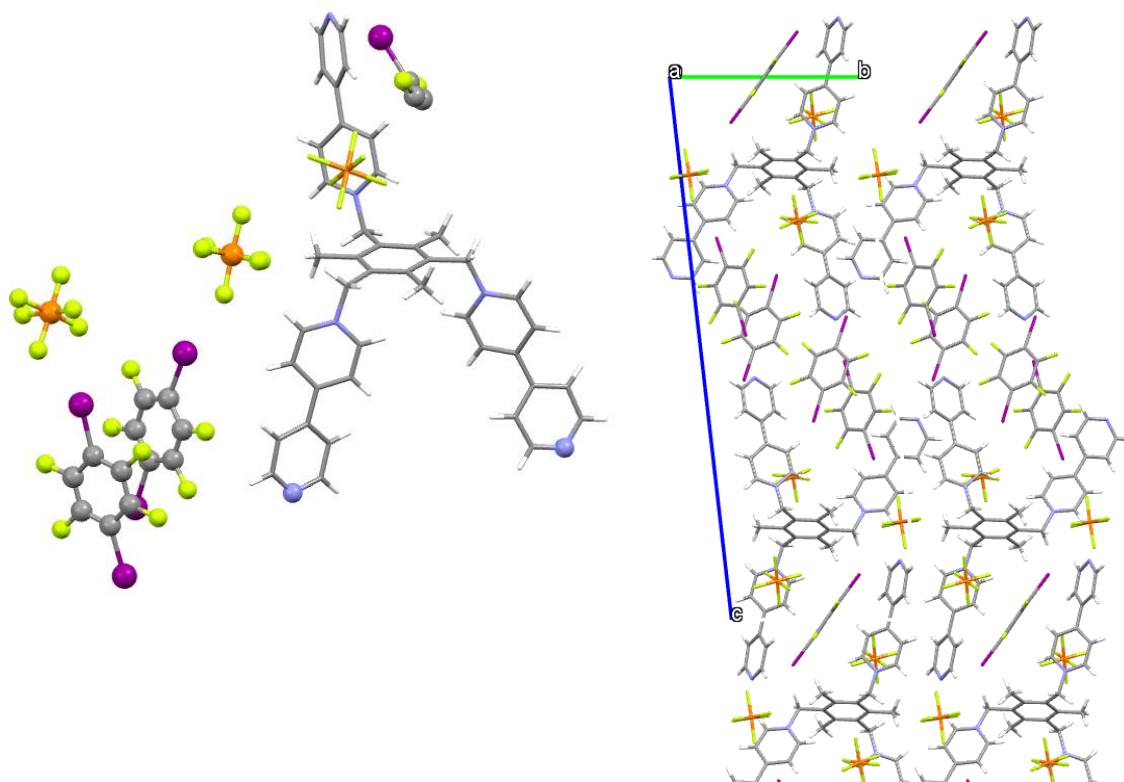
Taulukko 16: Yhdisteiden **11**, **9b** ja **12** kiderakenneparametrit.

	11	9b	12
Empiirinen kaava	C ₃₃ H ₅₉ I ₉ N ₆ O	C ₃₇ H ₆₃ I ₁₃ N ₈	C ₃₃ Cl ₃ N ₆ O ₈ F _{0.25}
Molekyylipaino	1697,96	2269,65	719,50
Lämpötila/K	120,01(10)	120,01(10)	120,01(10)
Kidejärjestelmä	Monokliininen	Monokliininen	Kuutiollinen
Avaruusryhmä	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁3</i>
<i>a</i> /Å	10,2161(3)	13,7776(2)	15,9628(2)
<i>b</i> /Å	38,6786(9)	23,8124(4)	15,9628(2)
<i>c</i> /Å	12,7168(4)	18,1254(4)	15,9628(2)
α /°	90	90	90
β /°	106,371(3)	94,029(2)	90
γ /°	90	90	90
Tilavuus/Å ³	4821,2(2)	5931,84(19)	4067,50(15)
Z	4	4	4

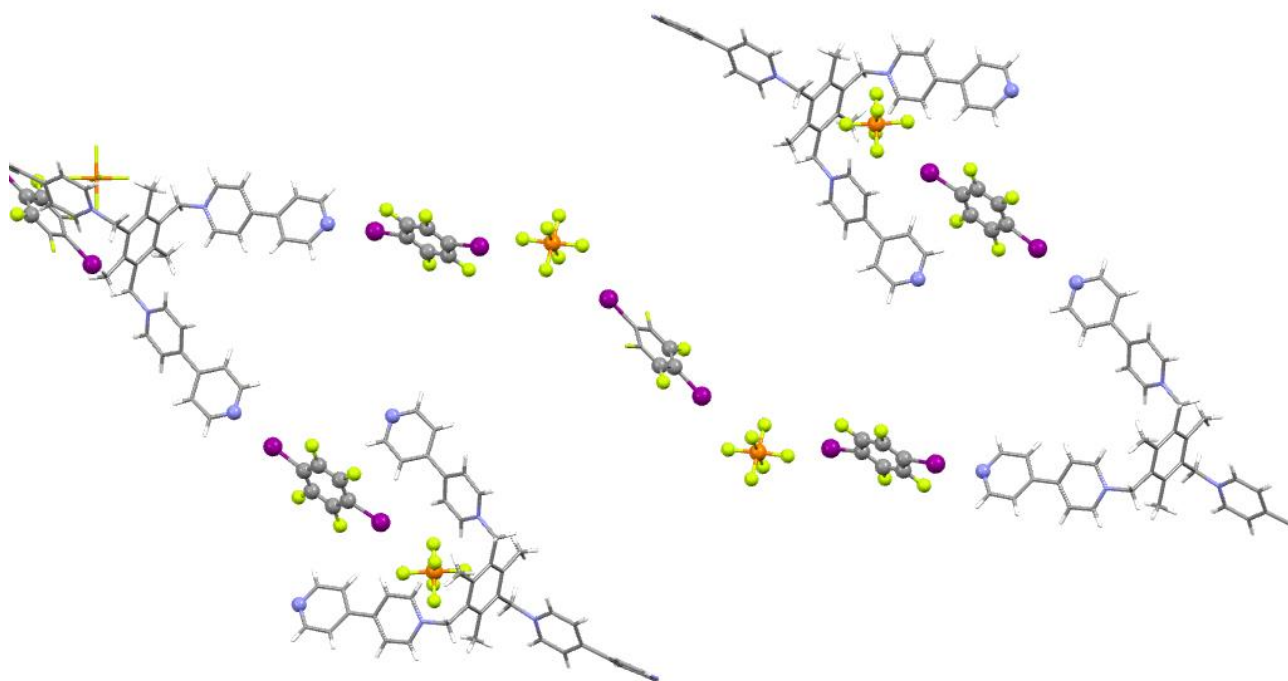
Kompleksointisarjassa S29 muodostuneista tuotteista kahden kiderakenne onnistuttiin määrittämään. Tuote **13** (L1(PF₆)₃ + ZnCl₂ + DITFB) kiteytyi trikliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *P*-1. Kiderakenteen asymmetrinen yksikkö (Kuva 67, taulukko 17) sisältää kationisen ligandimolekyylin *anti*-konformaatioissa, kolme heksafluorofosfaattianionia sekä kaksi kokonaista ja yhden puolikkaan DITFB-molekyylin. Tuotteen **13** pakkautumisessa kidehilassa on havaittavissa omat kanavansa ligandi-, DITFB- ja heksafluorofosfaattimolekyyleille. Rakenteessa havaitaan kahdentyyppisiä ketjuja (Kuva 68), joissa molekyylit sitoutuvat toisiinsa halogeenisidoksin. Pidempi ketju muodostuu kahden ligandin välille siten, että ligandien välissä sijaitsee kolme DITFB-molekyylä ja kaksi heksafluorofosfaattianionia. Ligandin neutraalin typpiätomien ja DITFB:n jodiatomien välillä havaitaan voimakas halogeenisidos ($R_{XB} = 0,79$). Saman DITFB-molekyylin toinen jodiatomi muodostaa halogeenisidoksen puolestaan heksafluorofosfaattianionin kanssa ($R_{XB} = 0,89$). Tämän heksafluorofosfaattianioni toimii halogeenisidosakseptorina myös keskimmaiselle DITFB-molekyylille ($R_{XB} = 0,92$). Ketju on symmetrinen keskimmaisen DITFB-molekyylin suhteen ja samat, edellä mainitut halogeenisidokset havaitaan myös ketjun toisessa päässä. Lyhyemmän halogeenisidosketjun havaitaan alkavan ligandin toisesta, samoin päin pidemmän ketjun

kanssa asettuneesta bipyridyyliryhmästä. Bipyridyyliryhmän typpi-atomin ja DITFB-molekyylin jodiatomin välillä on tässäkin voimakas halogeenisidos ($R_{XB} = 0,79$). Tämän DITFB-molekyylin toinen jodiatomi muodostaa halogeenisidoksen myös heksafluorofosfaattianionin kanssa ($R_{XB} = 0,89$). Ketju päättyy tähän, sillä heksafluorofosfaattianioni sijaitsee seuraavan ligandimolekyylin muodostamassa maljassa.

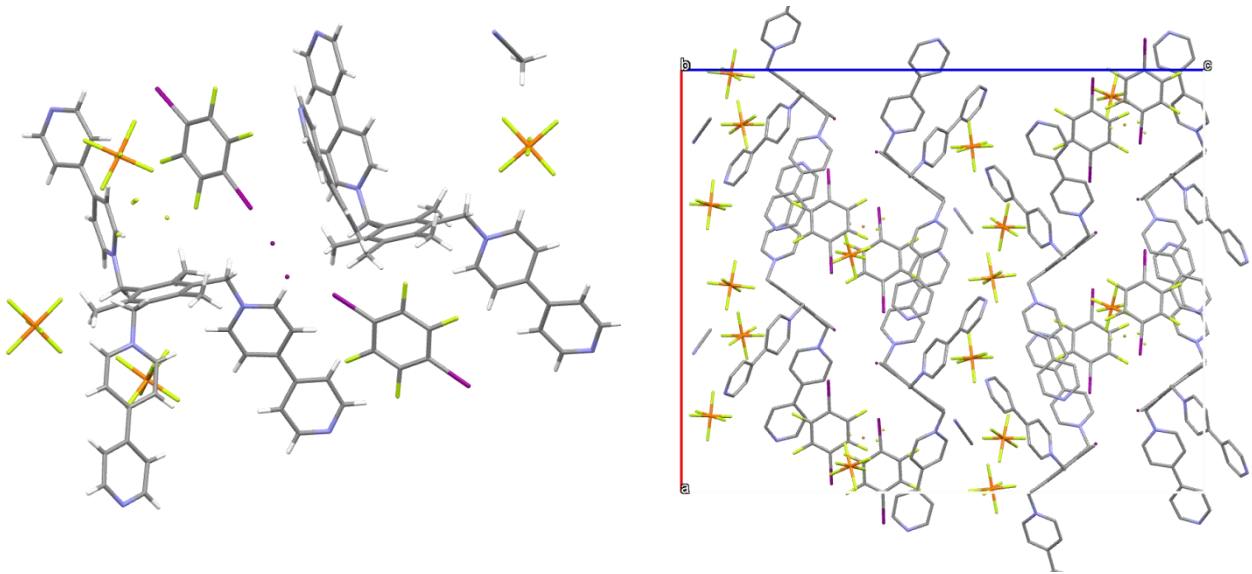
Tuote **14** (S29, $L1(PF_6)_3 + ZnI_2 + DITFB$) kiteytyi ortorombisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $Pna2_1$. Aiemmista häkkimäisistä rakenteista **1** ja **2** poiketen, nyt asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta tripodaaalisesta kationista, neljästä PF_6^- ja kahdesta I^- anionista sekä kahdesta DITFB-molekyylistä. DITFB-molekyylin lisäyksen myötä itsejärjestyminen ei tuottanut aiemmissä $L1(PF_6)_3:n$ ja sinkkijodidin välisissä reaktioissa havaittuja häkkirakenteita. Kiteytyksessä muodostui mittauskelpoisia kiteitä vasta silloin, kun liuottimet olivat lähes haihtuneita. Asymmetrisessä yksikössä havaitaan kaksi *anti*-muotoista ligandia. Varausta tasapainottaa ligandien ympärillä olevat neljä heksafluorofosfaatti-anionia ja ligandien väliin jäävät kaksi jodidi-anionia (Kuva 69, taulukko 17). Kuten tuotteella **13**, myös tuotteen **14** pakkautumisessa kidehilassa havaitaan selvät, toisistaan erottuvat kanavat ligandimolekyyleille, anioneille ja halogeenisidosketjuja muodostaville DITFB-molekyyleille ja jodidianioneille. Ligandiketjut muodostuvat siten, että ligandin ainoan eri suuntaan osoittavan bipyridyyliryhmän ja seuraavan ligandimolekyylin toinen samaan suuntaan osoittava bipyridyyliryhmän välillä havaitaan π - π -vuorovaikutuksia näiden molempien aromaattisten renkaiden välillä (etäisyydet 3,5 Å ja 3,6 Å). Halogeenisidosketju taas koostuu vuorottelevista jodidianioneista ja DITFB-molekyyleistä ($R_{XB} = 0,91$).



Kuva 67: Tuotteen **13** rakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa. Asymmetrisen yksikön osalta halogeenisidoksiin osallistuvat molekyylit on korostettu.

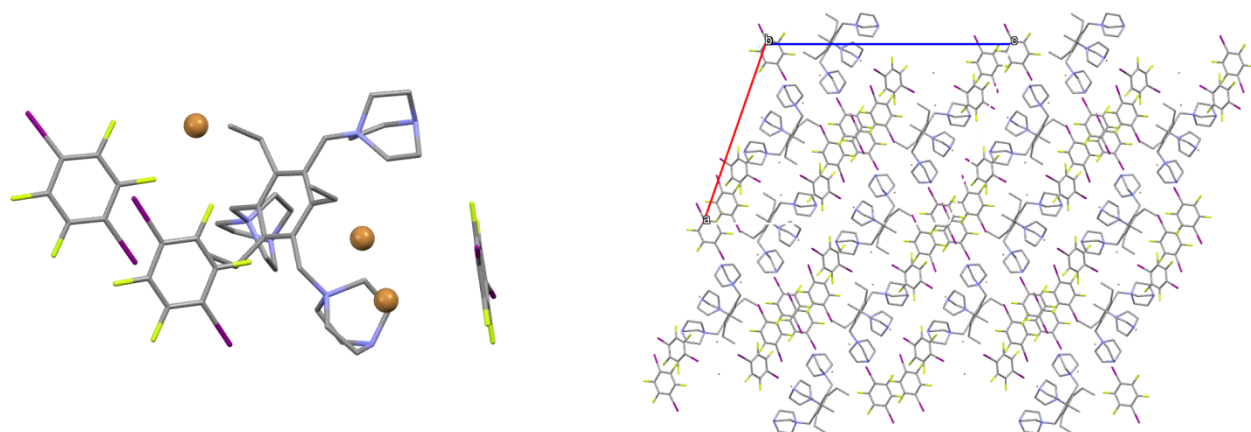


Kuva 68: Tuotteessa **13** havaitut ketjut, joissa molekyylit ovat sitoutuneet toisiinsa halogeenisidoksin.

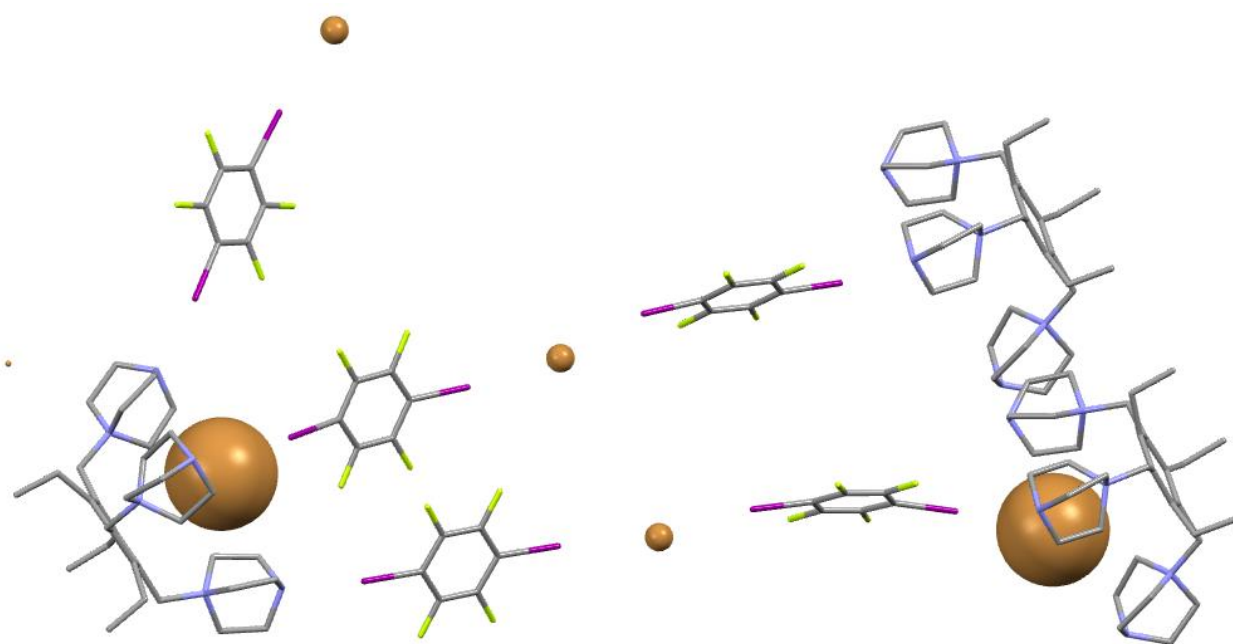


Kuva 69: Tuotteen **14** rakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa.

Ligandin L7Br₃ ja DITFB-molekyylin välisessä kiteytyskokeessa muodostunut tuote **15** kiteytyi monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/n$. Kiderakenteen asymmetrisessä yksikössä havaitaan ligandi *syn*-konformaatioissa, kolme bromidi-onia ja kolme 1,4-dijodotetrafluorobentseenimolekyylä (Kuva 70, taulukko 17). Bromidi-ioneista yksi sijaitsee ligandin DABCO-ryhmien keskellä. Kuten tuotteiden **13** ja **14** rakenteissa, myös tässäkin havaitaan ketjuja, joissa molekyylit ovat sitoutuneet toisiinsa halogeenisidoksin (Kuva 71). Ligandin DABCO-ryhmän typpiatomin ja DITFB-molekyylin välillä havaitaan pidemmän ketjun ensimmäinen halogeenisidos ($R_{XB} = 0,79$). Tämän DITFB-molekyylin toinen jodiatomi muodostaa halogeenisidoksen bromidi-ionin kanssa ($R_{XB} = 0,87$). Tämä bromidi toimii halogeenisidosakseptorina myös seuraavalle DITFB-molekyylin jodiatomille ($R_{XB} = 0,85$). Edelleen tämän DITFB-molekyylin toinen jodiatomi muodostaa halogeenisidoksen ligandin keskellä sijaitsevan bromidi-ionin kanssa ($R_{XB} = 0,86$). Tämän ligandimolekyylin yhdestä DABCO-ryhmän typpiatomista lähtee vastaava halogeenisidosten ketju kohti seuraavaa ligandimolekyylä. Lyhyempi halogeenisidosketju taas alkaa ligandin toisesta DABCO-ryhmästä typen ja DITFB-molekyylin jodiatomin välisellä halogeenisidoksella ($R_{XB} = 0,81$). Tämän DITFB-molekyylin toinen jodiatomi muodostaa halogeenisidoksen bromidi-ionin kanssa ($R_{XB} = 0,87$). Lyhyempi halogeenisitoutuneiden yhdisteiden ketju päättyy tähän.



Kuva 70: Tuotteen **15** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa. Vetyatomit on poistettu kuvista selvyiden vuoksi.



Kuva 71: Halogeenisidoksia muodostavien yhdisteiden ketjuja kahden ligandimolekyylin välillä.

Taulukko 17: Yhdisteiden **13**, **14** ja **15** kiderakenneparametrit.

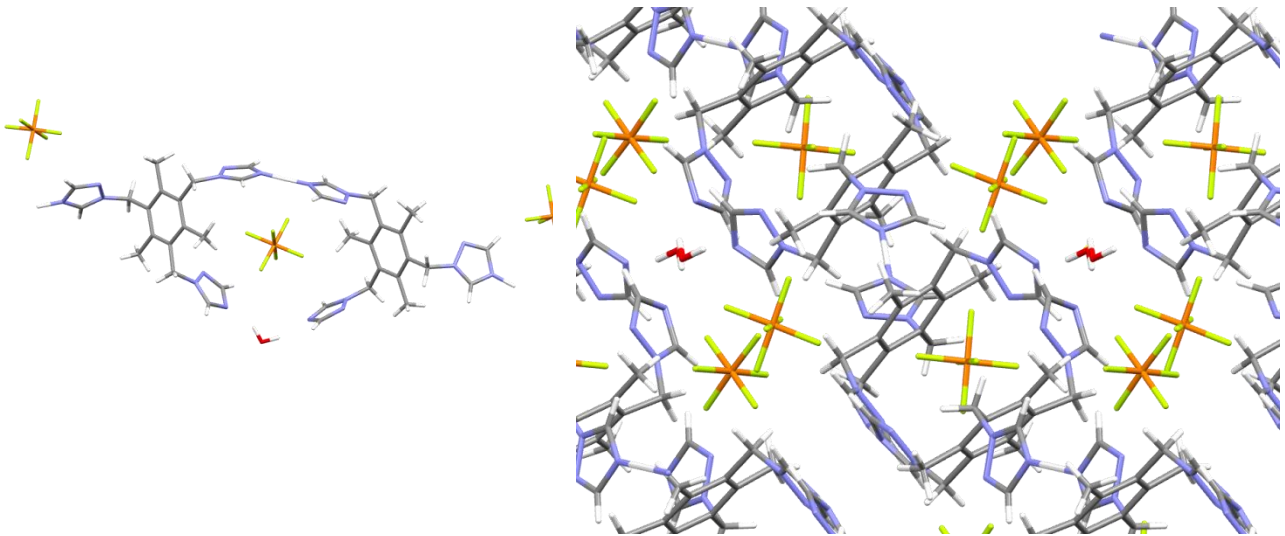
	13	14	15
Empiirinen kaava	$C_{57}H_{39}F_{28}I_5N_6P_3$	$C_{98}H_{81}F_{32}I_6N_{13}P_4$	$C_{51}H_{57}Br_3F_{12}I_6N_6$
Molekyylipaino	2067,35	2934,03	1983,15
Lämpötila/K	120,01(10)	120,01(10)	120,01(10)
Kidejärjestelmä	Trikliininen	Ortorombinen	Monokliininen
Avaruusryhmä	<i>P</i> -1	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	8,2819(2)	27,5341(3)	21,4753(8)
<i>b</i> /Å	11,7373(3)	11,19660(10)	11,0768(3)
<i>c</i> /Å	33,9696(9)	34,0068(4)	27,8045(13)
α /°	83,447(2)	90	90
β /°	88,291(2)	90	109,138(4)
γ /°	88,769(2)	90	90
Tilavuus/Å ³	3278,51(14)	10483,90(19)	6248,5(4)
Z	2	4	4

13.1.5. Kiderakenneanalyysit: jaetun varautuneen protonin rakenteet

Ligandin L5 haloniumhökkikokeiden tuloksena saatiin määritettyä yksi rakenne (**16**) ja vastaavasti ligandin L6 kokeista kaksi rakennetta. Ligandin L6 reaktioastiassa muodostui kahdentyyppisiä kiteitä, laattamaisia (**17**) ja neulasmaisii (**18**). Tavoiteltuja haloniumhökkirakenteita ei onnistuttu syntetisoimaan. Halonium-ionien sijaan ligandit sitoutuivat toisiinsa ns. varautuneen jaetun protonin välityksellä.

Tuote **16** kiteytyi trikliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *P*-1. Kiderakenteen asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta *anti*-konformaation omaavasta ligandista, kolmesta heksafluorofosfaattianionista sekä vesimolekyulistä (Kuva 72, taulukko 18). Ligandit ovat vastakkain siten, että kaksi samansuuntaista triatsoliryhmää ovat kohdakkain. Nämä triatsoliryhmät vaikuttaisivat sitoutuvan toisiinsa ns. jaetun varauksellisen protonin ja vesimolekyylin muodostamien vetysidoksien välityksellä. Heksafluorofosfaattianioneista yksi sijaitsee ligandien välissä ja kaksi ligandien ulkopuolella. Muista eri suuntaan osoittavat tritsoliryhmät vaikuttavat sitoutuvat myös jaetun varauksellisen protonin välityksellä seuraavaan yllä esiteltyyn yksikköön.

Pakkautumisessa havaitaan ligandien muodostamat ketjut, joita ympäröi heksafluorofosfaatin täyttämät kanavat.

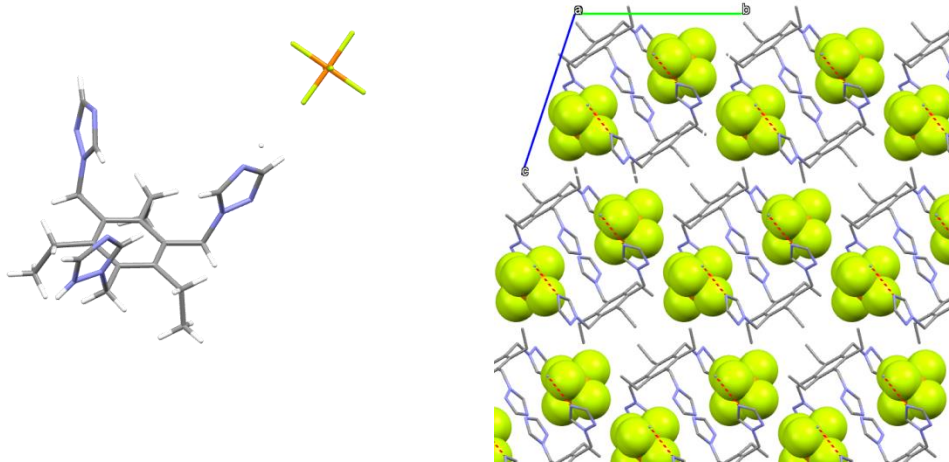


Kuva 72: Tuotteen **16** rakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa.

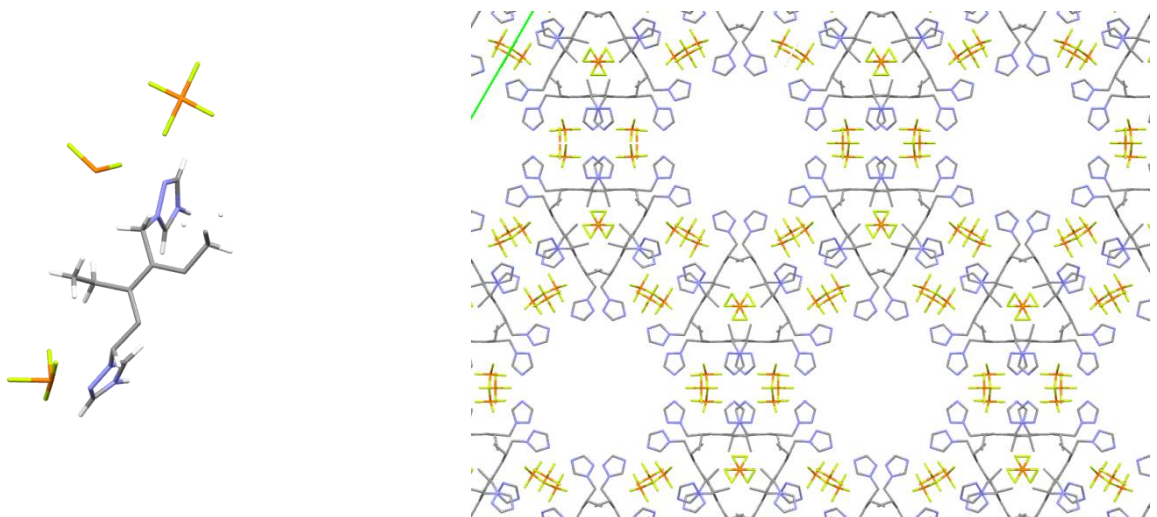
Myös tuote **17** kiteytyi trikliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *P-1*. Kiderakenteen asymmetrinen yksikkö sisältää ligandin *syn*-konformaatioissa ja yhden heksafluorofosfaattianionin (Kuva 73, taulukko 18). Kaksi ligandimolekyyliä on vetysitoutuneena toisiinsa kahdesta triatsoliryhmästä jaettujen varautuneiden protonien välityksellä. Tällaiset kahden ligandin yksiköt pakkautuvat toisiinsa nähden siten, että vetysitoutumiseen osallistumattomat triatsoliryhmät sijaitsevat seuraavan ligandiparin trietylibentseeniytimen läheisyydessä. Heksafluorofosfaattianionit täyttävät jäljelle jäävän tilan.

Tuotteista **16** ja **17** poiketen tuote **18** kiteytyi heksagonaalisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *P6₃/mcm*. Kiderakenteen asymmetrisessä yksikössä havaitaan puolikas *syn*-konformaation omaava ligandi ja kolme heksafluorofosfaattianionin osaa (Kuva 74, taulukko 18). Heksagonisen symmetrian myötä asymmetrinen yksikkö muodostaa häkkimäisen rakenteen $L_2H_3(PF_6)_3$, joka on esitetty kuvassa 75. Kaksi ligandia on sitoutunut toisiinsa vetysidoksin triatsoliryhmien typpiatomien kesken jaettujen

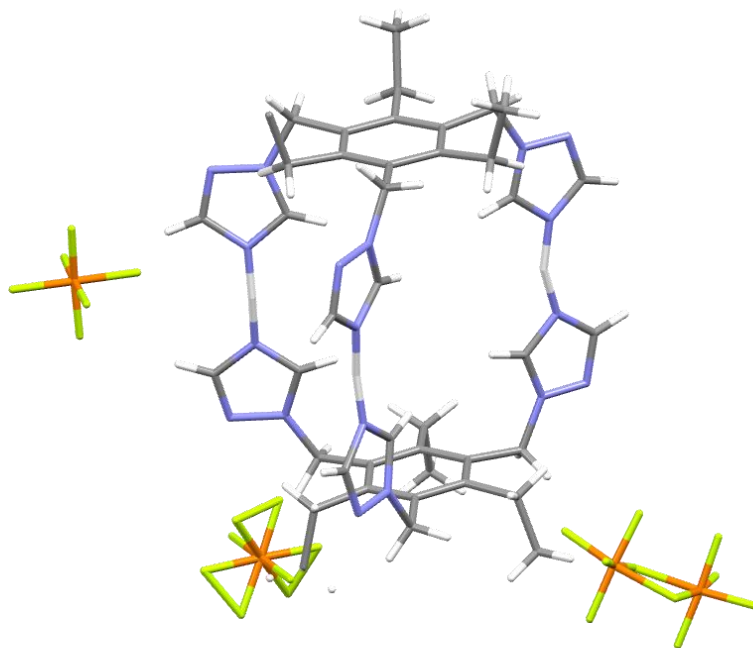
varauksellisten protonien kautta. Varausta tasapainottamassa on kolme heksafluorofosfaattianionia, joista yksi on epäjärjestynyt ja se voidaan havaita rakenteessa kahdella mahdollisella paikalla. Pakkautumisessa havaitaan suuri, läpimitaltaan noin 16 Å tyhjä tila. Tämä tila ei todellisuudessa ole tyhjä, vaan täynnä epäjärjestyneitä liuotinmolekyylejä, joiden tarkka sijainti ei ole määritettävissä mittausdatasta.



Kuva 73: Tuotteen **17** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa.



Kuva 74: Tuotteen **18** kiderakenteen asymmetrinen yksikkö ja osakuva pakkautumisesta kidehilassa.



Kuva 75: Ligandin L6 haloniumhökkikokeessa muodostuneen häkkimäisen tuotteen **18** rakenne.

Taulukko 18: Yhdisteiden **16**, **17** ja **18** kiderakenneparametrit.

	16	17	18
Empiirinen kaava	$C_{36}H_{46}F_{18}N_{18}OP_3$	$C_{21}H_{29}F_6N_9P$	$C_{14}H_{19}F_7N_6P_{1.17}$
Molekyylipaino	1181,82	552,50	440,48
Lämpötila/K	120,01(10)	120,01(10)	120,01(10)
Kidejärjestelmä	Trikliininen	Trikliininen	Heksagonaalinen
Avaruusryhmä	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P6₃/mcm</i>
a/Å	13,1590(12)	9,0310(11)	27,831(2)
b/Å	13,8326(14)	12,1242(13)	27,831(2)
c/Å	14,3685(14)	12,4150(13)	18,7269(7)
α /°	94,636(8)	105,821(9)	90
β /°	104,713(8)	102,763(10)	90
γ /°	107,668(9)	97,739(9)	120
Tilavuus/Å ³	2374,7(4)	1247,7(3)	12562(2)
Z	2	2	18

Hyvin reaktiivinen jodonium-ioni ei siis osallistunut ligandeille L5 ja L6 suoritetuissa haloniumhökkikokeissa itsejärjestymisprosessissa muodostuneeseen lopulliseen

rakenteeseen. Jodonium-ionin sijasta ligandit linkittyvät toisiinsa triatsoliryhmien keskenään jakamien varautuneiden protonien tai vesimolekyylin muodostamien vetysidoksien kautta. Jaetun protonin rakenteita tunnetaan N-heterosyklisillä yhdisteillä, kuten imidatsoleilla, pyratsoleilla ja myös tässä ligandissa käytetyllä triatsolilla. Näitä yhdisteitä on tutkittu esimerkiksi protoninsiirrossa ja protonin johtokykyä vaativissa materiaaleissa. Näihin materiaaleihin liittyvissä tutkimuksissa on havaittu joidenkin jaetun protonin rakenteiden olevan suhteellisen stabiileja.^{116–119} Määritetyissä rakenteissa havaitut jaetut protonit voivat olla peräisin esimerkiksi reaktio-olosuhteiden happamuudesta, mitä ei tässä työssä huomioitu, tai kiteytyksissä antiluuottimena käytetystä vedestä. Nämä voivat olla mahdollisia syitä sille, miksi jodonium-ionien välityksellä halogeenisitoutuneita häkkirakenteita ei näissä kokeissa muodostunut näissä olosuhteissa.

13.2. Termoanalyysi

Työssä valmistettujen ligandien L1–L7 termoanalyttisiä ominaisuuksia tutkittiin termogravimetrialla ja differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrialla. Mittaukset suoritettiin sekä ilma- että tyypiatmosfäärissä. Kullekin yhdisteelle määritettiin primäärihajoamisen onset-lämpötila, eli se lämpötila, missä merkittävä massan muutos indikoi tutkittavan ligandin termistä hajoamista, eikä esimerkiksi kideveden, liuotinjäämien tai pintakosteuden poistumisesta (Taulukko 19).

Taulukko 19a: Ligandeille L1–L7 määritetyt termisen hajoamisen onset-lämpötilat eri mittausatmosfääreissä.

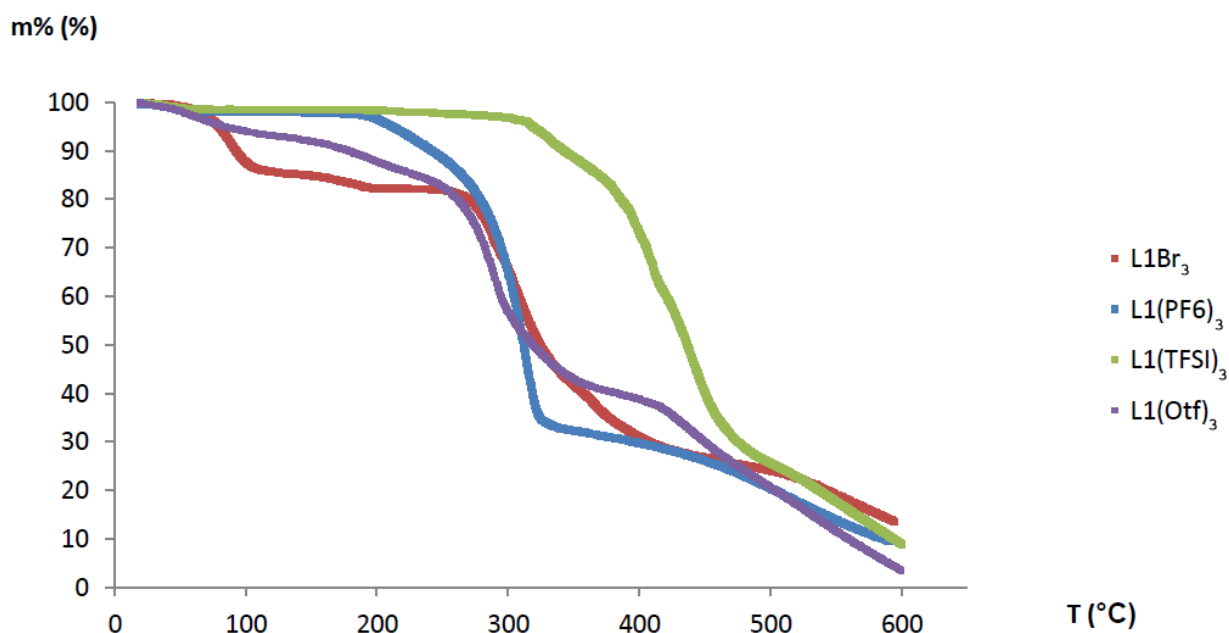
Yhdiste	Ilma-atmosfääri	Tyypiatmosfääri
L1Br ₃	233,0	228,6
L1(TFSI) ₃	309,9	317,3
L1(PF ₆) ₃	200,2	198,4
L1(Otf) ₃	251,0	245,9
L2	269,0	261,9

Taulukko 19b: Jatkoa taulukolle 19a.

Yhdiste	Ilma-atmosfääri	Typpi-atmosfääri
L4Br ₃	269,9	267,4
L4(PF ₆) ₃	253,0	271,4
L4(Otf) ₃	229,3	225,0
L5	309,5	313,8
L6	303,5	307,4
L7Br ₃	262,1	263,2
L7(PF ₆) ₃	269,2	266,5
L7(Otf) ₃	244,4	241,5

Ligandeille suoritetun termoanalyysin perusteella voidaan havaita, että primäärihajoamisen onsets-lämpötiloilla ei ole merkittävää eroa ilma- ja typpi-atmosfäärissä suoritettujen mittausten välillä. DSC-mittauksista havaitaan kuitenkin eroja hajoamisen mekanismeissa. Ligandeilla L1, L4 ja L7 primäärihajoamiset ovat pääsääntöisesti eksotermisiä ilma-atmosfäärissä ja endotermisiä typpi-atmosfäärissä. Tämä selittyy sillä, että ilma-atmosfäärissä oleva happi osallistuu hajoamiseen palamisreaktion kautta, kun taas typpi-atmosfäärissä terminen hajoaminen tapahtuu todennäköisimmin erilaisten pyrolyysireaktioiden kautta. Ainoa mittauksissa havaittu merkitsevä ero on ligandin L4(PF₆)₃ hajoamisten onsets-lämpötiloilla (18,4 °C). Tämä ero on kuitenkin selitettävissä keskenään eri tavalla määritetyillä onsets-lämpötiloilla: ilma-atmosfäärissä suoritettussa mittauksessa havaitaan selvemmin primäärihajoamisen alkavan kahdella eri vaiheella ja hajoamisen pysähtyvän näiden välissä, mistä syystä massan muutosväli, jolla hajoamisen onsets-lämpötila määritettiin, on kapeampi. Suurimmat erot termogravimetrian mittaustuloksissa havaitaan, kun vertaillaan samoja kationisia ligandeja eri anioneilla. Ligandin vasta-anionilla havaitaan huomattava merkitys suolan termiseen stabiilisuuteen.

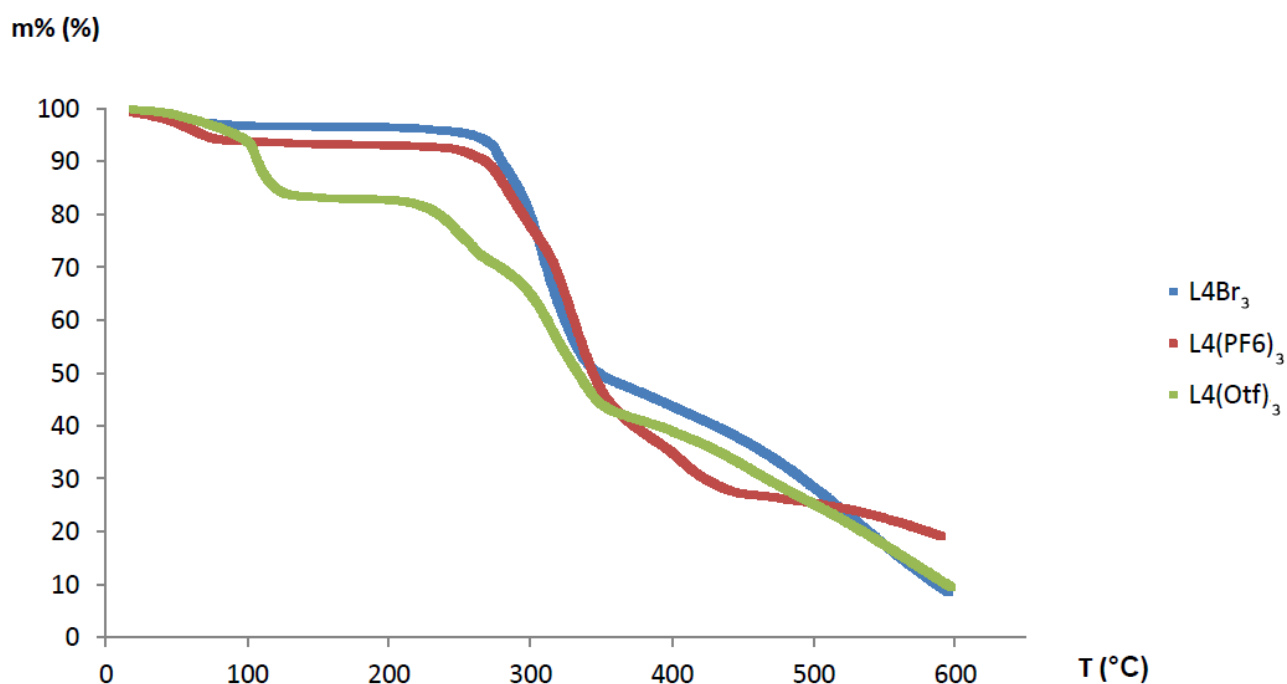
Ligandilla L1 vasta-anioneina käytettiin yhteensä neljää eri anionia. Näiden termogravimetrian mittauksien tulokset on esitetty kuvaajassa kuvassa 76. Kun liuottimien ja kideveden poistuminen on otettu huomioon, voidaan yhdisteet esittää stabiilisuusjärjestyksessä $L1(PF_6)_3 < L1(Otf)_3 < L1Br_3 < L1(TFSI)_3$. Sarjassa merkittävin havainto on bromidi-ionisen ligandin terminen stabiilisuus verrattuna muihin vasta-anioneihin. Tuloksien perusteella vaikuttaisi siltä, että kuten ligandien L4 ja L7 yksikiderakenteissa todettiin bromidi-ionin hakeutuvan ligandin DABCO-ryhmien keskelle, myös ligandilla L1 bromidi-ioni voisi hakeutua bipyridiyliryhmien keskelle ja tästä johtuen stabiloi bromidisuolaa, joka on kvaternääristen ammoniumsuolojen anionisarjoissa tyypillisesti termisesti heikoimmasta päästä oleva yhdiste.¹²⁰



Kuva 76: Ligandin L1 termogravimetriset mittaukset ilma-atmosfäärissä eri anioneilla esitettynä samassa kuvaajassa.

Ligandilla L4 vasta-anioneina käytettiin yhteensä kolmea eri anionia. Näiden termogravimetrian mittauksien tulokset on esitetty kuvaajassa kuvassa 77. Kun liuottimien ja kideveden poistuminen on otettu huomioon, voidaan yhdisteet esittää stabiilisuusjärjestyksessä $L4(Otf)_3 < L4(PF_6)_3 < L4Br_3$. Yksikiderakenteissa havaittu

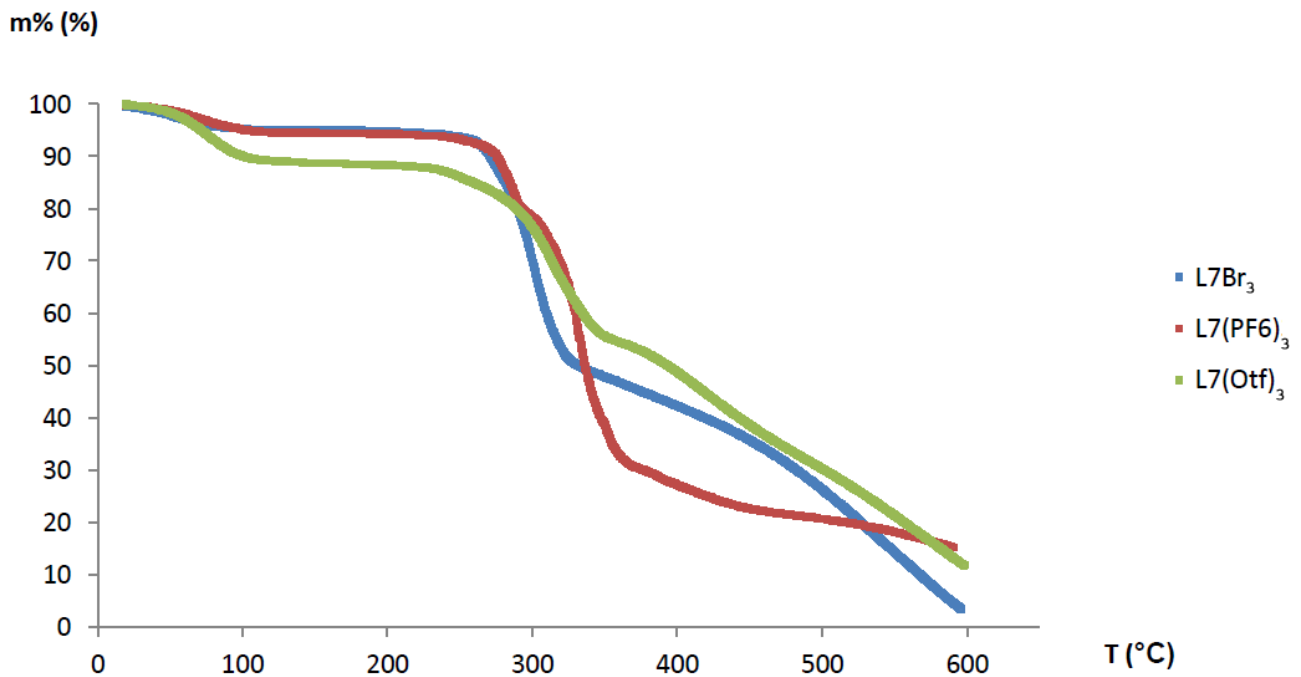
bromidin ja heksafluorofosfaatin asettuminen ligandin DABCO-ryhmien keskelle voisi aiheuttaa näille $L4(Otf)_3$:a paremman termisen stabiilisuuden.



Kuva 77: Ligandin L4 termogravimetriset mittaukset ilma-atmosfäärissä eri anioneilla esitettynä samassa kuvaajassa.

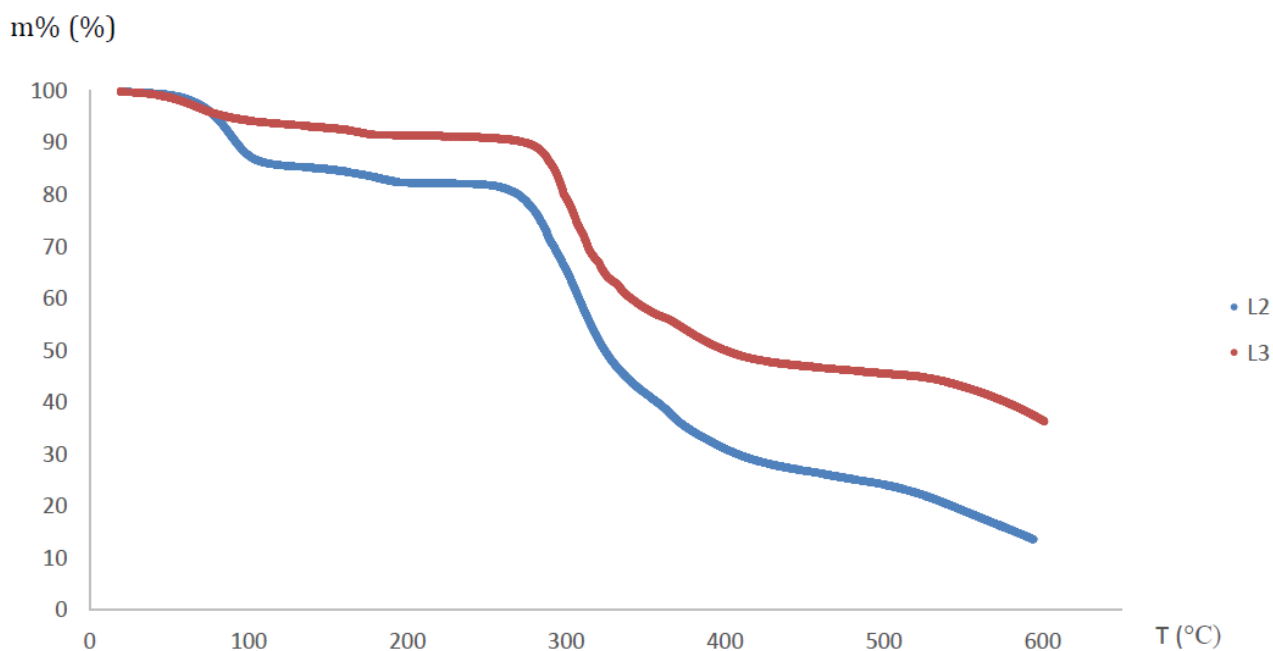
Myös ligandilla L7 vasta-anioneina käytettiin yhteensä kolmea eri anionia. Näiden termogravimetrian mittausten tulokset on esitetty kuvaajassa kuvassa 78. Kun liuottimien ja kideveden poistuminen on otettu huomioon, voidaan yhdisteet esittää stabiilisuusjärjestyksessä $L7(Otf)_3 < L7Br_3 < L7(PF_6)_3$.

Verrattaessa termogravimetristä käyttäytymistä ligandeilla L4 ja L7 eri anioneilla havaitaan, että L7 hajoaa lähes samoissa lämpötiloissa eri anioneilla, toisin kuin L4. Primäärihajoamisen onset-lämpötilat olivat korkeammat heksafluorofosfaatti- ja triflaattianionisilla L7-yhdisteillä verrattuna vastaaviin L4-yhdisteisiin. Työssä määritetyissä yksikiderakenteissa ligandin L7 DABCO-ryhmien keskellä havaittiin bromidia ja heksafluorofosfaattia, sekä viitteitä triflaattianionin läsnäolosta. Näin ollen termogravimetrialla saadut tulokset yhdisteiden stabiilisuudesta ovat hyvin sopuissa määritettyjen itsejärjestymisellä muodostuneiden tuotteiden kiderakenteiden kanssa.



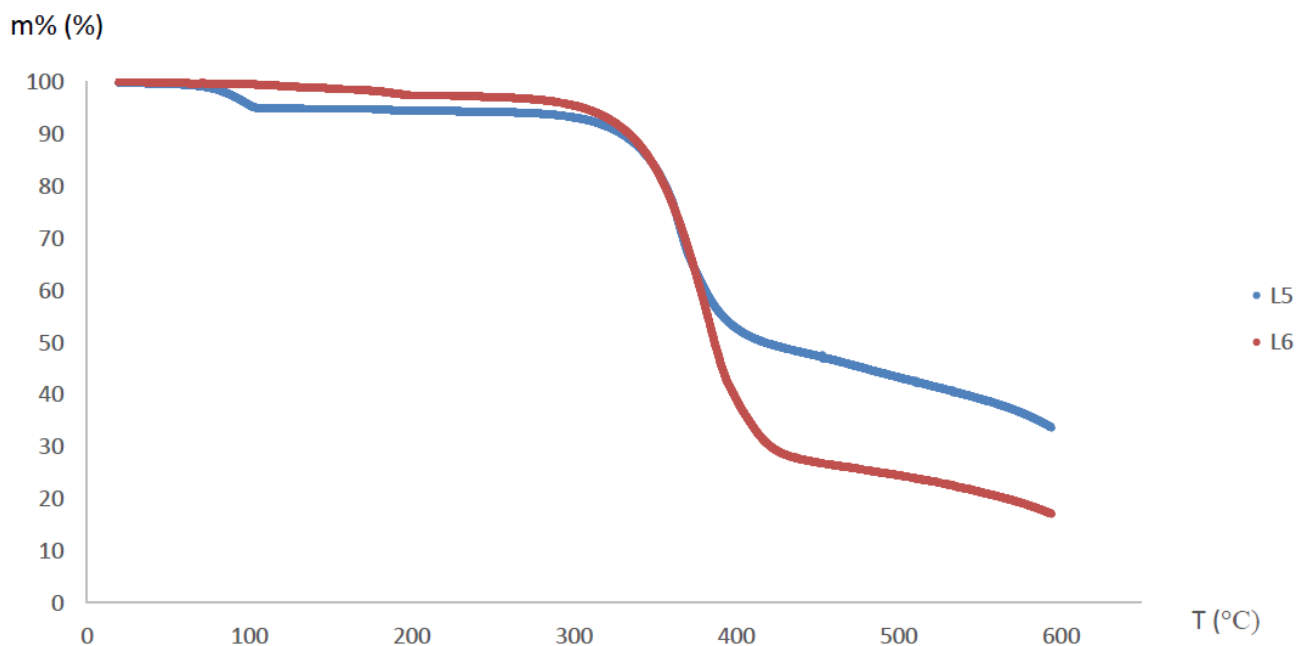
Kuva 78: Ligandin L7 termogravimetriset mittaukset ilma-atmosfäärissä eri anioneilla esitettynä samassa kuvaajassa.

Toisistaan vain karboksylaattiryhmän aseman perusteella eroavien ligandien L2 ja L3 termogravimetrinen käyttäytymien käsitellään samassa kappaleessa näiden rakenteiden samankaltaisuuden vuoksi. Ligandia L2 sisältäviä rakenteita onnistuttiin karakterisoimaan yksikideröntgendiffraktometrialla kaksi kappaletta, mutta ligandia L3 sisältäviä rakenteita ei yhtäkään. Ligandille L2 määritettyjen rakenteiden perusteella sen tiedetään sisältävän viisi kappaletta kidevettä. Ennen primäärihajoamisen alkamista voidaankin havaita neljän kideveden poistuminen massan muutoksien perusteella. Pienempi massan muutos ligandilla L3 viittaa siihen, että sen rakenteesta on lohjennut vähemmän kidevettä. Ligandilla L3 havaittu massan muutos ennen primäärihajoamista sopisi parhaiten siihen, että rakenne sisältäisi neljä kidevettä, joista kaksi lohkeaa ennen primäärihajoamista. Yhdisteiden hajoamisprofiilit ovat muutoin pääpiirteissään hyvin samankaltaisia toistensa kanssa ja näiden primäärihajoamisen onsets-lämpötilat ovat lähes samat (Kuva 79).



Kuva 79: Ligandien L2 ja L3 termogravimetriset mittaukset ilma-atmosfäärissä esitettyinä samassa kuvaajassa.

Myös ligandit L5 ja L6 käsitellään samassa kappaleessa näiden rakenteiden samankaltaisuuden vuoksi. Nämä ligandit eroavat toisistaan vain bentsyyllisen ytimen substituution osalta (L5: trimetyyli, L6: trietyyli). Liuottimien haihtumisen jälkeen molempien ligandien hajoaminen noudattaa samankaltaista profiilia toistensa kanssa ja näiden primäärihajoamisen onset-lämpötilat ovat lähes samat. Huomattavin ero näiden termogravimetrisessä käyttäytymisessä on primäärihajoamisen suuruus ja hajoamismekanismit. Ligandi L5 menettää primäärihajoamisessaan massastaan noin 50 % ja ligandi L6 noin 70 %. Primäärihajoamisen suuruus ligandilla L5 voidaan selittää kahden triatsoliryhmän lohkeamisella ligandista. Sen sijaan ligandin L6 hajoaminen tapahtuu nopeammin, eikä edes pelkästään kaikkien kolmen triatsoliryhmän lohkeaminen riitä selittämään havaittuja massan muutoksia (Kuva 80).



Kuva 80: Ligandien L5 ja L6 termogravimetriset mittaukset ilma-atmosfäärissä esitettynä samassa kuvaajassa.

14. Johtopäätökset

Tässä työssä suoritettujen ligandin $L1(PF_6)_3$ kompleksointireaktioiden sinkkijodidin kanssa muodostivat toistensa kanssa samankaltaiset häkkirakenteet ligandin ja metallin välisillä suhteilla 3:4 ja 3:5, kahdella eri antiliumittimella, kloroformilla ja etyyliasetaatilla, tai kun systeemissä oli mukana pieni määrä jodimolekyylejä. Tilanne muuttui, kun halogeenisidosdonoriksi vaihdettiin 1,4-dijodotetrafluorobentseeni, jolloin ligandit muodostivat toistensa kanssa ketjuja, joiden välissä oli heksafluorofosfaatista muodostuneita kanavia sekä 1,4-dijodotetrafluorobentseenin ja jodidin muodostamia halogeenisidosvälitteisiä ketjuja. Tämä rakenne mitattiin kiteestä, joka muodostui liuottimien haihduttua kokonaan ja tämä varmasti omalta osaltaan vaikutti rakenteen muodostumiseen. Kiteitä ei kuitenkaan muodostunut liuostilassa toisin kuin muissa yllä mainituissa kompleksointikokeissa. Voidaan siis olettaa, että 1,4-dijodotetrafluorobentseeni häiritsee itsejärjestymisprosessia siten, että häkkirakenteita ei muodostunut. Ligandeille L4 ja L7 määritettiin lukuisia yksikiderakenteita sekä ilman lisättyä jodia että lisätyn jodin kanssa. Määritettyjen rakenteiden perusteella voidaan

todeta, että silloin, kun jodimolekyyliä oli mukana kompleksoinnissa, ligandin DABCO-ryhmien ja jodimolekyylin välille muodostui pääsääntöisesti voimakkaita halogeenisidoksia. Sen sijaan koordinaatiosidokset ligandin ja sinkin välille muodostuivat vain silloin, kun jodimolekyyliä ei ollut lisätty kompleksointiin.

Tripodaalisten kationien kyky sitoa anioneja ligandin keskellä olevaan positiivisesti varautuneeseen maljamaiseen tilaan havaitaan kaikissa määritetyissä rakenteissa, joissa ligandin konformaatio oli *syn*-muodossa. Kunkin anionin hakeutuvuutta ligandin keskelle voitiin myös vertailla määritettyjen rakenteiden perusteella. Erityisesti bromidi-ionin suuri hakeutuvuus ligandien L4 ja L7 keskelle on merkittävää. Kaikissa määritetyissä rakenteissa, joiden synteessissä oli mukana bromidi-anionia, sen havaittiin sijaitsevan ligandin keskellä olevassa kationisessa kuopassa. Tämä saa tukea myös ligandeille suoritettussa termoanalyysissä, joissa ligandien bromisuolat ovat suhteellisen stabiileja verrattuna muilla anioneilla muodostettuihin suoloihin.

Ligandeilla L5 ja L6 suoritettut kokeet, missä häkkirakenne pyrittiin saamaan positiivisesti varautuneiden jodiatomien, jodonium-ionien muodostamien halogeenisidoksien välityksellä, ei tuottanut haluttuja rakenteita työssä käytetyissä olosuhteissa. Sen sijaan muodostui rakenteita, missä ligandien triatsoliryhmät linkittyivät toisiinsa jaettujen protonien tai vesimolekyylien välityksellä. Ligandilla L6 määritettiin häkkirakenne, missä kaksi ligandia olivat vastakkain ja yhteydessä toisiinsa kaikista kolmesta triatsoliryhmistä jaetun protonin välityksellä. N-heterosyklisillä yhdisteillä, joita näiden ligandien triatsoliryhmät myös ovat, tunnetaan suhteellisen stabiileja jaetun protonin rakenteita ja työssä käytetyissä kiteytysolosuhteissa protoneita oli saatavilla itsejärjestymisprosessissa.^{116–119} Onkin hyvin mahdollista, että myös nämä jaetun protonin rakenteet ovat stabiileja suhteessa reaktiiviseksi tunnettuun jodonium-ionin muodostamiin rakenteisiin, eikä niitä tästä syystä havaittu määritetyissä kiderakenteissa.

15. Läheteet

1. Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S. ja Stang, P. J., Supramolecular coordination: Self-assembly of finite two- and three-dimensional ensembles, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 6810–6918.
2. Cook, T. R.; Zheng, Y. R. ja Stang, P. J., Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 734–777.
3. Cook, T. R. ja Stang, P. J., Recent Developments in the Preparation and Chemistry of Metallacycles and Metallacages via Coordination, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7001–7045.
4. Hastings, C. J.; Pluth, M. D.; Bergman, R. G. ja Raymond, K. N., Enzymelike catalysis of the nazarov cyclization by supramolecular encapsulation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6938–6940.
5. Fiedler, D.; Bergman, R. G. ja Raymond, K. N., Supramolecular Catalysis of a Unimolecular Transformation: Aza-Cope Rearrangement within a Self-Assembled Host, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6748–6751.
6. Yamashita, K.; Kawano, M. ja Fujita, M., Ru(ii)-cornered coordination cage that senses guest inclusion by color change, *Chem. Commun.*, **2007**, 4102–4103.
7. Yoshizawa, M.; Takeyama, Y.; Kusukawa, T. ja Fujita, M., Cavity-Directed, Highly Stereoselective [2+2] Photodimerization of Olefins within Self-Assembled Coordination Cages, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1347–1349.
8. Wilcken, R.; Zimmermann, M. O.; Lange, A.; Joerger, A. C. ja Boeckler, F. M., Principles and Applications of Halogen Bonding in Medicinal Chemistry and Chemical Biology, *J. Med. Chem.*, **2013**, *56*, 1363–1388.
9. Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G. ja Terraneo, G., The Halogen Bond, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 2478–2601.
10. Muller, P., Glossary of terms used in physical organic chemistry: (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1091.

11. Muller, P., Glossary of terms used in physical organic chemistry: (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1092.
12. Chen, S.; Li, K.; Zhao, F.; Zhang, L.; Pan, M.; Fan, Y.-Z.; Guo, J.; Shi, J. ja Su, C.-Y., A metal-organic cage incorporating multiple light harvesting and catalytic centres for photochemical hydrogen production, *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 13169.
13. Borman, S., The biggest self-assembled supramolecular cage ever, <https://cen.acs.org/articles/94/web/2016/12/biggest-self-assembled-supramolecular-cage.html> (26.3.2020).
14. Niu, Z.; Fang, S.; Liu, X.; Ma, J.-G.; Ma, S. ja Cheng, P., Coordination-Driven Polymerization of Supramolecular Nanocages, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 14873–14876.
15. Lim, S. H.; Su, Y. ja Cohen, S. M., Supramolecular Tetrahedra of Phosphines and Coinage Metals, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5106–5109.
16. Han, M.; Engelhard, D. M. ja Clever, G. H., Self-assembled coordination cages based on banana-shaped ligands, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 1848–1860.
17. Blanksby, S. J. ja Ellison, G. B., Bond Dissociation Energies of Organic Molecules, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, 255–263.
18. Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B. ja Nesbitt, D. J., Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 1619–1636.
19. Fujita, M.; Yazaki, J. ja Ogura, K., Preparation of a Macrocyclic Polynuclear Complex, [(en)Pd(4,4'-bpy)]₄(NO₃)₈, 1 Which Recognizes an Organic Molecule in Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5645–5647.
20. Leininger, S.; Olenyuk, B. ja Stang, P. J., Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 853–908.
21. Fujita, M.; Nagao, S. ja Ogura, K., Guest-Induced Organization of a Three-Dimensional Palladium(II) Cagelike Complex. A Prototype for "Induced-Fit" Molecular Recognition, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1649–1650.

22. Sun, Q. F.; Iwasa, J.; Ogawa, D.; Ishido, Y.; Sato, S.; Ozeki, T.; Sei, Y.; Yamaguchi, K. ja Fujita, M., Self-assembled $M_{24}L_{48}$ polyhedra and their sharp structural switch upon subtle ligand variation, *Science*, **2010**, *328*, 1144–1147.
23. Alfeld, P., The Platonic Solids,
<http://www.math.utah.edu/~alfeld/math/polyhedra/polyhedra.html> (7.6.2020).
24. Fujita, D.; Ueda, Y.; Sato, S.; Yokoyama, H.; Mizuno, N.; Kumasaka, T. ja Fujita, M., Self-Assembly of $M_{30}L_{60}$ Icosidodecahedron, *Chem*, **2016**, *1*, 91–101.
25. Fujita, D.; Ueda, Y.; Sato, S.; Mizuno, N.; Kumasaka, T. ja Fujita, M., Self-assembly of tetravalent Goldberg polyhedra from 144 small components, *Nature*, **2016**, *540*, 563–566.
26. Caulder, D. L. ja Raymond, K. N., Supermolecules by design, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 975–982.
27. L. Caulder, D. ja N. Raymond, K., The rational design of high symmetry coordination clusters, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1185–1200.
28. Yeh, R. M.; Xu, J.; Seeber, G. ja Raymond, K. N., Large M_4L_4 ($M = Al(III), Ga(III), In(III), Ti(IV)$) Tetrahedral Coordination Cages: an Extension of Symmetry-Based Design, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6228–6239.
29. Caulder, D. L. ja Raymond, K. N., Supermolecules by design, *Acc. Chem. Res.*, **1999**.
30. Caulder, D. L.; Powers, R. E.; Parac, T. N. ja Raymond, K. N., The Self-Assembly of a Predesigned Tetrahedral M_4L_6 Supramolecular Cluster, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1840–1843.
31. Brückner, C.; Powers, R. E. ja Raymond, K. N., Symmetry-Driven Rational Design of a Tetrahedral Supramolecular Ti_4L_4 Cluster, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1837–1839.
32. Fujita, M.; Oguro, D.; Miyazawa, M.; Oka, H.; Yamaguchi, K. ja Ogura, K., Self-assembly of ten molecules into nanometre-sized organic host frameworks, *Nature*, **1995**, *378*, 469–471.

33. Fujita, M.; Tominaga, M.; Hori, A. ja Therrien, B., Coordination Assemblies from a Pd(II)-Cornered Square Complex, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 369–378.
34. Gianneschi, N. C.; Masar, M. S. ja Mirkin, C. A., Development of a coordination chemistry-based approach for functional supramolecular structures, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 825–837.
35. Metre, R. K.; Mohapatra, C.; Sahoo, D. ja Chandrasekhar, V., Assembly of hexa- and trinuclear monoorganostannoxanes: hemi-labile nature of intramolecular N→Sn coordination in RSnCl₃ (R = 2-phenylazophenyl), *Dalt. Trans.*, **2014**, *43*, 3364–3371.
36. Chandrasekhar, V.; Gopal, K. ja Thilagar, P., Nanodimensional Organostannoxane Molecular Assemblies, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 420–434.
37. Albert Cotton, F.; Lin, C. ja A. Murillo, C., Coupling Mo²⁺ units via dicarboxylate bridges, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, **1998**, 3151–3154.
38. Cotton, F. A.; Lin, C. ja Murillo, C. A., The use of dimetal building blocks in convergent syntheses of large arrays, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2002**, *99*, 4810–4813.
39. Cotton, F. A.; Lin, C. ja Murillo, C. A., Supramolecular Arrays Based on Dimetal Building Units, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 759–771.
40. Albert Cotton, F.; M. Daniels, L.; Lin, C.; A. Murillo, C. ja A. Murillo, C., The designed 'self-assembly' of a three-dimensional molecule containing six quadruply-bonded Mo²⁴⁺ units, *Chem. Commun.*, **1999**, 841–842.
41. Peuronen, A.; Forsblom, S. ja Lahtinen, M., Sterically controlled self-assembly of tetrahedral M₆L₄ cages via cationic N-donor ligands, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 5469–5472.
42. Lu, Z.; Ronson, T. K. ja Nitschke, J. R., Reversible reduction drives anion ejection and C₆₀ binding within an Fe₁₁L₆ cage, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 1097–1101.
43. Fujita, M.; Umemoto, K.; Yoshizawa, M.; Fujita, N.; Kusukawa, T. ja Biradha, K., Molecular paneling coordination, *Chem. Commun.*, **2001**, 509–518.

44. Cullen, W.; Metherell, A. J.; Wragg, A. B.; Taylor, C. G. P.; Williams, N. H. ja Ward, M. D., Catalysis in a Cationic Coordination Cage Using a Cavity-Bound Guest and Surface-Bound Anions: Inhibition, Activation, and Autocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 2821–2828.
45. Pluth, M. D.; Bergman, R. G. ja Raymond, K. N., The Acid Hydrolysis Mechanism of Acetals Catalyzed by a Supramolecular Assembly in Basic Solution, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 58–63.
46. Caulder, D. L.; Brückner, C.; Powers, R. E.; König, S.; Parac, T. N.; Leary, J. A. ja Raymond, K. N., Design, Formation and Properties of Tetrahedral M_4L_4 and M_4L_6 Supramolecular Clusters¹, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8923–8938.
47. Pöthig, A. ja Casini, A., Recent Developments of Supramolecular Metal-based Structures for Applications in Cancer Therapy and Imaging, *Theranostics*, **2019**, *9*, 3150–3169.
48. Li, X. Z.; Zhou, L. P.; Yan, L. L.; Dong, Y. M.; Bai, Z. L.; Sun, X. Q.; Diwu, J.; Wang, S.; Bünzli, J. C. ja Sun, Q. F., A supramolecular lanthanide separation approach based on multivalent cooperative enhancement of metal ion selectivity, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*.
49. Carnes, M. E.; Collins, M. S.; Lindquist, N. R.; Guzmán-Percástegui, E.; Pluth, M. D. ja Johnson, D. W., Chloride-catalyzed, multicomponent self-assembly of arsenic thiolates, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 73–75.
50. Turunen, L.; Peuronen, A.; Forsblom, S.; Kalenius, E.; Lahtinen, M. ja Rissanen, K., Tetrameric and Dimeric $[N \cdots I^+ \cdots N]$ Halogen-Bonded Supramolecular Cages, *Chem. – A Eur. J.*, **2017**, *23*, 11714–11718.
51. Turunen, L.; Warzok, U.; Schalley, C. A. ja Rissanen, K., Nano-sized $I12L6$ Molecular Capsules Based on the $[N \cdots I^+ \cdots N]$ Halogen Bond, *Chem*, **2017**, *3*, 861–869.
52. Venkataraman, D.; Du, Y.; Wilson, S. R.; Hirsch, K. A.; Zhang, P. ja Moore, J. S., A Coordination Geometry Table of the d-Block Elements and Their Ions, *J. Chem. Educ.*, **1997**, *74*, 915.

53. Becer, C. R.; Hoogenboom, R. ja Schubert, U. S., Click Chemistry beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4900–4908.
54. Roberts, D. A.; Pilgrim, B. S. ja Nitschke, J. R., Covalent post-assembly modification in metallosupramolecular chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 626–644.
55. Zheng, Y.-R.; Lan, W.-J.; Wang, M.; Cook, T. R. ja Stang, P. J., Designed post-self-assembly structural and functional modifications of a truncated tetrahedron, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17045–17055.
56. Zhao, D.; Tan, S.; Yuan, D.; Lu, W.; Rezenom, Y. H.; Jiang, H.; Wang, L.-Q. ja Zhou, H.-C., Surface Functionalization of Porous Coordination Nanocages Via Click Chemistry and Their Application in Drug Delivery, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 90–93.
57. Tominaga, M.; Suzuki, K.; Kawano, M.; Kusakawa, T.; Ozeki, T.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K. ja Fujita, M., Finite, Spherical Coordination Networks that Self-Organize from 36 Small Components, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5621–5625.
58. Kamiya, N.; Tominaga, M.; Sato, S. ja Fujita, M., Saccharide-Coated M12L24 Molecular Spheres That Form Aggregates by Multi-interaction with Proteins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3816–3817.
59. Ghosh, K.; Hu, J.; White, H. S. ja Stang, P. J., Construction of Multifunctional Cuboctahedra via Coordination-Driven Self-Assembly, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6695–6697.
60. Sato, S.; Iida, J.; Suzuki, K.; Kawano, M.; Ozeki, T. ja Fujita, M., Fluorous Nanodroplets Structurally Confined in an Organopalladium Sphere, *Science*, **2006**, *313*, 1273 LP – 1276.
61. Suzuki, K.; Takao, K.; Sato, S. ja Fujita, M., Coronene Nanophase within Coordination Spheres: Increased Solubility of C60, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 2544–2545.
62. Suzuki, K.; Sato, S. ja Fujita, M., Template synthesis of precisely monodisperse silica nanoparticles within self-assembled organometallic spheres, *Nat. Chem.*, **2010**, *2*, 25–29.

63. Suzuki, K.; Kawano, M.; Sato, S. ja Fujita, M., Endohedral Peptide Lining of a Self-Assembled Molecular Sphere To Generate Chirality-Confined Hollows, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 10652–10653.
64. Desiraju, G. R.; Shing Ho, P.; Kloo, L.; Legon, A. C.; Marquardt, R.; Metrangolo, P.; Politzer, P.; Resnati, G. ja Rissanen, K., Definition of the halogen bond (IUPAC recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.*, **2013**, *85*, 1711–1713.
65. Szell, P. M. J.; Cavallo, G.; Terraneo, G.; Metrangolo, P.; Gabidullin, B. ja Bryce, D. L., Comparing the Halogen Bond to the Hydrogen Bond by Solid-State NMR Spectroscopy: Anion Coordinated Dimers from 2- and 3-Iodoethynylpyridine Salts, *Chem. – A Eur. J.*, **2018**, *24*, 11364–11376.
66. Puttreddy, R.; von Essen, C.; Peuronen, A.; Lahtinen, M. ja Rissanen, K., Halogen bonds in 2,5-dihalopyridine-copper(ii) chloride complexes, *CrystEngComm*, **2018**, *20*, 1954–1959.
67. Turunen, L. ja Erdélyi, M., Halogen bonds of halonium ions, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**.
68. Xu, K.; Ho, D. M. ja Pascal, R. A., Azaaromatic chlorides: a prescription for crystal structures with extensive nitrogen-chlorine donor-acceptor interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 105–110.
69. Puttreddy, R.; Jurček, O.; Bhowmik, S.; Mäkelä, T. ja Rissanen, K., Very strong $\text{N}^{\ominus}\text{X}^{\oplus}\cdots\text{O}^{\ominus}\text{N}^{\oplus}$ halogen bonds, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 2338–2341.
70. Rooks, E., When it comes to halogen bonds, electrostatics aren't the σ -hole story, *Chem. World*, 2018.
71. Bader, R. F. W.; Carroll, M. T.; Cheeseman, J. R. ja Chang, C., Properties of atoms in molecules: atomic volumes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7968–7979.
72. Clark, T.; Hennemann, M.; Murray, J. S. ja Politzer, P., Halogen bonding: the σ -hole, *J. Mol. Model.*, **2007**, *13*, 291–296.
73. Brinck, T.; Murray, J. S. ja Politzer, P., Surface electrostatic potentials of halogenated methanes as indicators of directional intermolecular interactions, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, *44*, 57–64.

74. Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. ja Resnati, G., The σ -hole revisited, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 32166–32178.
75. Mulliken, R. S., Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents¹, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 600–608.
76. Wang, C.; Danovich, D.; Mo, Y. ja Shaik, S., On The Nature of the Halogen Bond, *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, *10*, 3726–3737.
77. Řezáč, J. ja de la Lande, A., On the role of charge transfer in halogen bonding, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 791–803.
78. Aakeröy, C. B.; Baldrighi, M.; Desper, J.; Metrangolo, P. ja Resnati, G., Supramolecular hierarchy among halogen-bond donors, *Chem. - A Eur. J.*, **2013**, *19*, 16240–16247.
79. Politzer, P.; Murray, J. S. ja Concha, M. C., Halogen bonding and the design of new materials: Organic bromides, chlorides and perhaps even fluorides as donors, *J. Mol. Model.*, **2007**, *13*, 643–650.
80. Elakkat, V.; Chang, C. C.; Chen, J. Y.; Fang, Y. C.; Shen, C. R.; Liu, L. K. ja Lu, N., The first two examples of halogen bonding with a sigma hole-donating fluorine in the $Csp^3-F \cdots Osp^3$ interaction from polyfluorinated: trans -dihalo-palladium(ii) di-substituted pyridine complexes, *Chem. Commun.*, **2019**, 14259–14262.
81. Karim, A.; Reitti, M.; Carlsson, A.-C.; Gräfenstein, J. ja Erdélyi, M., The nature of $[N-Cl-N]^+$ and $[N-F-N]^+$ halogen bonds in solution, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 3226.
82. Politzer, P.; Murray, J. S. ja Clark, T., Halogen bonding and other σ -hole interactions: a perspective, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 11178–11189.
83. Priimagi, A.; Cavallo, G.; Metrangolo, P. ja Resnati, G., The Halogen Bond in the Design of Functional Supramolecular Materials: Recent Advances, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2686–2695.
84. Kolář, M. H. ja Hobza, P., Computer Modeling of Halogen Bonds and Other σ -Hole Interactions, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 5155–5187.
85. Clark, T., σ -Holes, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2013**, *3*, 13–20.

86. Dumele, O.; Trapp, N. ja Diederich, F., Halogen Bonding Molecular Capsules, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2015**, *54*, 12339–12344.
87. Peuronen, A.; Kalenius, E. ja Lahtinen, M., Halogen-bond driven encapsulation of tetrahalomethanes within a supramolecular host, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2017**, *73*, C1336.
88. Takezawa, H.; Murase, T.; Resnati, G.; Metrangolo, P. ja Fujita, M., Halogen-Bond-Assisted Guest Inclusion in a Synthetic Cavity, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8411–8414.
89. Massa W., *Crystal Structure Determination*, 2. painos, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berliini, Saksa, 2004.
90. Giacovazzo C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M., *Fundamentals of Crystallography*, 3. painos, Oxford University Press, Oxford, Englanti, 2011.
91. Beckmann, W., *Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
92. Spingler, B.; Schnidrig, S.; Todorova, T. ja Wild, F., Some thoughts about the single crystal growth of small molecules, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 751–757.
93. Andersen, U. N.; Seeber, G.; Fiedler, D.; Raymond, K. N.; Lin, D. ja Harris, D., Characterization of self-assembled supramolecular [Ga₄L₆] host-guest complexes by electrospray ionization mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2006**, *17*, 292–296.
94. Mass Spectrometry Introduction, <https://www.chem.pitt.edu/facilities/mass-spectrometry/mass-spectrometry-introduction>.
95. Yamaguchi, K., Cold-Spray Ionization Mass Spectrometry: Applications in Structural Coordination Chemistry, *Mass Spectrom.*, **2013**, *2*, S0012.
96. Reusch, W., Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/nmr/nmr1.htm> (4.4.2020).

97. Smith, J. G., Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Teoksessa: *Organic Chemistry*, 2. painos, McGraw-Hill, 2008, ss. 492–535.
98. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy - Theoretical principles, <https://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/nmr1.htm> (4.4.2020).
99. Paul, R. L.; Argent, S. P.; Jeffery, J. C.; Harding, L. P.; Lynam, J. M. ja Ward, M. D., Structures and anion-binding properties of M_4L_6 tetrahedral cage complexes with large central cavities, *Dalt. Trans.*, **2004**, 3453–3458.
100. Taylor, C. G. P.; Argent, S. P.; Ludden, M. D.; Piper, J. R.; Mozaceanu, C.; Barnett, S. A. ja Ward, M. D., One Guest or Two? A Crystallographic and Solution Study of Guest Binding in a Cubic Coordination Cage, *Chem. – A Eur. J.*, **2020**, 26, 3054–3064.
101. Tidmarsh, I. S.; Taylor, B. F.; Hardie, M. J.; Russo, L.; Clegg, W. ja Ward, M. D., Further investigations into tetrahedral M_4L_6 cage complexes containing guest anions: new structures and NMR spectroscopic studies, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 366–375.
102. Pastor, A. ja Martínez-Viviente, E., NMR spectroscopy in coordination supramolecular chemistry: A unique and powerful methodology, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2314–2345.
103. Ciancaleoni, G., Characterization of Halogen Bonded Adducts in Solution by Advanced NMR Techniques, *Magnetochemistry*, **2017**, 3, 30.
104. Hawthorne, B.; Fan-Hagenstein, H.; Wood, E.; Smith, J. ja Hanks, T., Study of the Halogen Bonding between Pyridine and Perfluoroalkyl Iodide in Solution Phase Using the Combination of FTIR and ^{19}F NMR, *Int. J. Spectrosc.*, **2013**, 2013, 216518.
105. Johnson, D. W. ja Raymond, K. N., The Self-Assembly of a $[\text{Ga}_4\text{L}_6]^{12-}$ Tetrahedral Cluster Thermodynamically Driven by Host–Guest Interactions, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5157–5161.
106. Fang, Y.; Powell, J. A.; Li, E.; Wang, Q.; Perry, Z.; Kirchon, A.; Yang, X.; Xiao, Z.; Zhu, C.; Zhang, L.; Huang, F. ja Zhou, H.-C., Catalytic reactions within the cavity of

coordination cages, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, 4707–4730.

107. Casini, A.; Woods, B. ja Wenzel, M., The Promise of Self-Assembled 3D Supramolecular Coordination Complexes for Biomedical Applications, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*.
108. Mukherjee, A.; Teyssandier, J.; Henrich, G.; De Feyter, S. ja Mali, K. S., Two-dimensional crystal engineering using halogen and hydrogen bonds: towards structural landscapes, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 3759–3769.
109. Saccone, M.; Spengler, M.; Pfletscher, M.; Kuntze, K.; Virkki, M.; Wölper, C.; Gehrke, R.; Jansen, G.; Metrangolo, P.; Priimagi, A. ja Giese, M., Photoresponsive Halogen-Bonded Liquid Crystals: The Role of Aromatic Fluorine Substitution, *Chem. Mater.*, **2019**, *31*, 462–470.
110. Metrangolo, P.; Präsang, C.; Resnati, G.; Liantonio, R.; Whitwood, A. C. ja Bruce, D. W., Fluorinated liquid crystals formed by halogen bonding, *Chem. Commun.*, **2006**, 3290–3292.
111. Bulfield, D. ja Huber, S. M., Halogen Bonding in Organic Synthesis and Organocatalysis, *Chem. – A Eur. J.*, **2016**, *22*, 14434–14450.
112. Agilent CrysAlis Pro (171.39.46); Agilent Technologies Ltd.: Yarnton, England, **2010**.
113. Sheldrick, G. M., SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, **2015**, *A71*, 3–8.
114. Sheldrick, G. M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, **2015**, *C71*, 3–8.
115. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K. ja Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339–341.
116. Li, S.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; Liu, M. ja Li, W., 1H-1,2,4-Triazole: An Effective Solvent for Proton-Conducting Electrolytes, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 5884–5886.
117. Subbaraman, R.; Ghassemi, H. ja Zawodzinski, T. A., 4,5-Dicyano-1H-[1,2,3]-Triazole as a Proton Transport Facilitator for Polymer Electrolyte Membrane Fuel

Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2238–2239.

118. Nagamani, C.; Versek, C.; Thorn, M.; Tuominen, M. T. ja Thayumanavan, S., Proton conduction in 1H-1,2,3-triazole polymers: Imidazole-like or pyrazole-like?, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, 48, 1851–1858.
119. Cao, J.-P.; Shen, F.-C.; Luo, X.-M.; Cui, C.-H.; Lan, Y.-Q. ja Xu, Y., Proton conductivity resulting from different triazole-based ligands in two new bifunctional decavanadates, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 18560–18566.
120. Cao, Y. ja Mu, T., Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 8651–8664.

16. Liitteet

LIITE 1: BRCA:n ja m-BRCA:n ¹H NMR-spektrit

LIITE 2: TBMTEB:n ja L1Br₃:n ¹H NMR-spektrit

LIITE 3: L1(PF₆)₃:n ja L1(TFSI)₃:n ¹H NMR-spektrit

LIITE 4: L2:n ja L3:n ¹H NMR-spektrit

LIITE 5: L4Br₃:n ja L4(PF₆)₃:n ¹H MNR-spektrit

LIITE 6: L5:n ja L6:n ¹H NMR-spektrit

LIITE 7: L7Br₃:n ¹H NMR-spektrit

LIITE 8: L7(PF₆)₃:n ja L7(Otf)₃:n ¹H NMR-spektrit

LIITE 9: L1Br₃ termoanalyysin kuvaajat

LIITE 10: L1(TFSI)₃ termoanalyysin kuvaajat

LIITE 11: L1(PF₆)₃ termoanalyysin kuvaajat

LIITE 12: L1(Otf)₃ termoanalyysin kuvaajat

LIITE 13: L2 termoanalyysin kuvaajat

LIITE 14: L3 Termoanalyysin kuvaajat

LIITE 15: L4Br₃ termoanalyysin kuvaajat

LIITE 16: L4(PF₆)₃ termoanalyysin kuvaajat

LIITE 17: L4(Otf)₃ termoanalyysin kuvaajat

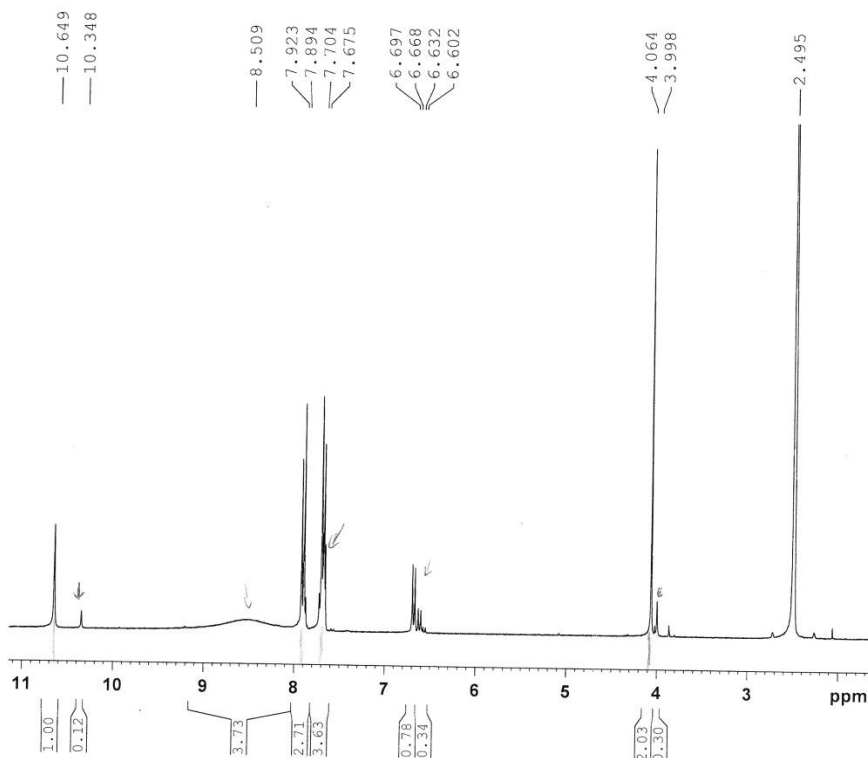
LIITE 18: L5 termoanalyysin kuvaajat

LIITE 19: L6 Termoanalyysin kuvaajat

LIITE 20: L7Br₃ termoanalyysin kuvaajat

LIITE 21: L7(PF₆)₃ termoanalyysin kuvaajat

LIITE 22: L7(Otf)₃ termoanalyysin kuvaajat



BRCA

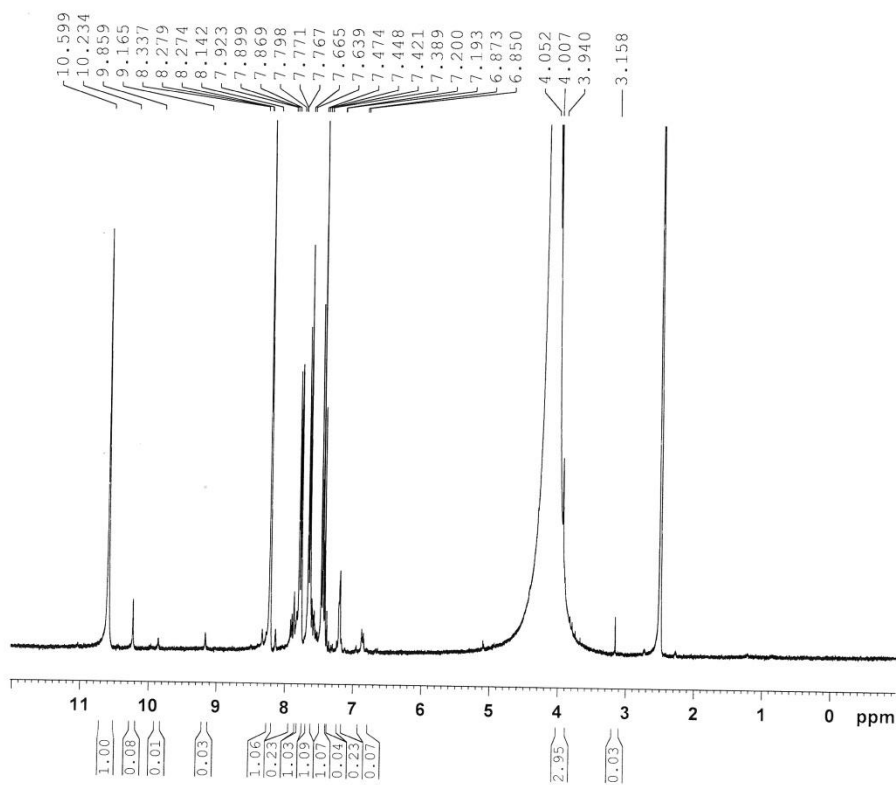
EBF-002

in DMSO-d6 at 30 C
1H NMR at 300 MHz
28.3.2019

Current Data Parameters
NAME EBF-002
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20190328
Time_ 12.54 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 ()
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TDO 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W

F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500040 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00



m-BRCA

EBF-011
in DMSO at 30 C
1H NMR at 300 MHz
2.5.2019

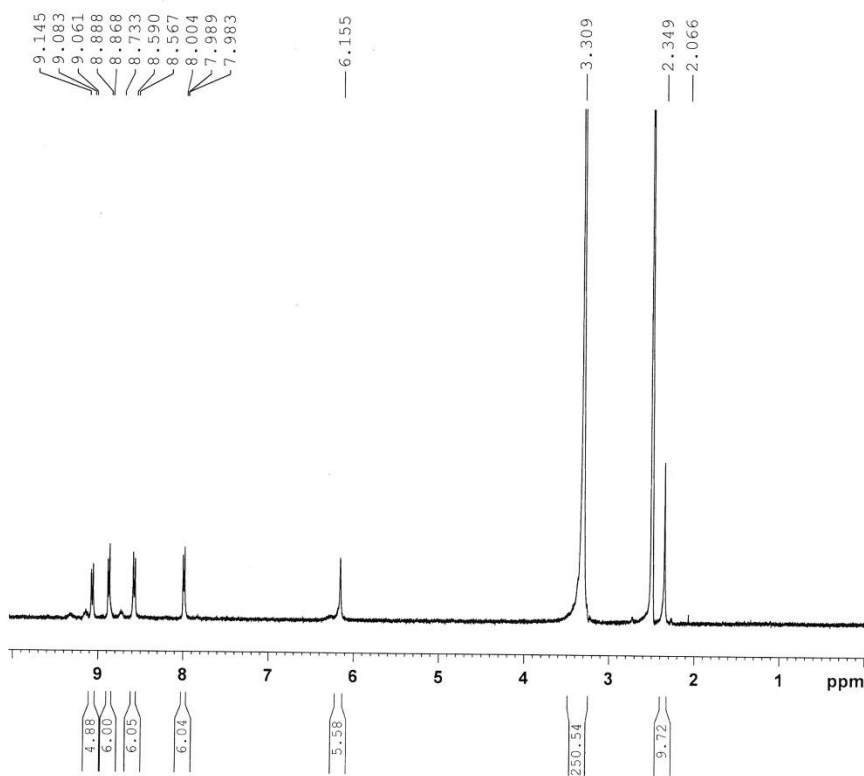
Current Data Parameters
NAME EBF-011
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20190502
Time_ 11.17 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 ()
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 119.32
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TDO 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W

F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500036 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00

LIITE 2

L1Bc₃



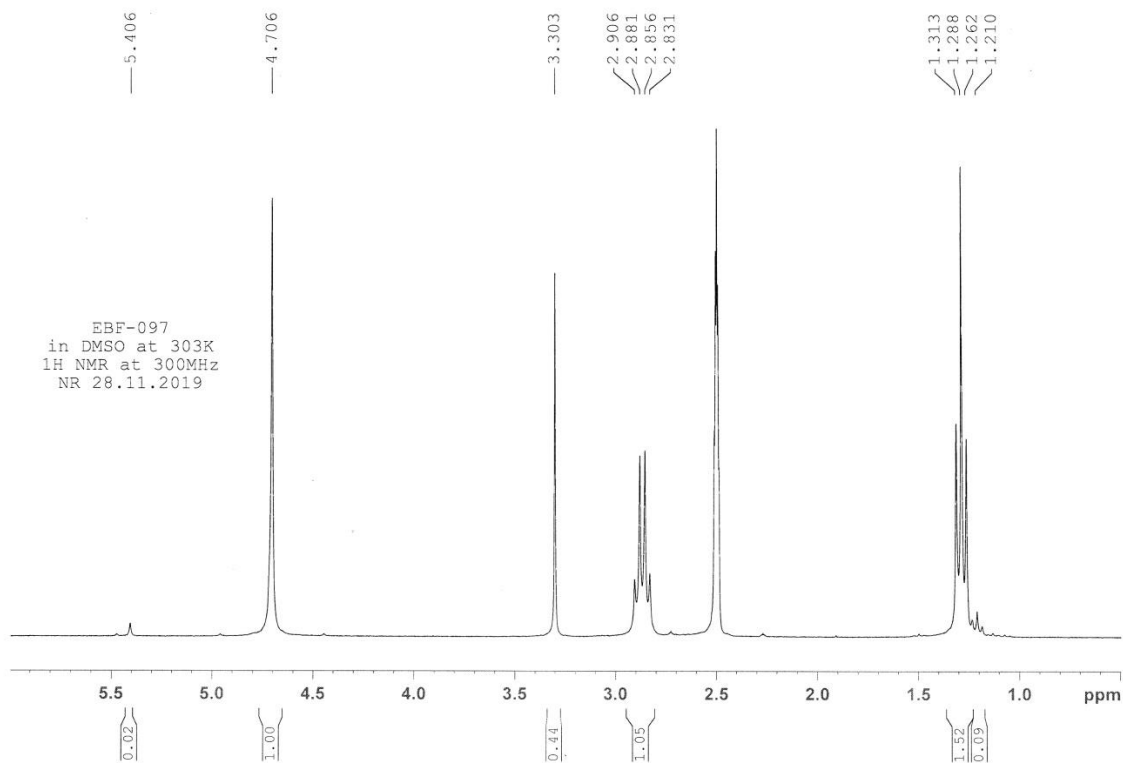
L1 EBD-001
in DMSO-d6 at 30 C
1H NMR at 300 MHz
2.4.2019

Current Data Parameters
NAME EBF-001
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20190402
Time_ 11.13 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (zg30)
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 4
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TDO 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W

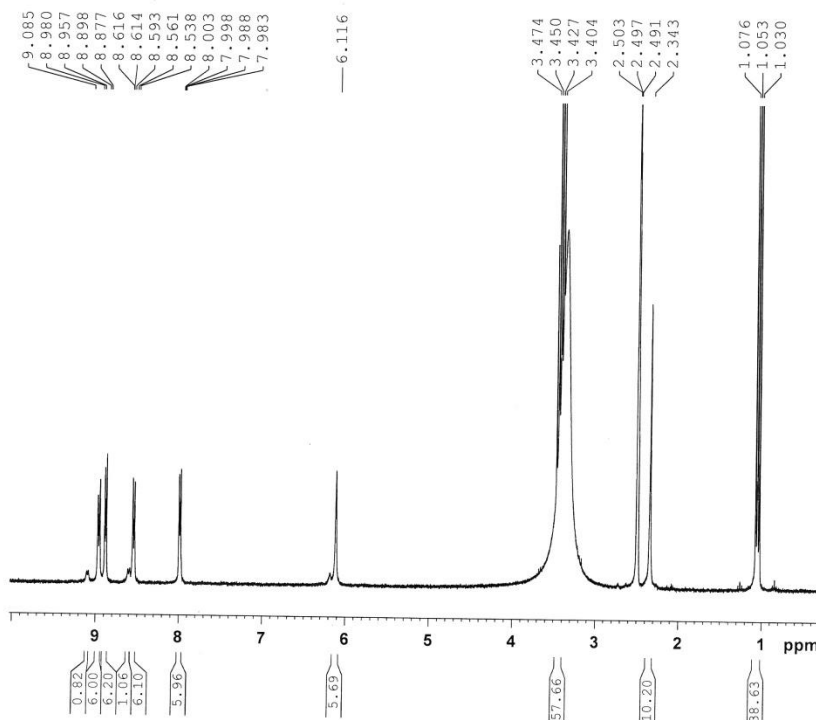
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500029 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00

TBMTEB



LIITE 3

L1(PF₆)₃



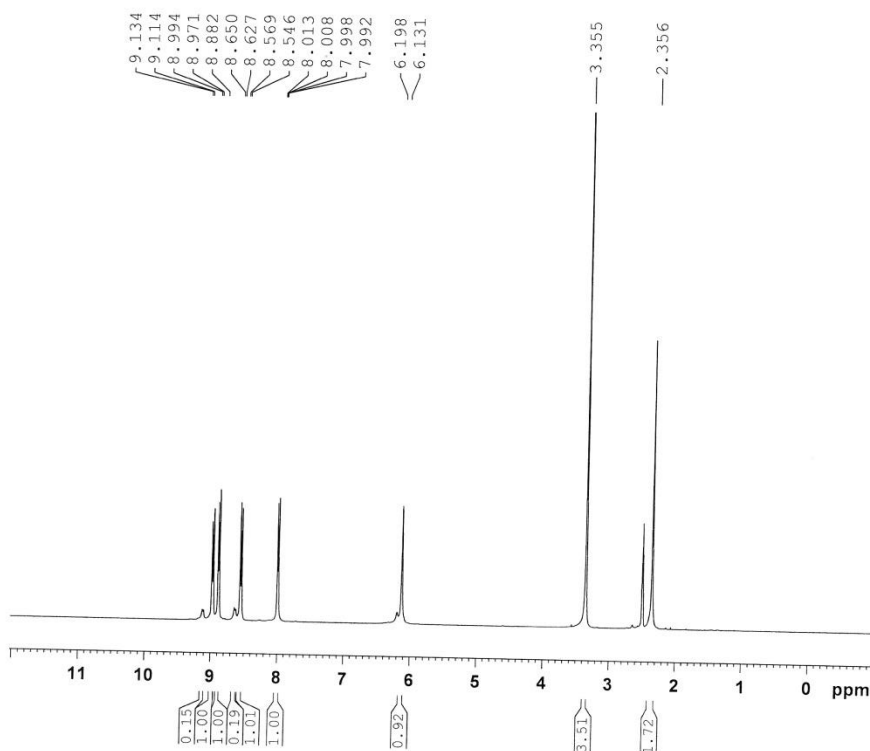
L1-PF6 EBD-004
in DMSO-d6 at 30 C
1H NMR at 300 MHz
2.4.2019

Current Data Parameters
NAME EBF-004
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20190402
Time 11.02 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 ()
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 4
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TDO 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W

F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500033 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00

L1(TFSI)₃



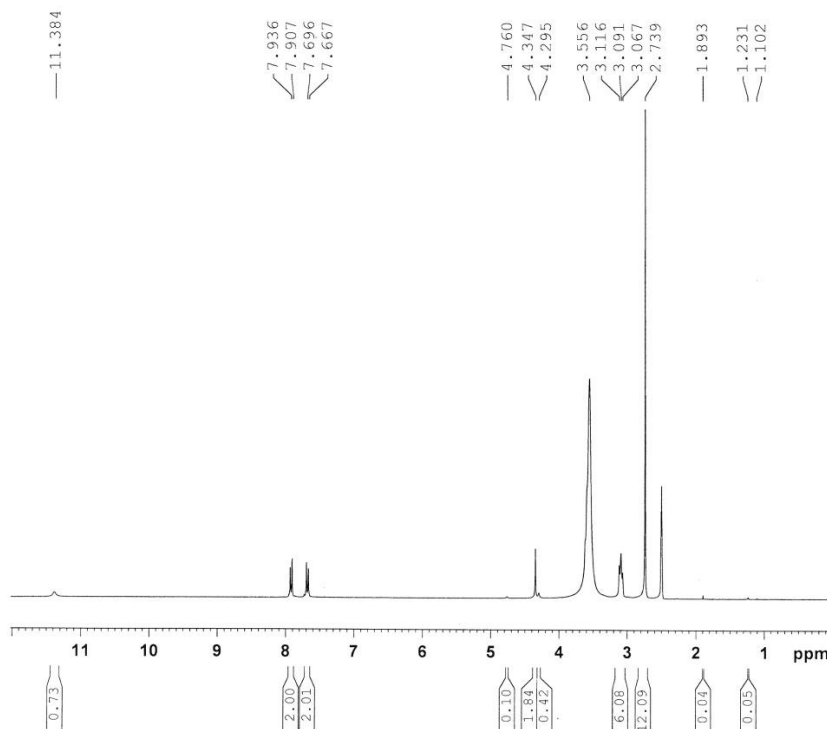
EBF-008
in DMSO at 30 C
1H NMR at 300 MHz
15.4.2019

Current Data Parameters
NAME EBF-008
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20190415
Time 14.18 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 ()
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TDO 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W

F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500025 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00

L2

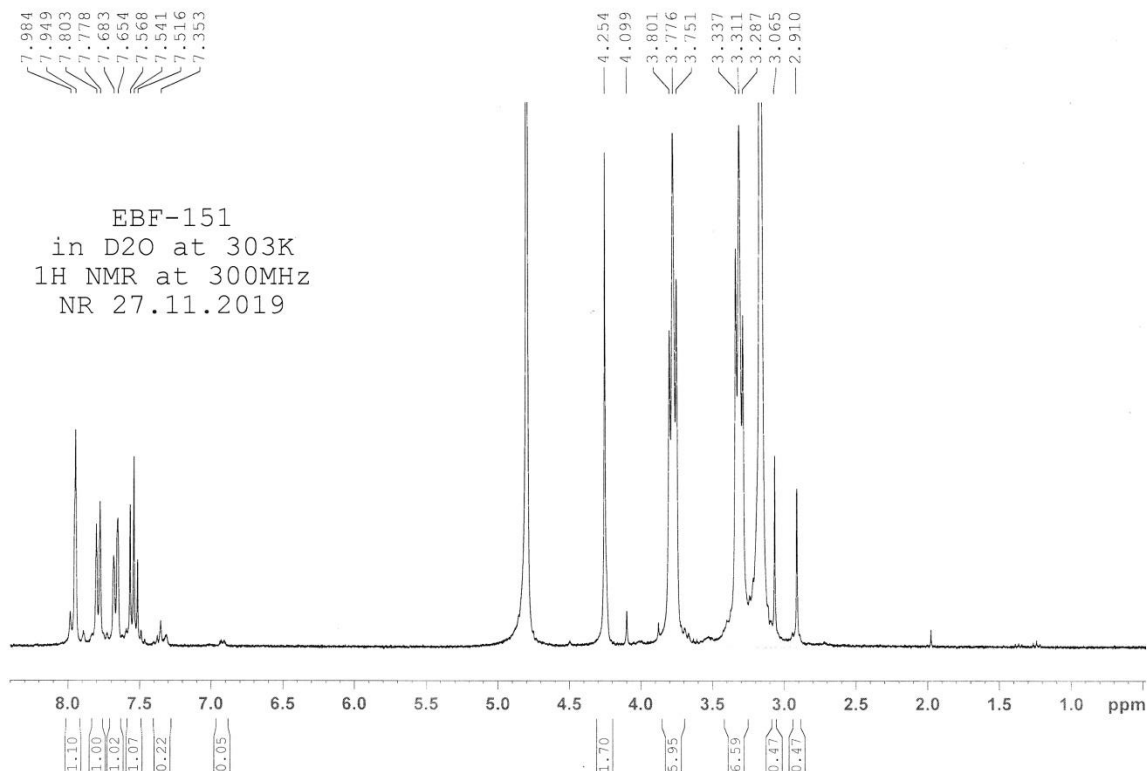


Current Data Parameters
 NAME EBF-005
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20190408
 Time_ 14.08 h
 INSTRUM spect
 PROBHD Z104275_0269 ()
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 8
 DS 0
 SWH 3898.129 Hz
 FIDRES 0.237923 Hz
 AQ 4.2030420 sec
 RG 210.25
 DW 128.267 usec
 DE 6.50 usec
 TE 303.2 K
 DI 2.0000000 sec
 TDO 1
 SFO1 300.1516625 MHz
 NUC1 1H
 P1 14.00 usec
 PLW1 7.90000010 W

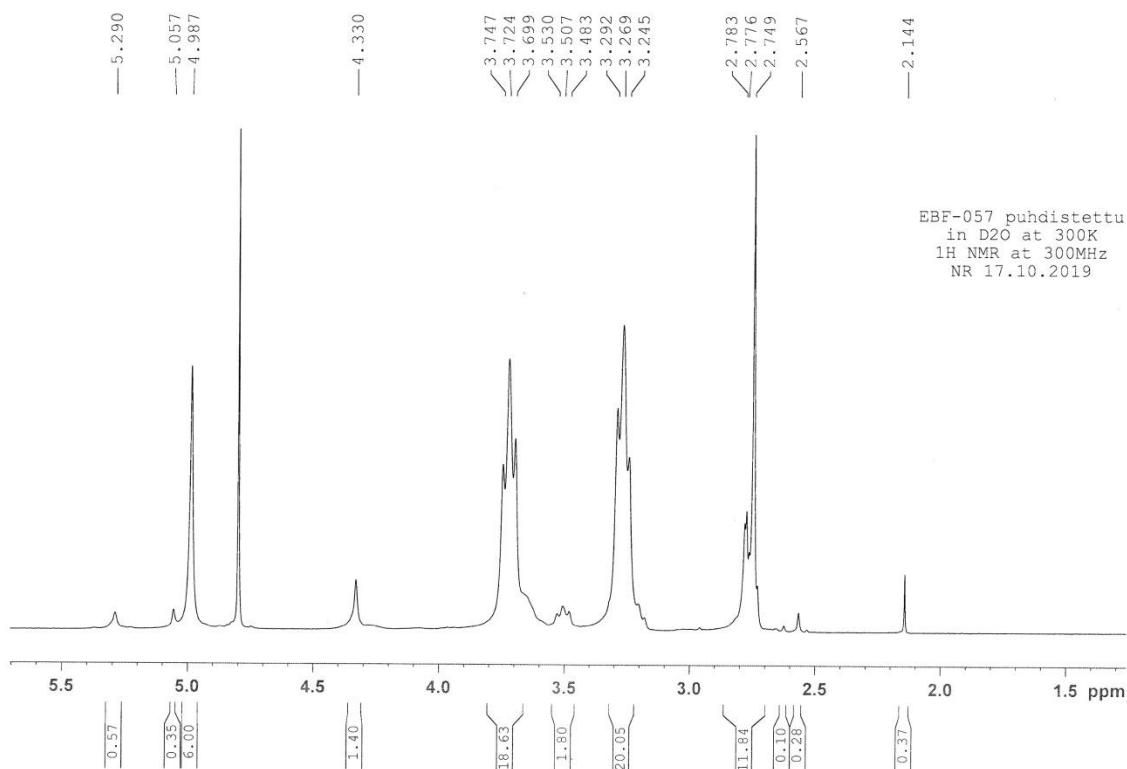
F2 - Processing parameters
 SI 131072
 SF 300.1500033 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.10 Hz
 GB 0
 PC 1.00

L3

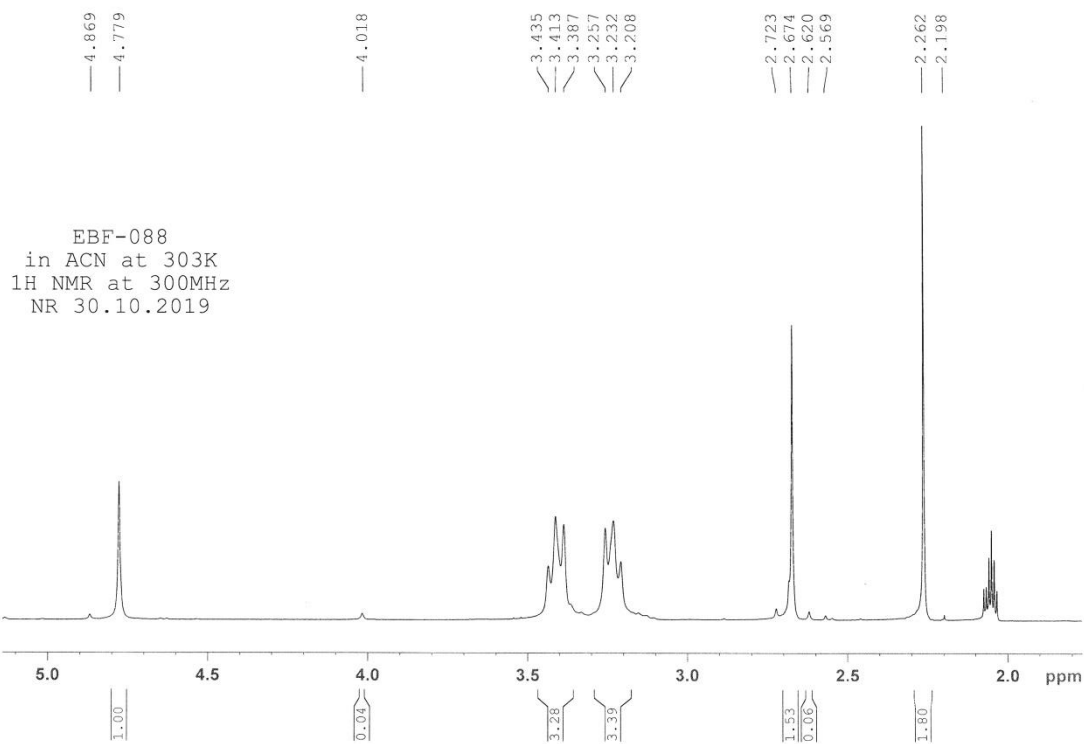


LIITE 5

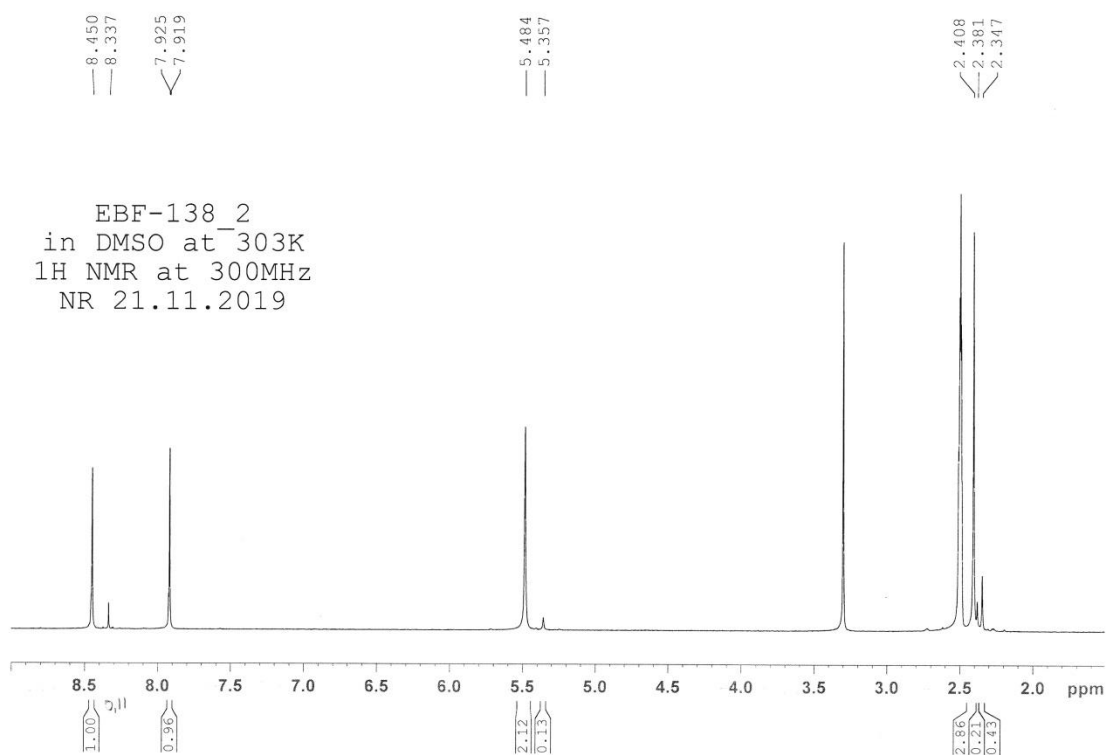
L4Br₃



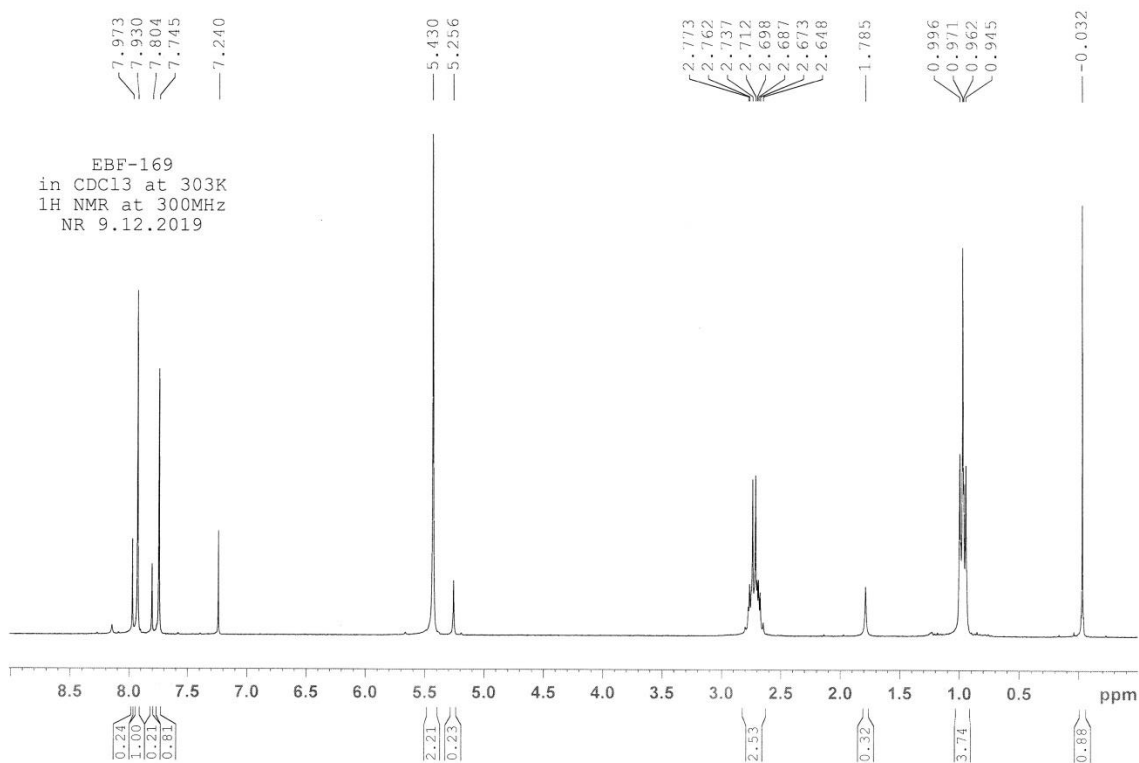
L4(PF₆)₃



L5

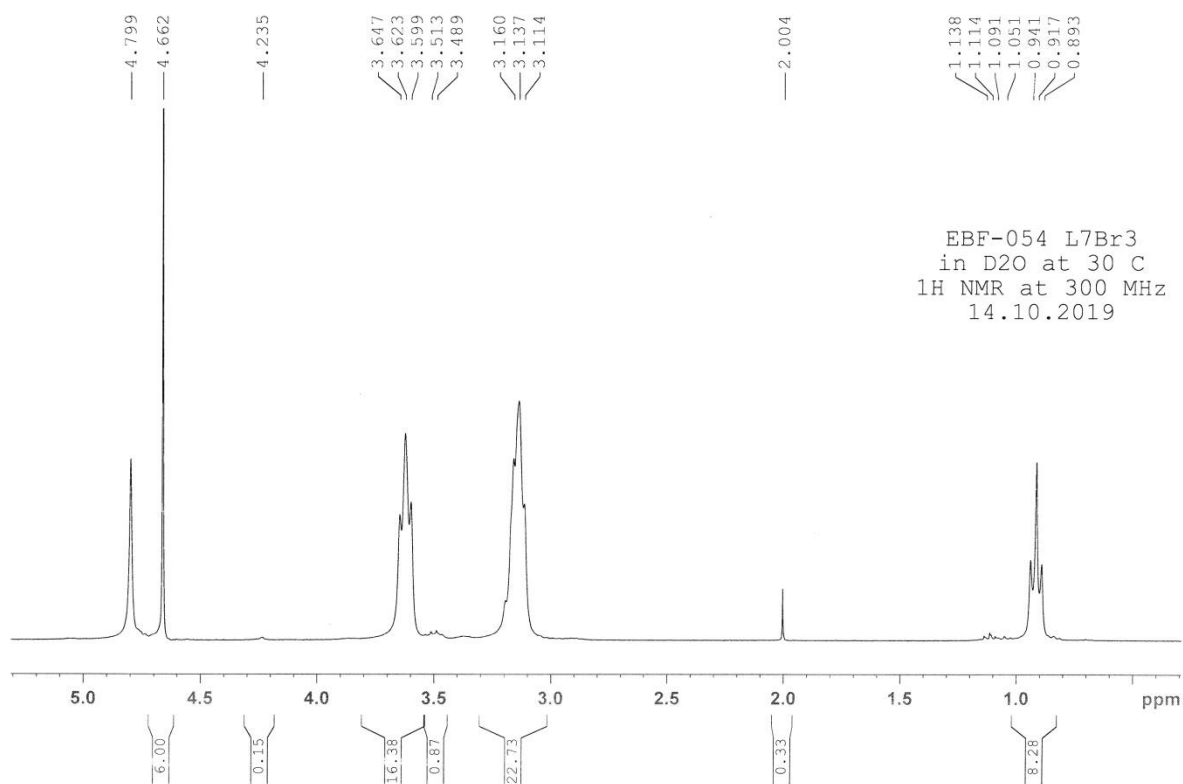


L6

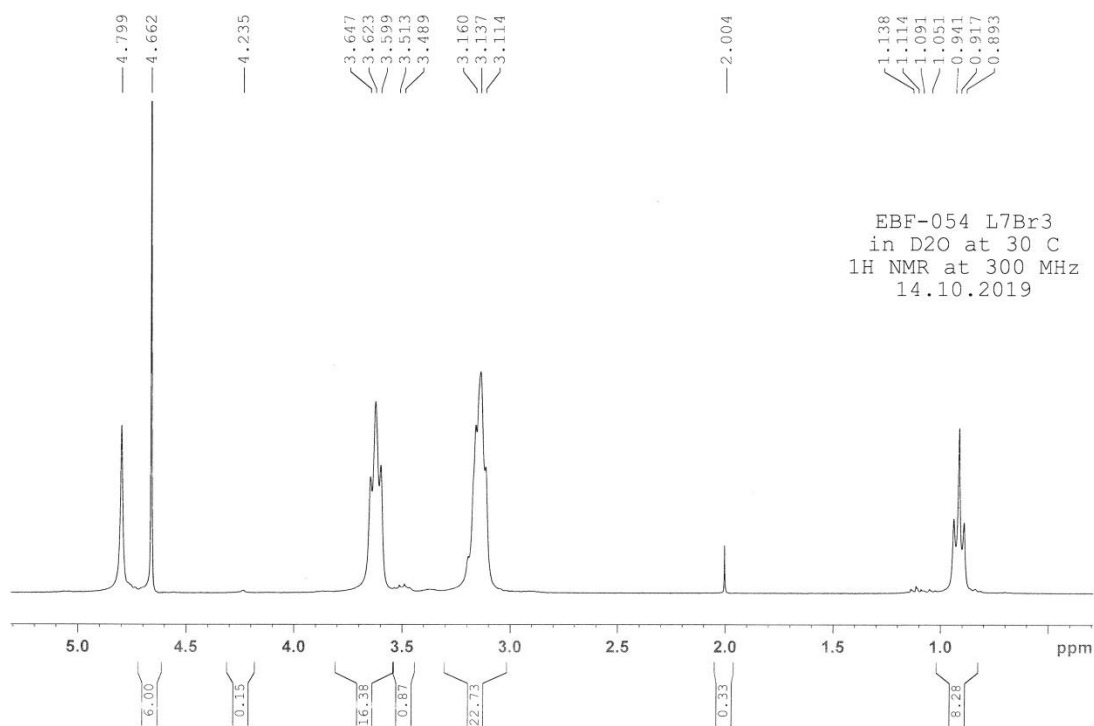


LIITE 7

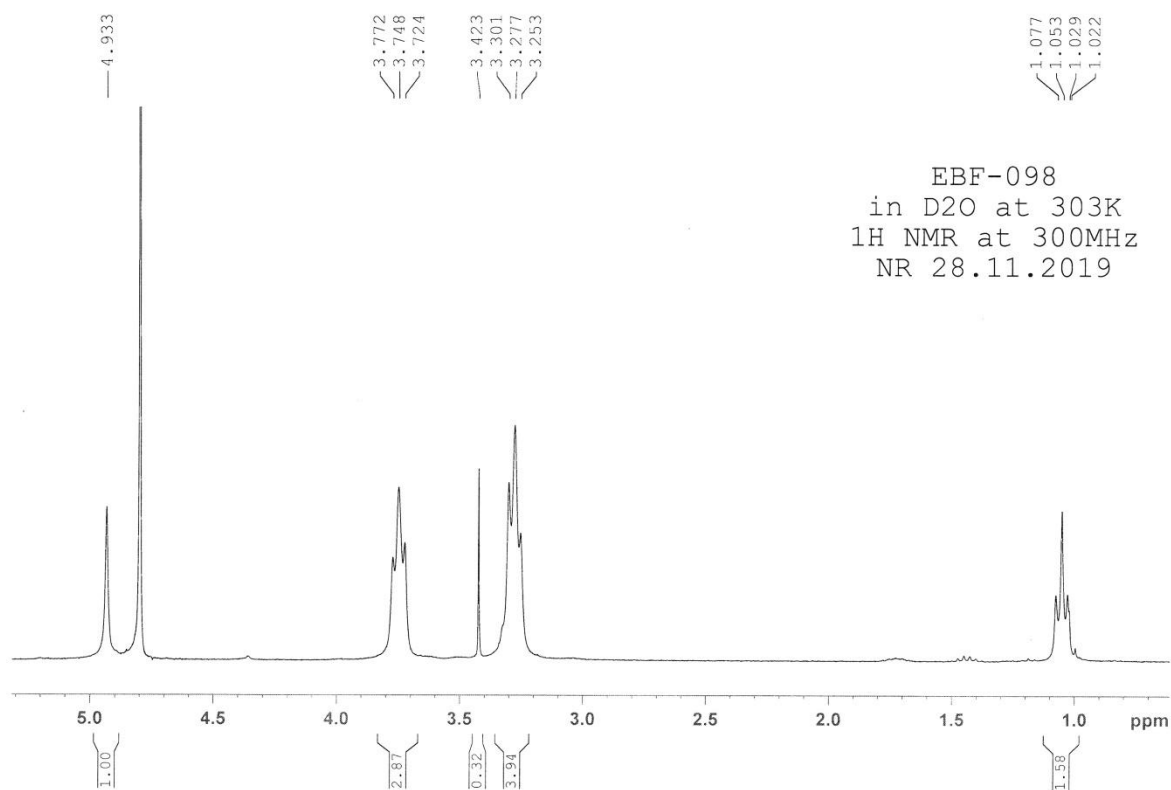
L7Br₃

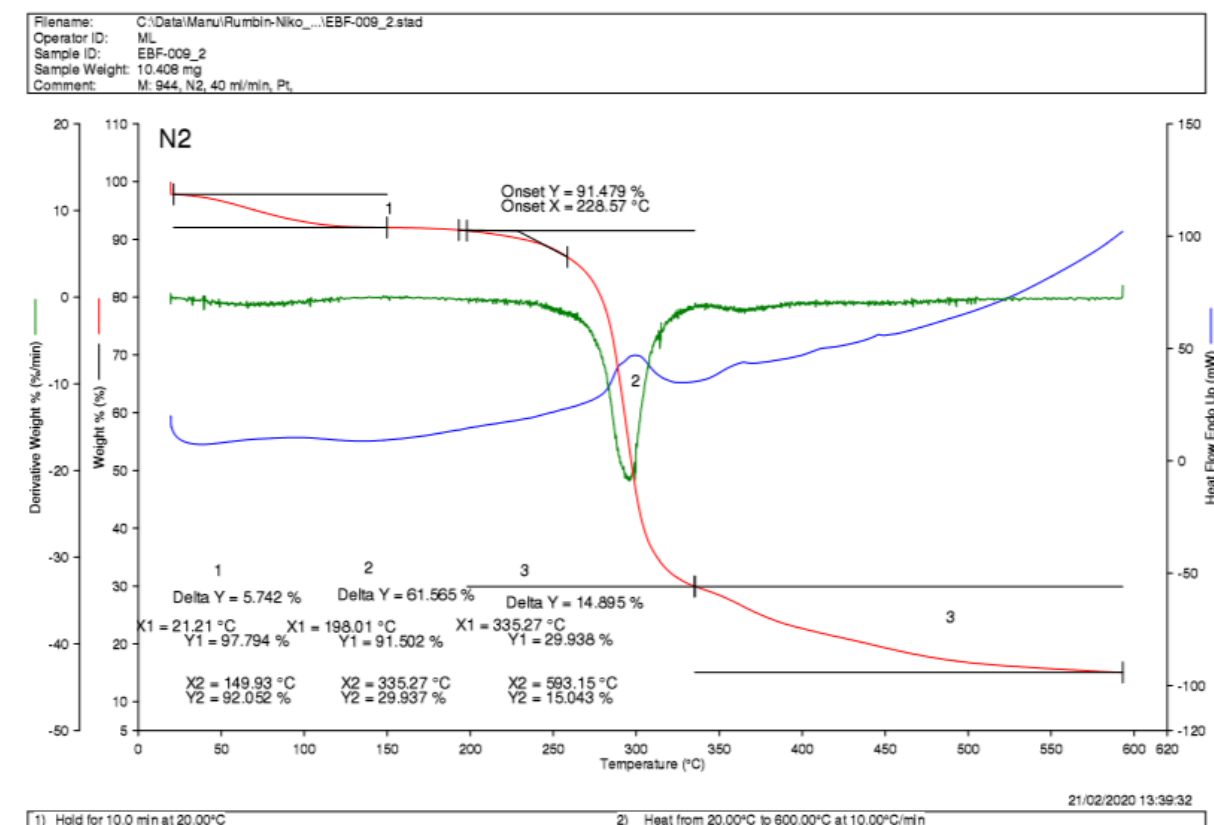
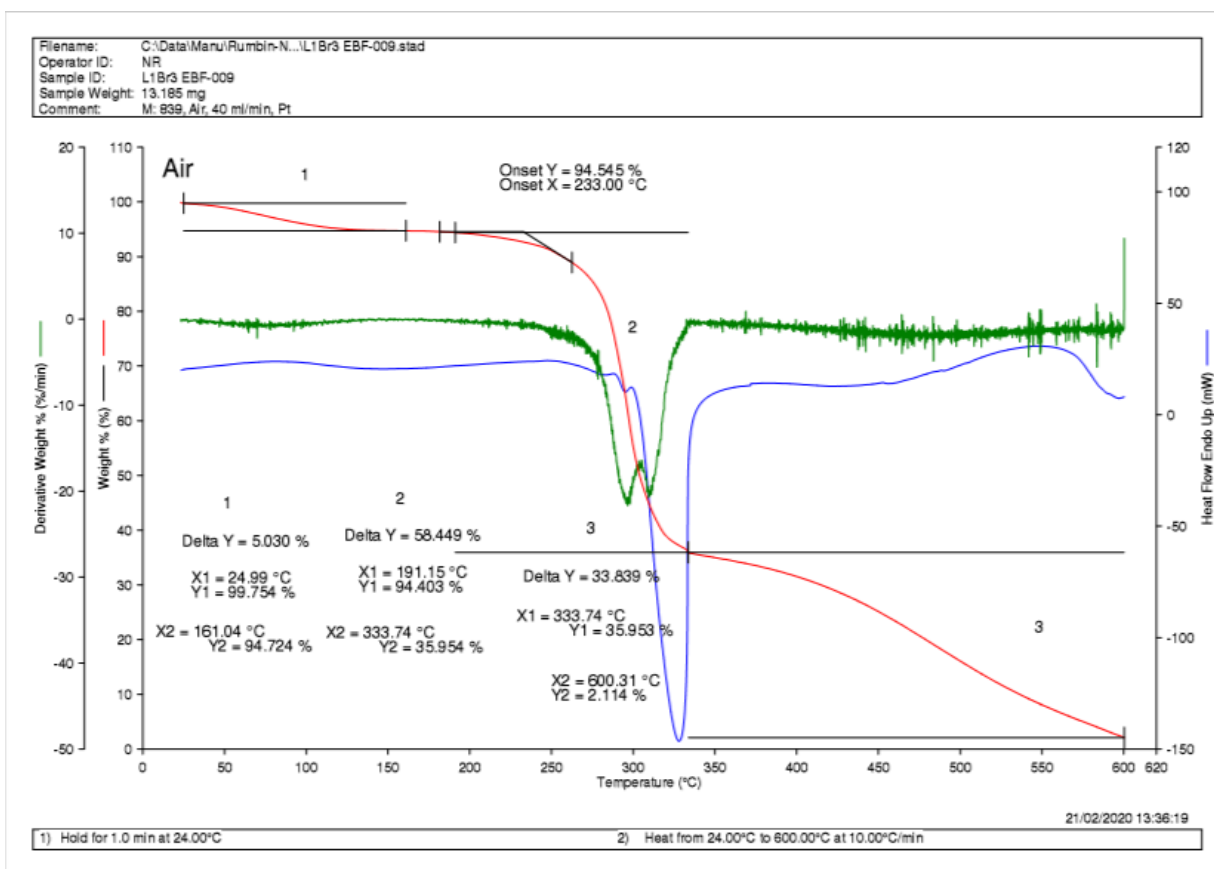


L7Br₃

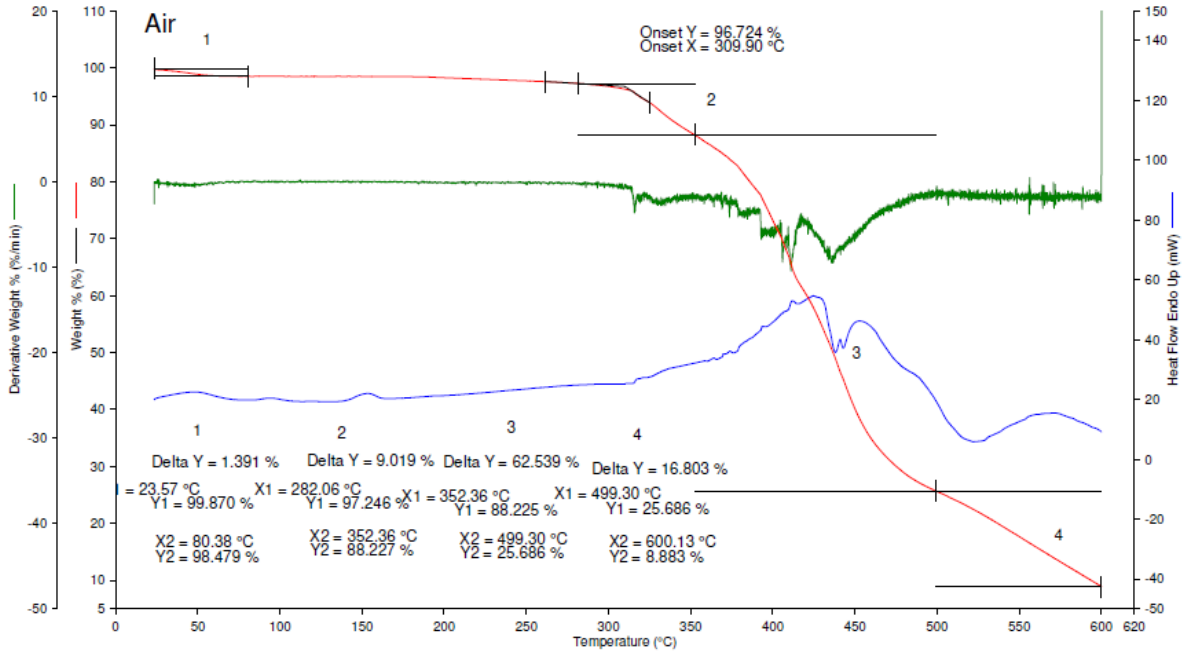


L70t₃



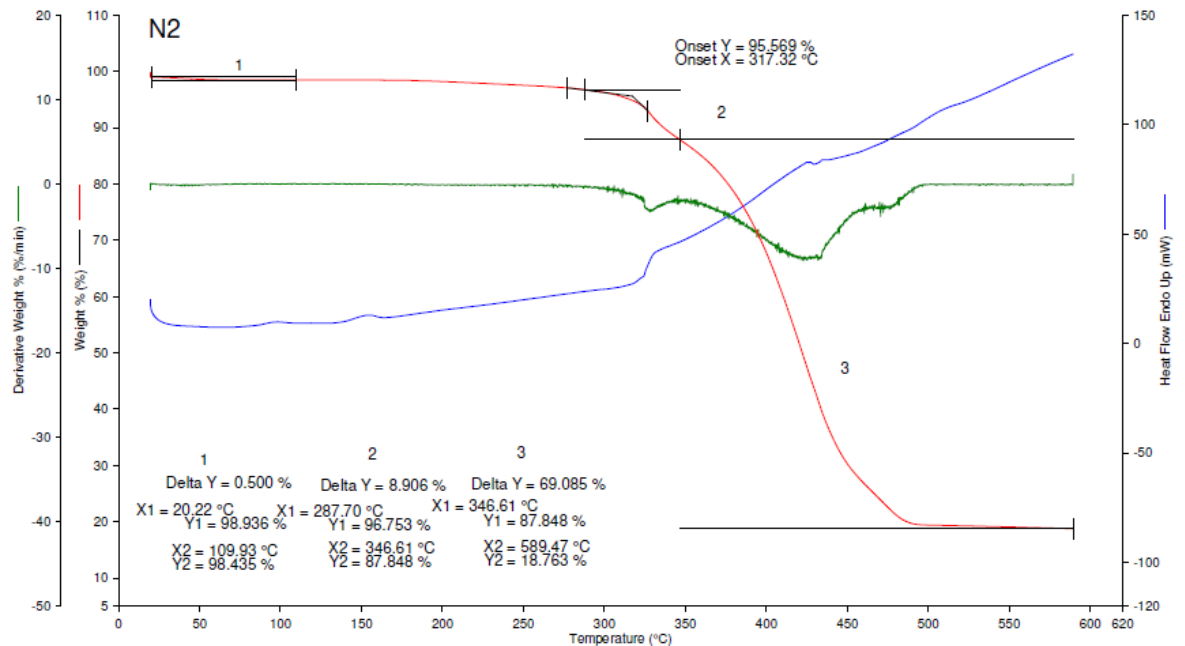


Filename: C:\Data\Manu\Rumbin...L1TFSI3 EBF-008.stad
 Operator ID: NR
 Sample ID: L1TFSI3 EBF-008
 Sample Weight: 17.585 mg
 Comment: M: 841, Air, 40 ml/min, Pt

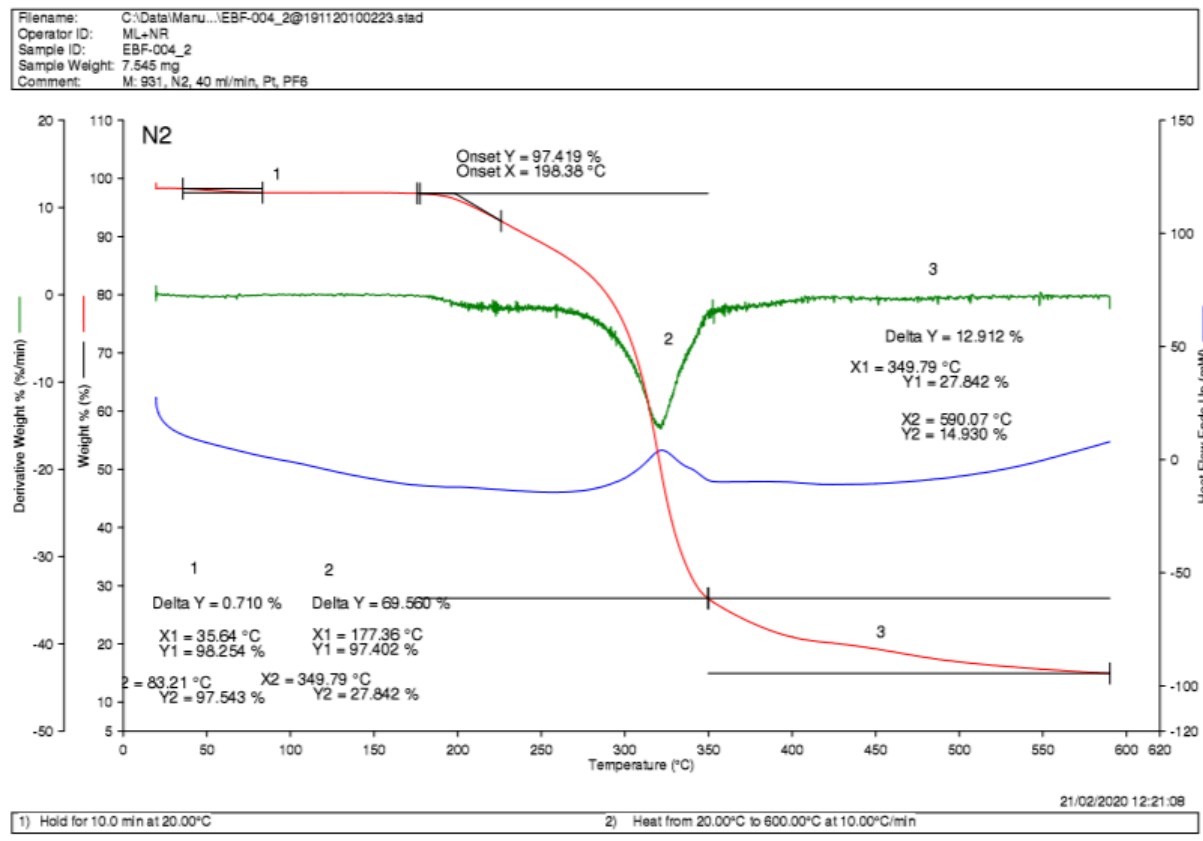
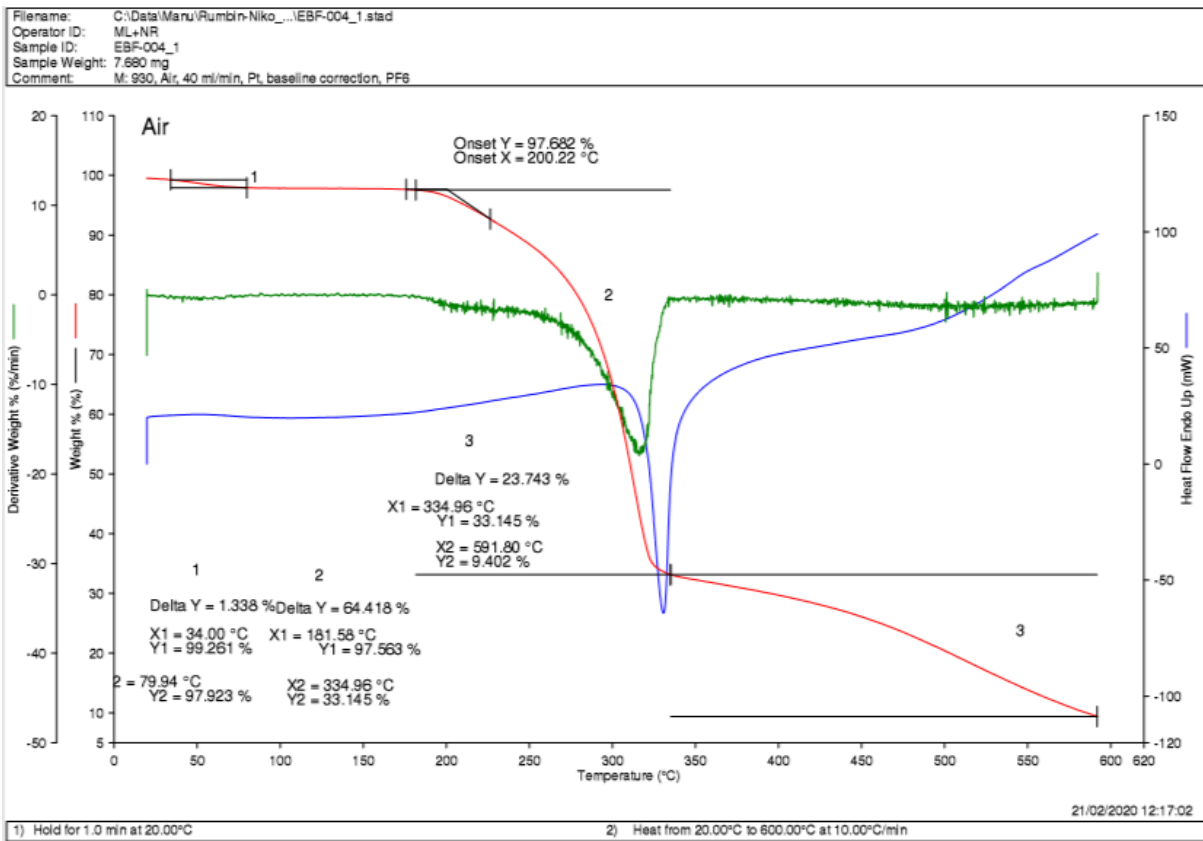


1) Hold for 1.0 min at 24.00°C 2) Heat from 24.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min
 10/03/2020 11:51:13

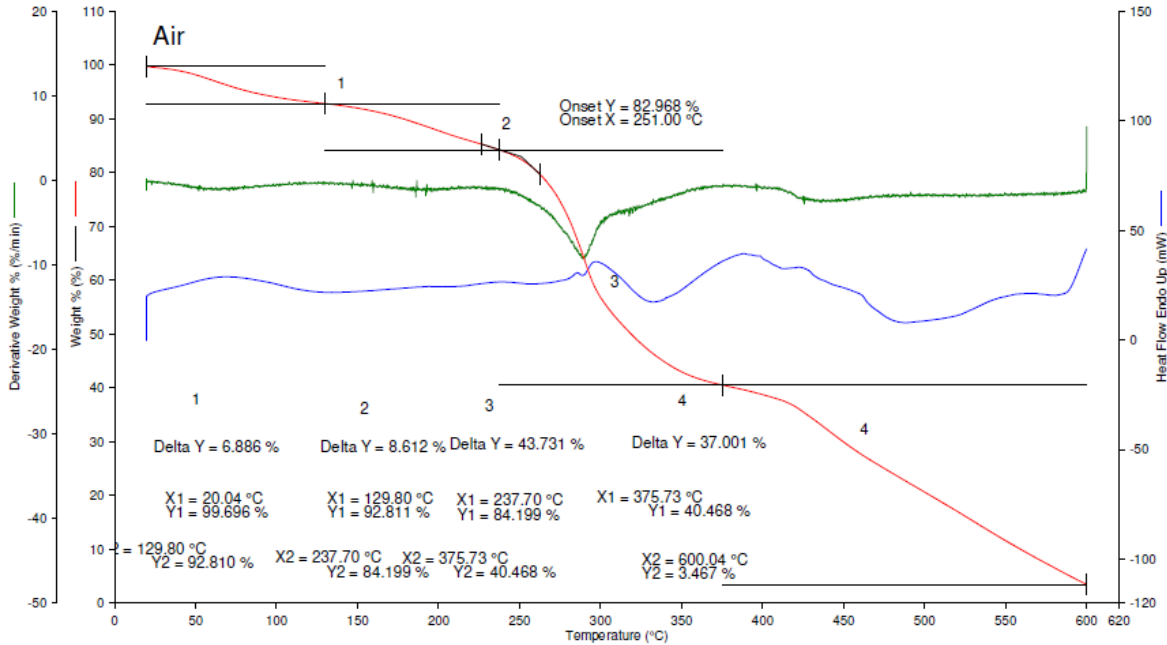
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-008_2.stad
 Operator ID: ML+NR
 Sample ID: EBF-008_2
 Sample Weight: 17.389 mg
 Comment: M: 932, N2, 40 ml/min, Pt, TFSI



1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min
 10/03/2020 11:53:23



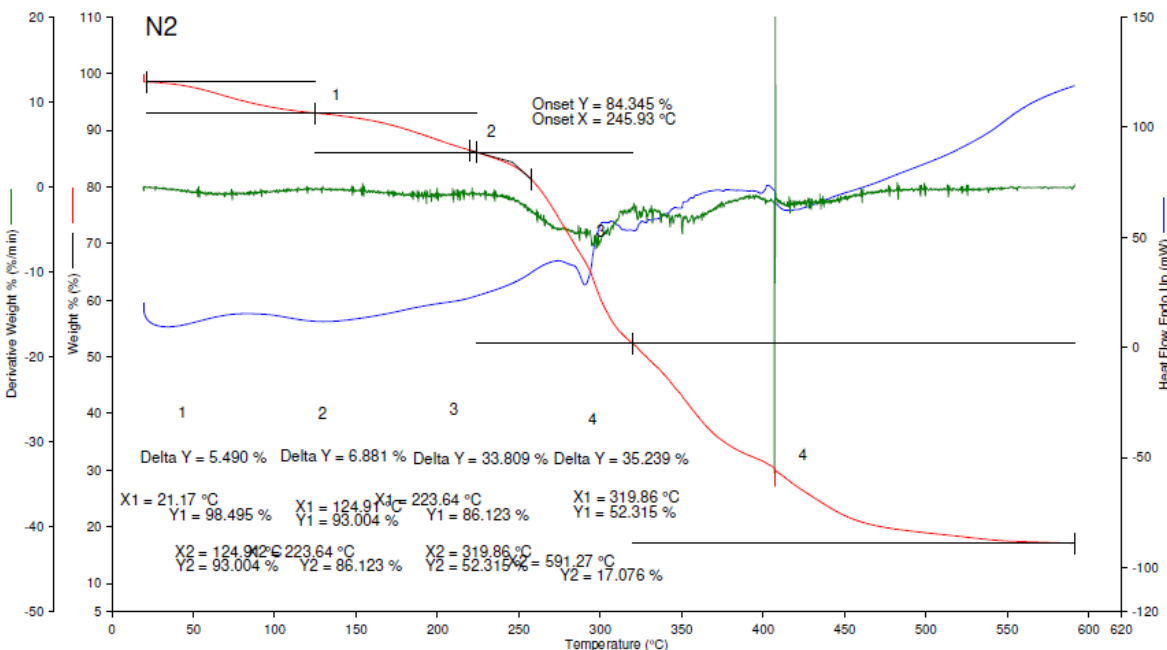
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-100_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-100_1
 Sample Weight: 20.375 mg
 Comment: M: 945, Air, 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

10/03/2020 13:53:17

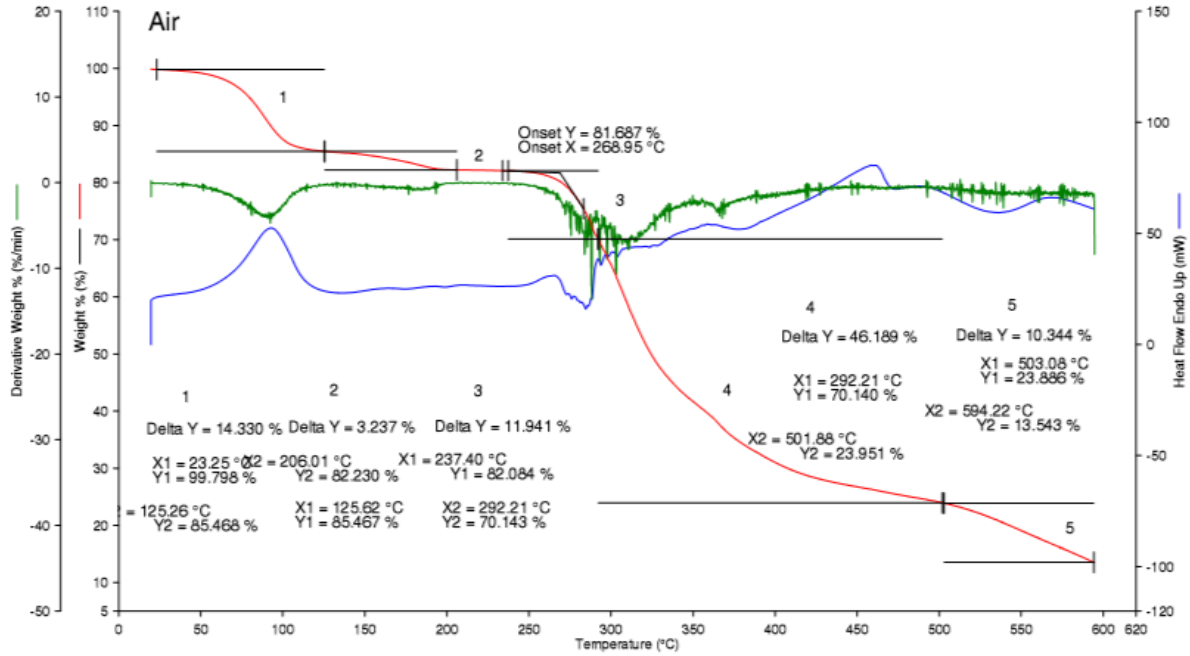
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-100_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-100_2
 Sample Weight: 21.390 mg
 Comment: M: 946, N2, 40 ml/min, Pt



1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

10/03/2020 13:51:23

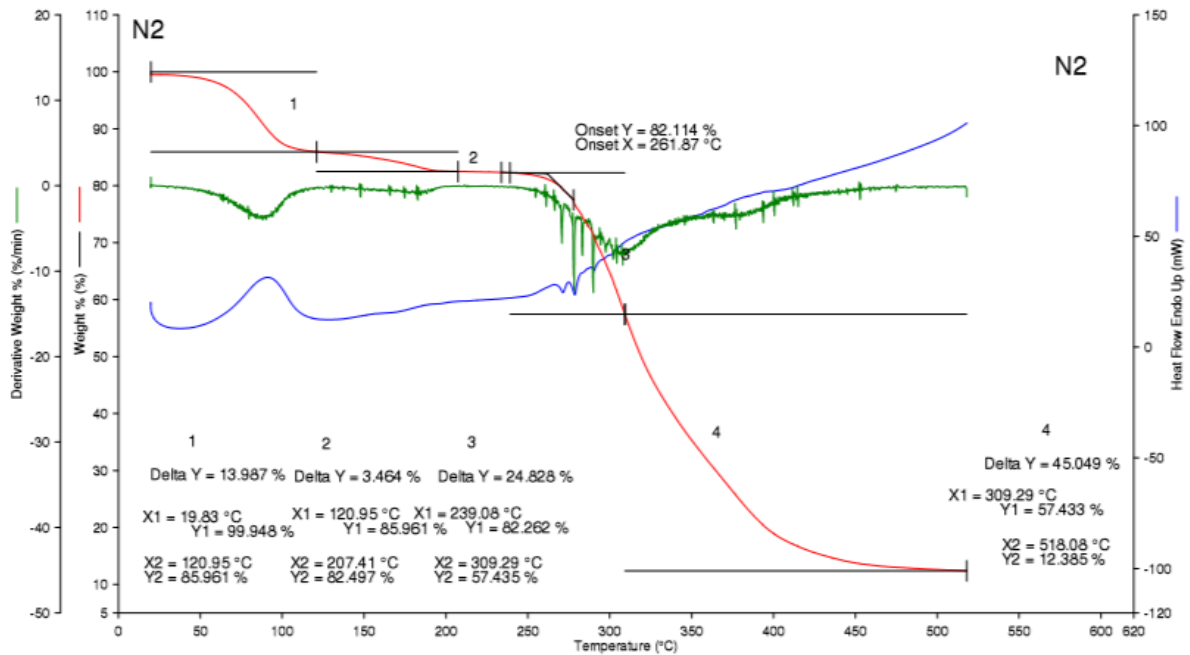
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko_...EBF-005_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-005_1
 Sample Weight: 17.378 mg
 Comment: M: 956, Air, 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

21/02/2020 12:25:51

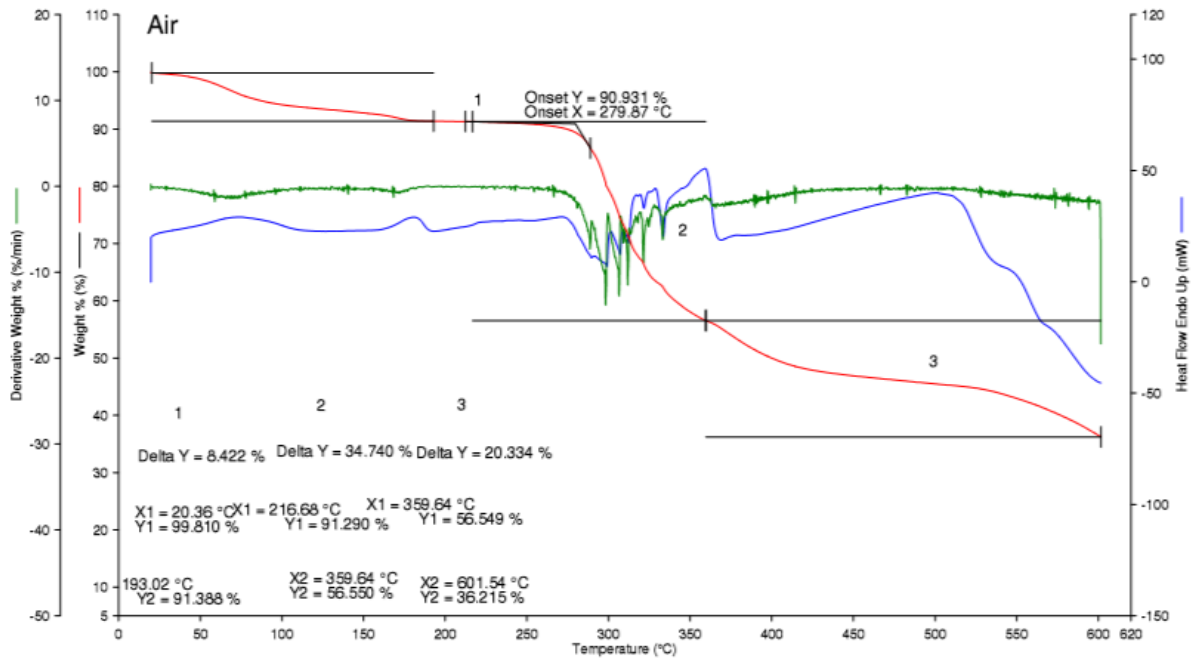
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko_...EBF-005_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-005_2
 Sample Weight: 14.122 mg
 Comment: M: 957, N2, 40 ml/min, Pt



1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

21/02/2020 12:34:47

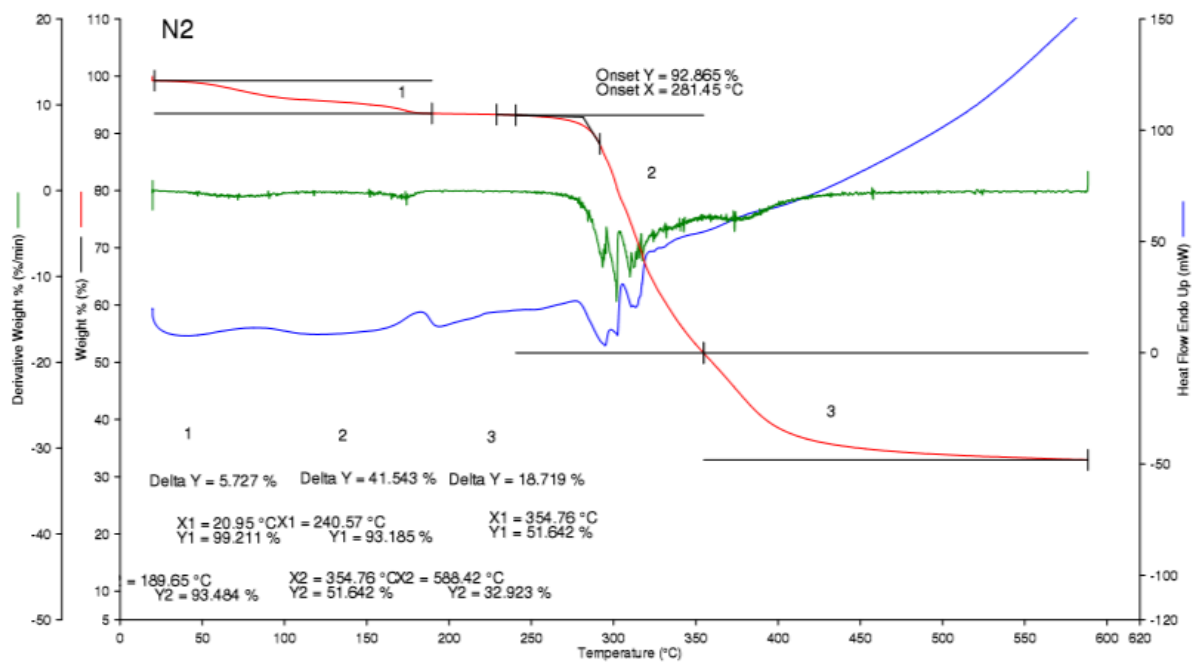
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-151_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-151_1
 Sample Weight: 21.855 mg
 Comment: M: 960, Air, 40 ml/min, Pt



25/02/2020 13:10:32

1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

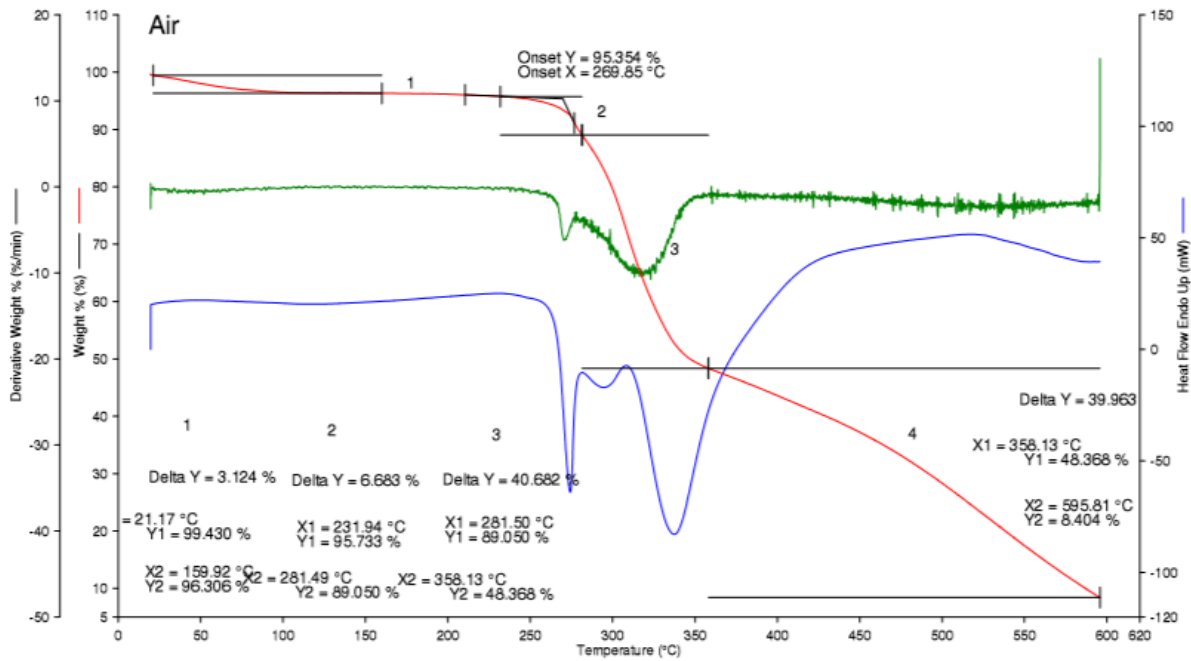
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-151_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-151_2
 Sample Weight: 20.418 mg
 Comment: M: 961, Air, 40 ml/min, Pt



25/02/2020 13:13:26

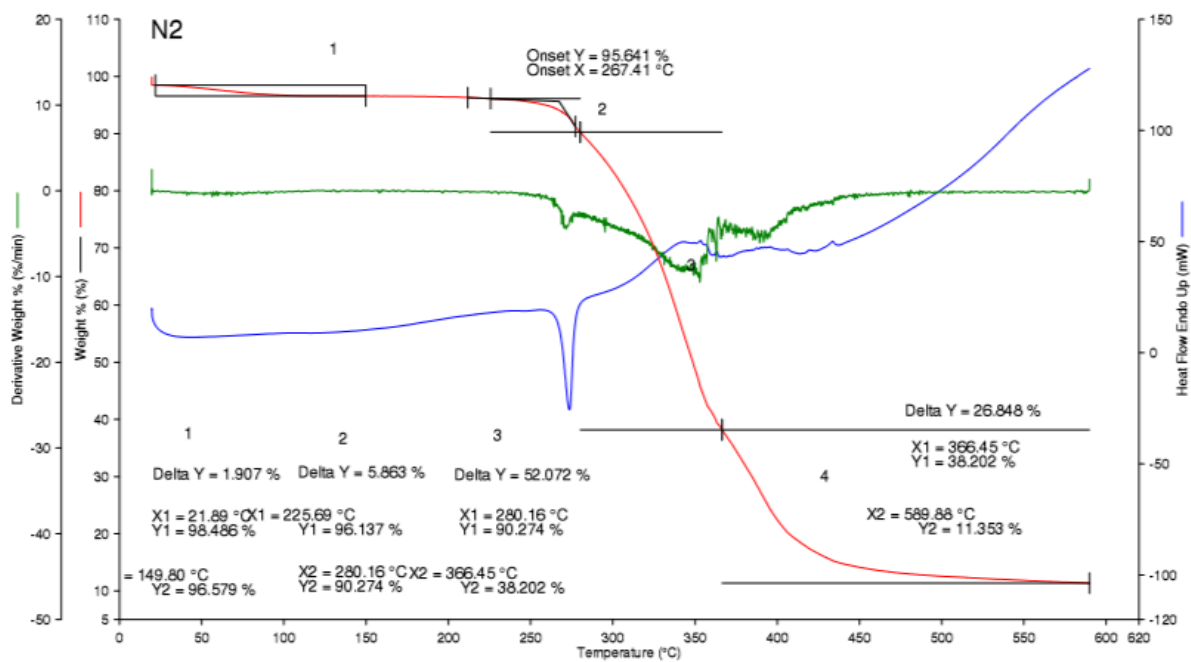
1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

Filename: C:\Data\Manu\Rumblin-Niko...EBF-076_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-076_1
 Sample Weight: 9.213 mg
 Comment: M: 937, Air, 40 ml/min, Pt



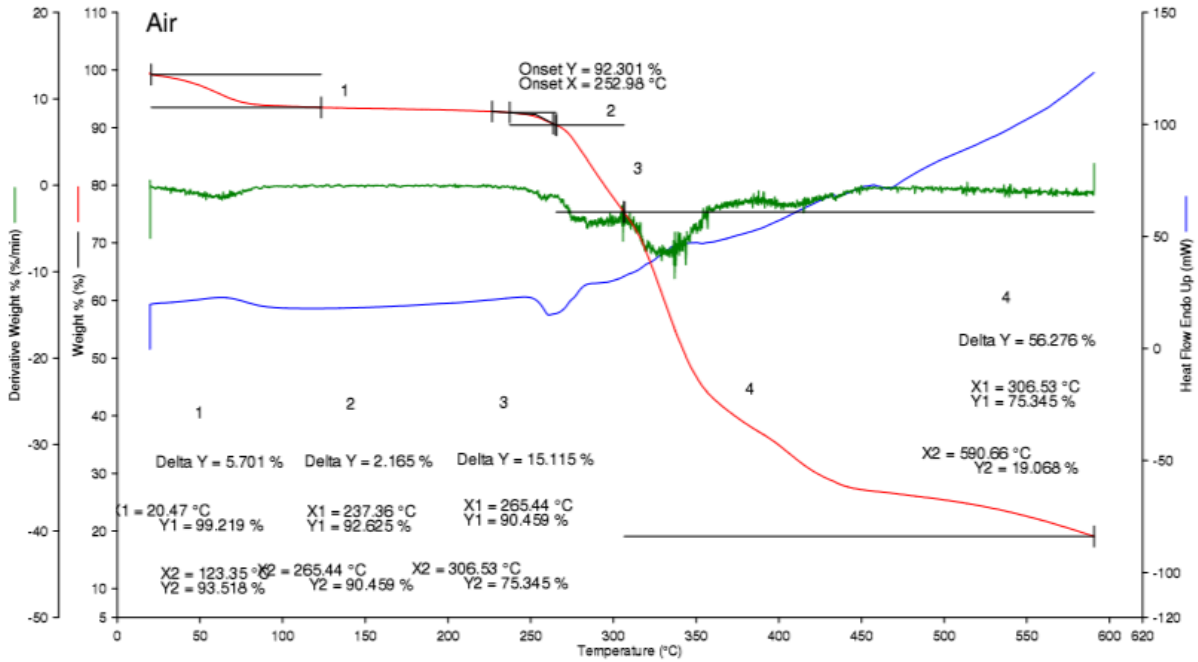
21/02/2020 14:05:30
 1) Hold for 1.0 min at 20.00°C
 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

Filename: C:\Data\Manu\Rumblin-Niko...EBF-076_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-076_2
 Sample Weight: 10.517 mg
 Comment: M: 938, N2, 40 ml/min, Pt



21/02/2020 14:09:01
 1) Hold for 10.0 min at 20.00°C
 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

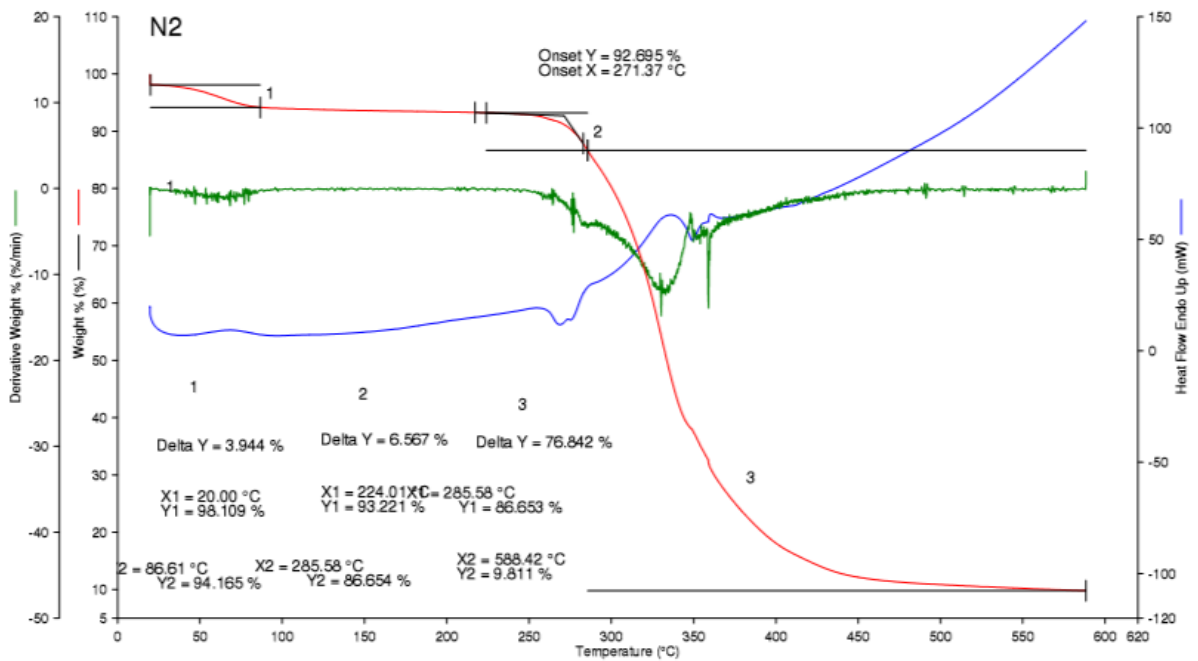
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko_...EBF-088_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-088
 Sample Weight: 7.936 mg
 Comment: M: 941, Air, 40 ml/min, Pt



21/02/2020 14:12:34

1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

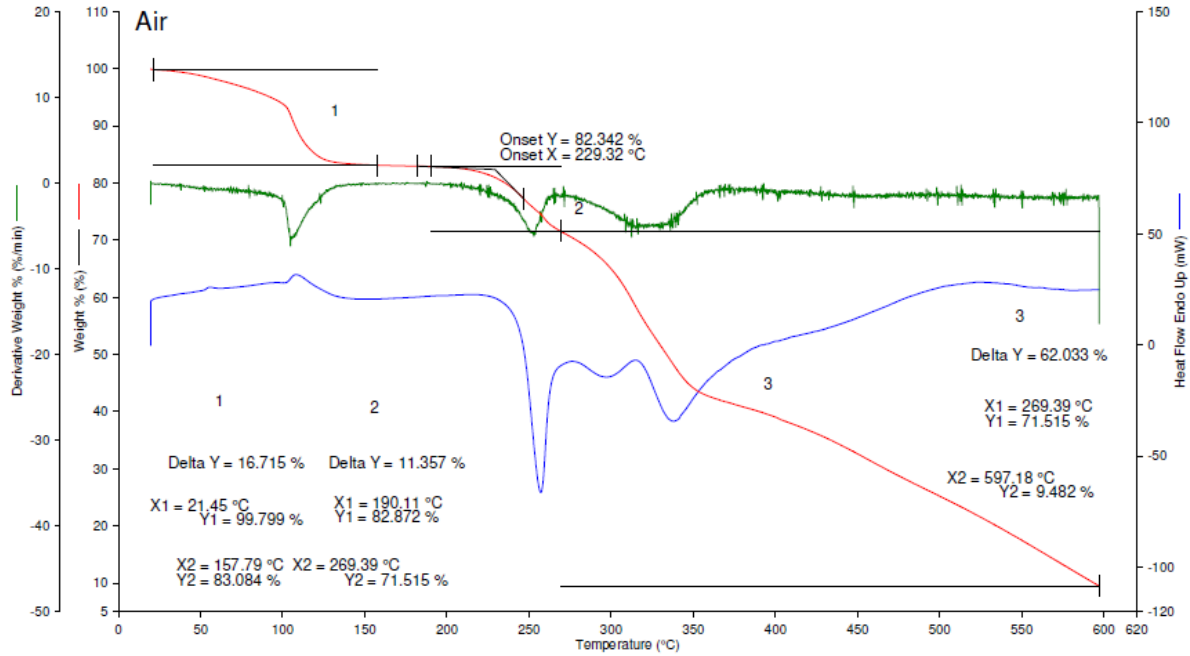
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko_...EBF-088_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-088_2
 Sample Weight: 9.816 mg
 Comment: M: 943, N2, 40 ml/min, Pt



21/02/2020 14:16:43

1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

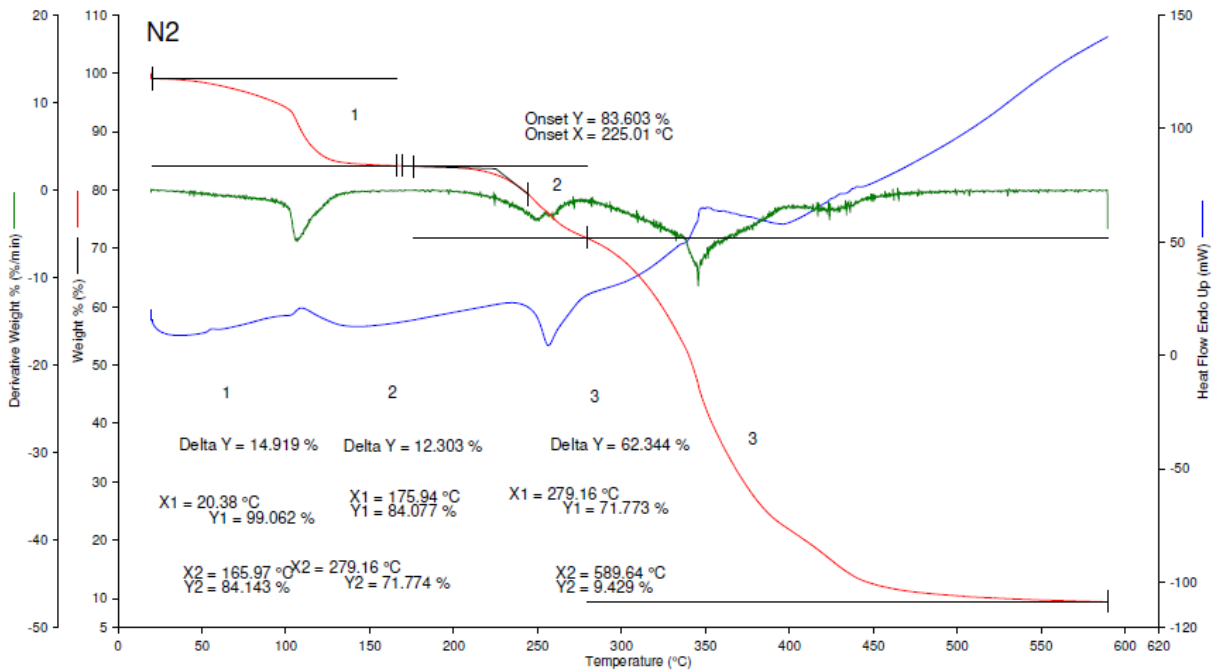
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-099_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-099_1
 Sample Weight: 19.933 mg
 Comment: M: 947, Air, 40 ml/min, Pt



10/03/2020 13:56:24

1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

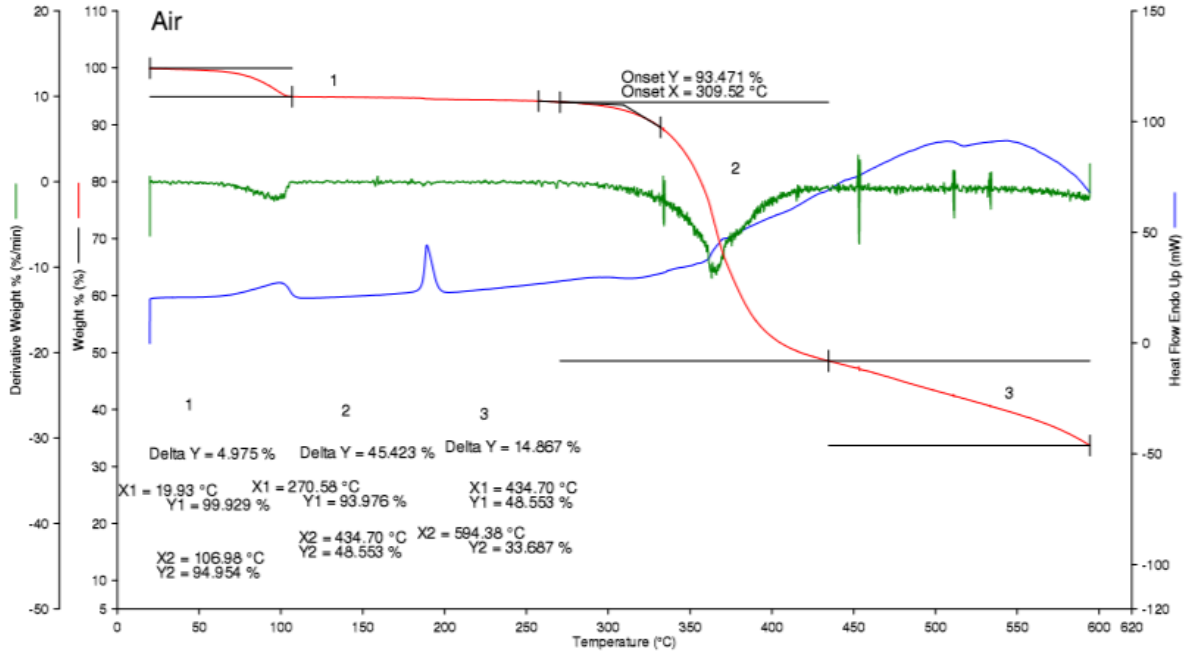
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-099_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-099_2
 Sample Weight: 17.977 mg
 Comment: M: 948, N2, 40 ml/min, Pt



10/03/2020 13:55:00

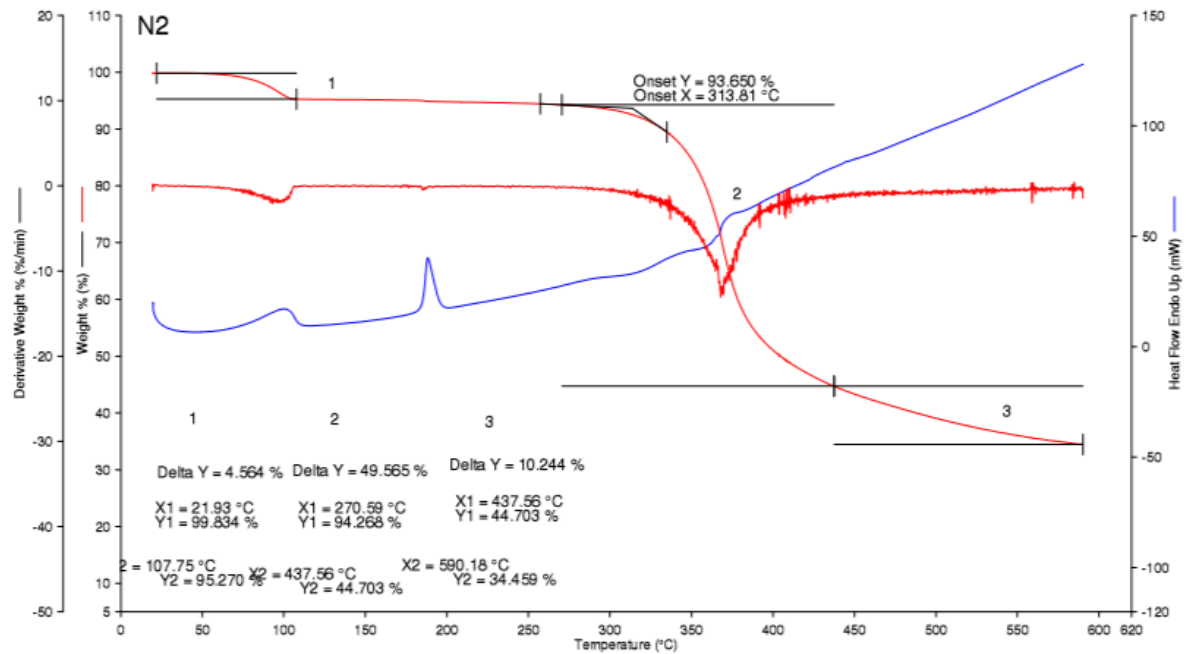
1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-138_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-138_1
 Sample Weight: 7.982 mg
 Comment: M: 982, Air, 40 ml/min, Pt



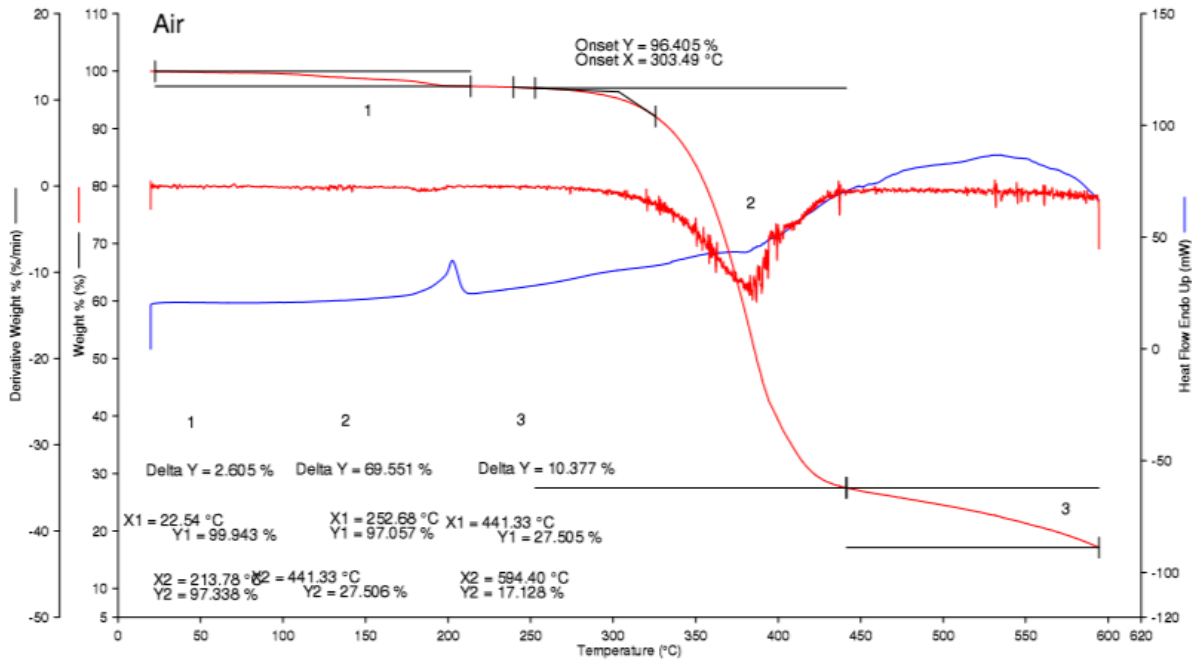
1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min 25/02/2020 13:06:30

Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-138_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-138_2
 Sample Weight: 10.364 mg
 Comment: M: 963, N2, 40 ml/min, Pt



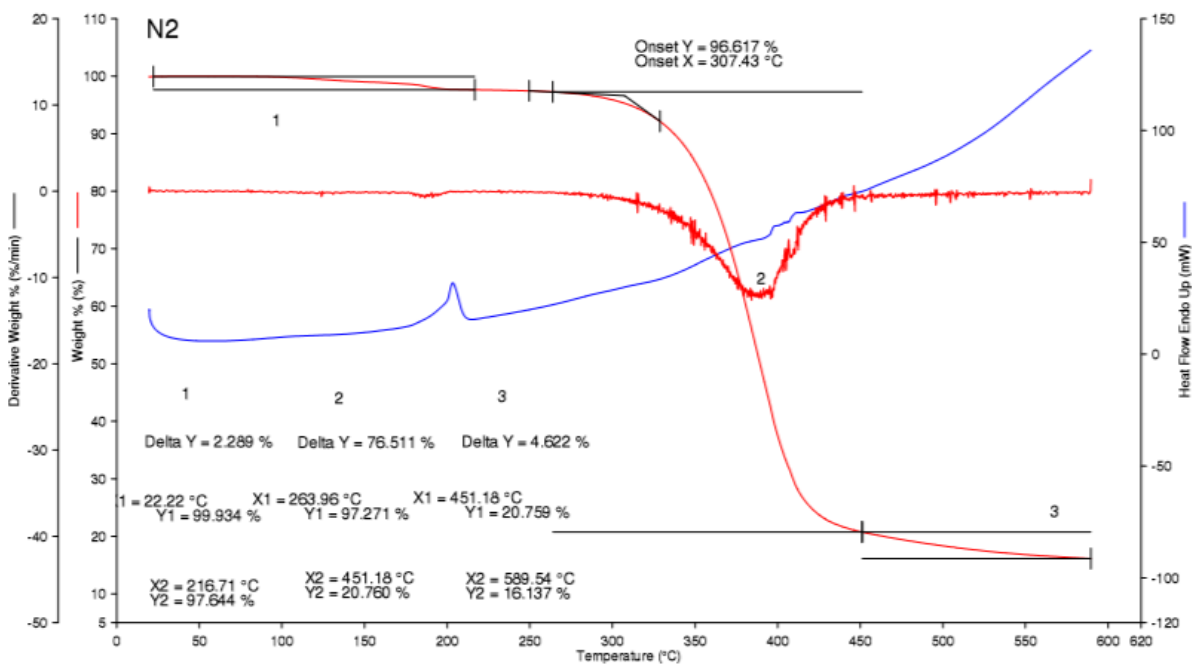
1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min 25/02/2020 13:05:36

Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko_...IEBF-169_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-169_1
 Sample Weight: 9.602 mg
 Comment: M: 964, Air, 40 ml/min, Pt,



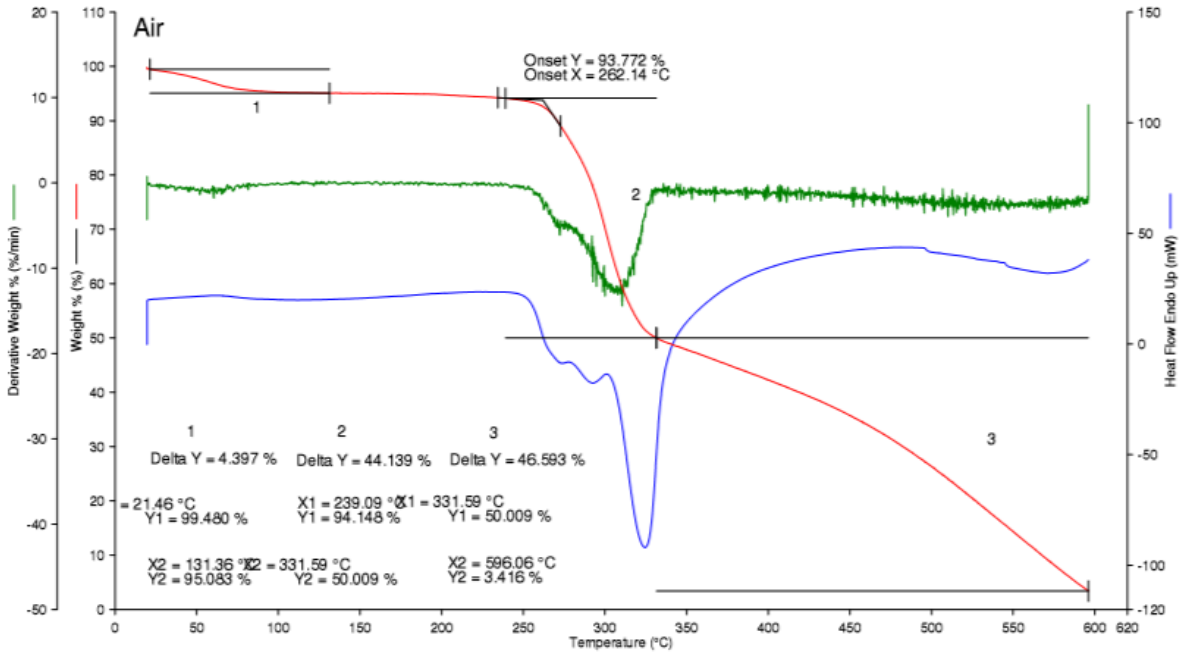
25/02/2020 13:16:43
 1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko_...IEBF-169_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-169_2
 Sample Weight: 10.402 mg
 Comment: M: 965, N2, 40 ml/min, Pt,



25/02/2020 13:22:52
 1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

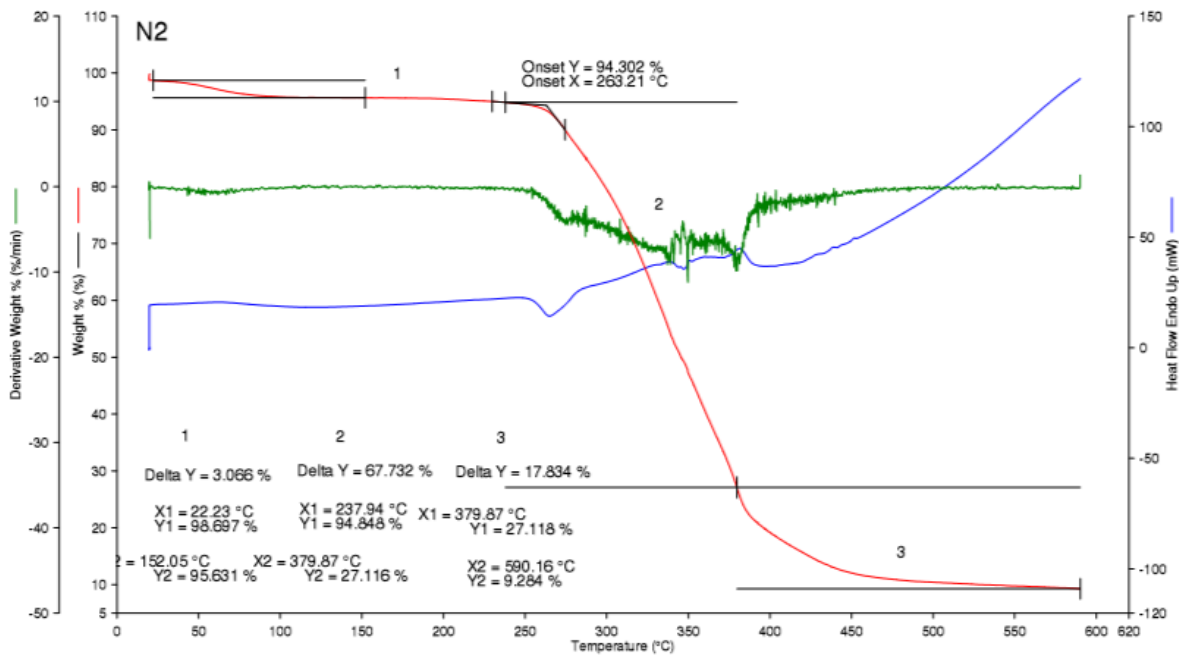
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-054_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-054_1
 Sample Weight: 6.098 mg
 Comment: M: 999, Air, 40 ml/min, Pt.



1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

21/02/2020 13:43:46

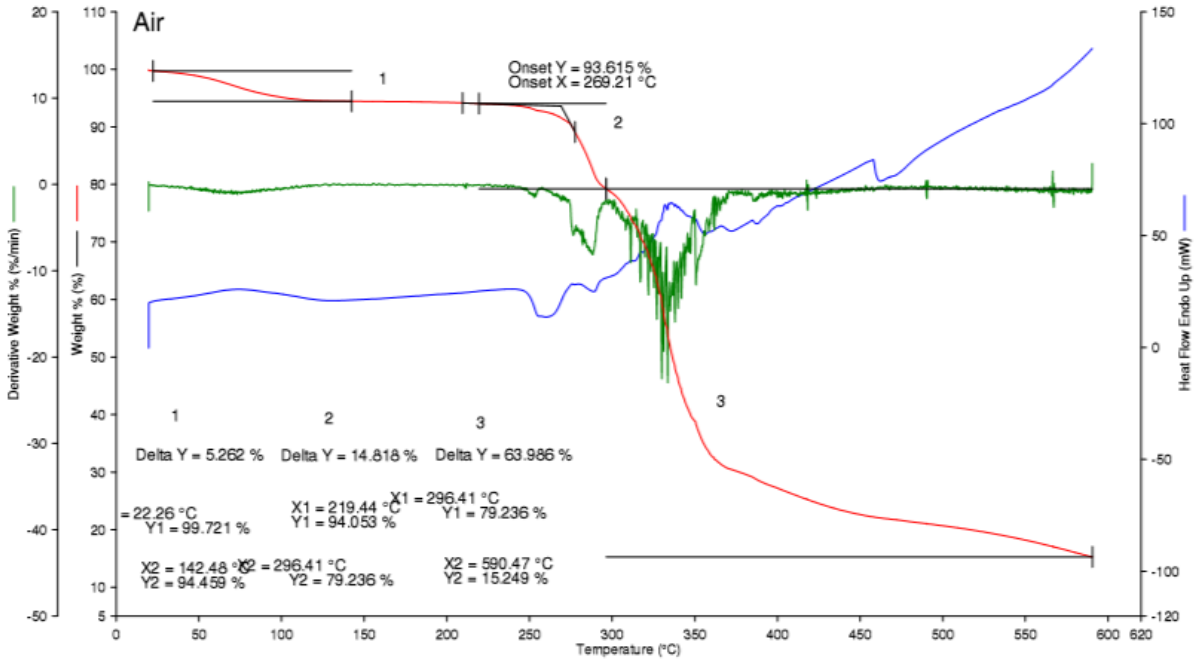
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko...EBF-054_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-054_2
 Sample Weight: 7.149 mg
 Comment: M: 940, N2, 40 ml/min, Pt.



1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

21/02/2020 13:46:42

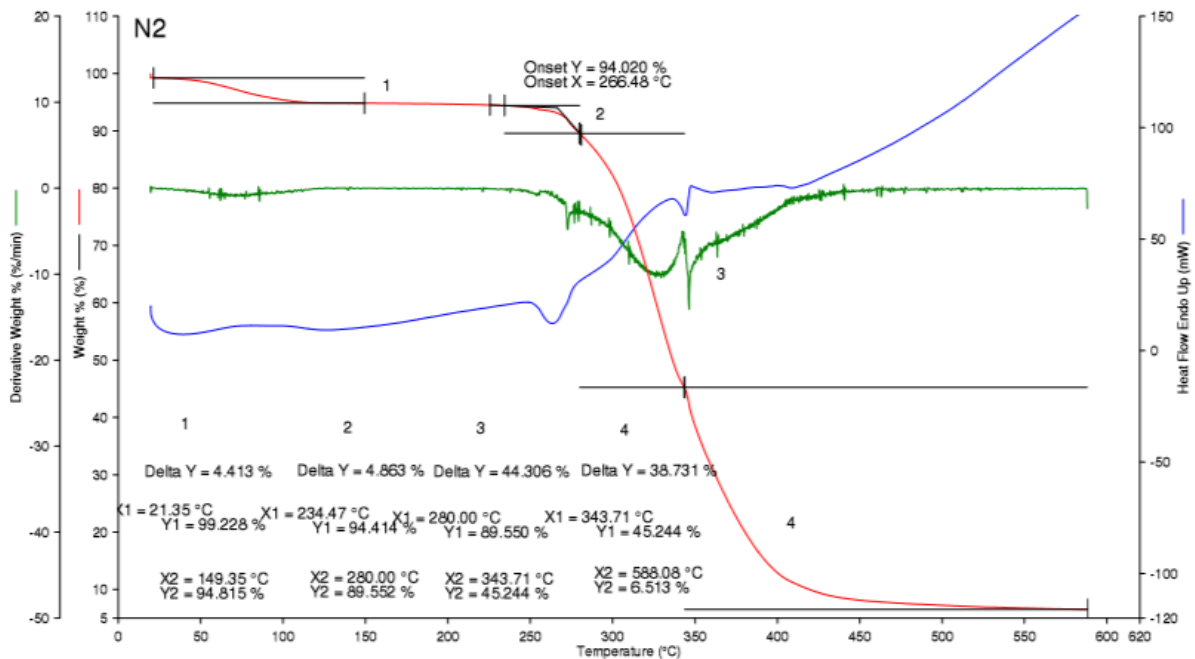
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko_...IEBF-059_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-059_1
 Sample Weight: 12.580 mg
 Comment: M: 949, Air, 40 ml/min, Pt,



21/02/2020 13:51:41

1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

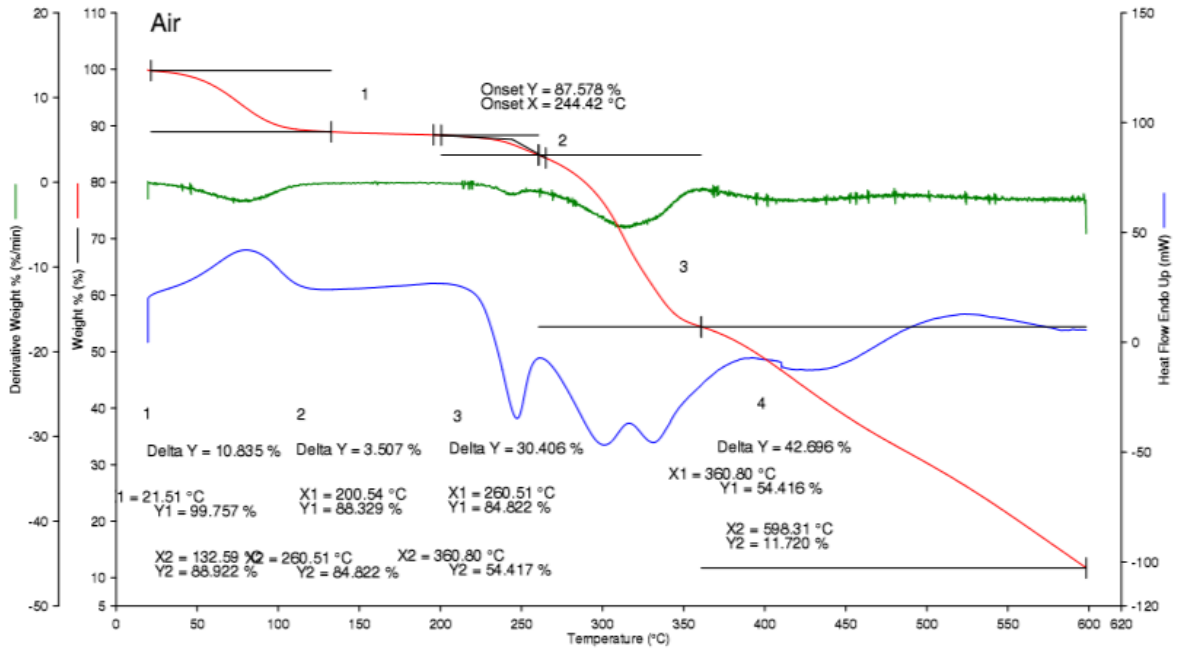
Filename: C:\Data\Manu\Rumbin-Niko_...IEBF-059_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-059_2
 Sample Weight: 12.742 mg
 Comment: M: 955, N2, 40 ml/min, Pt,



21/02/2020 13:59:47

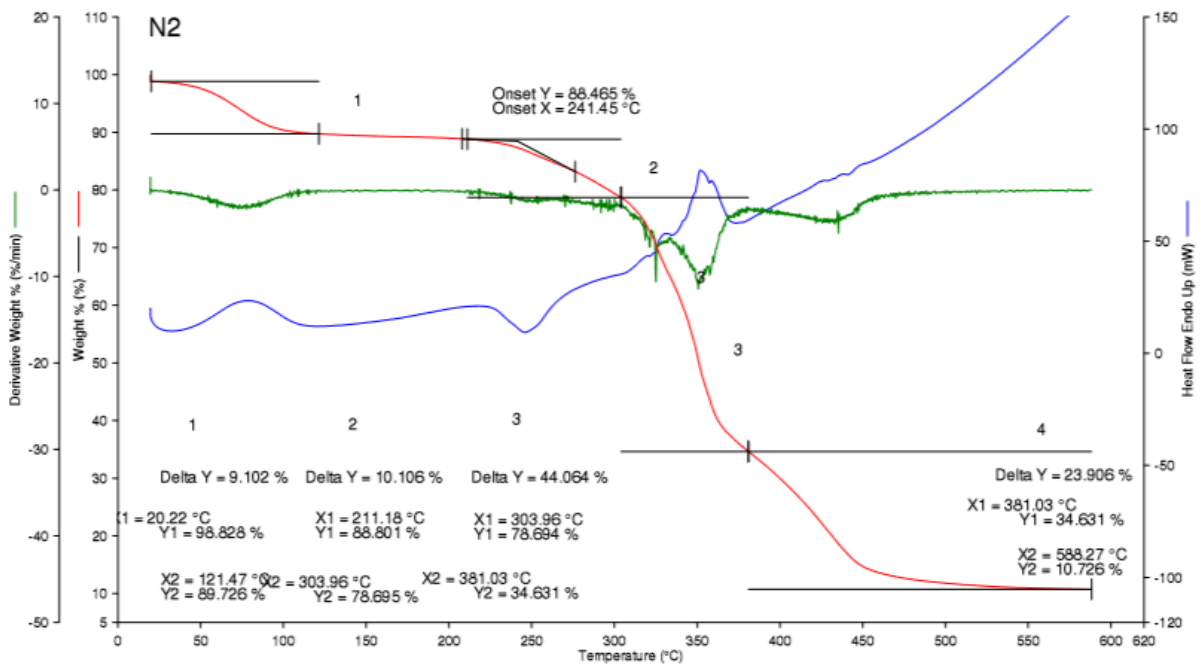
1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

Filename: C:\Data\Maru\Rumblin-Niko_...EBF-098_1.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-098_1
 Sample Weight: 22.573 mg
 Comment: M: 958, Air, 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min 21/02/2020 14:21:31

Filename: C:\Data\Maru\Rumblin-Niko_...EBF-098_2.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBF-098_2
 Sample Weight: 18.384 mg
 Comment: M: 959, N2, 40 ml/min, Pt



1) Hold for 10.0 min at 20.00°C 2) Heat from 20.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min 21/02/2020 14:25:33

