

EPÄORGAANISTEN IONIYHDISTEIDEN EPÄLINEAARISET  
OPTISET MATERIAALIT

Pro gradu-tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

16.4.2017

Henri Malinen

## Tiivistelmä

Tutkielmassa on perehdytty epäorgaanisiin epälineaarisiin optisiin (NLO) materiaaleihin ja tutkittu NLO -ominaisuuksia omaavien hybridimateriaalien valmistusta. Työn kirjallisessa osassa käydään läpi NLO -teoriaa, toisen harmonisen säteilyn (SHG) mittaustekniikoita ja epäorgaanisia NLO -materiaaleja. Kokeellisessa osassa on valmistettu polaarista orgaanisista molekyyleistä ja halogeeniyhdisteistä heikoilla vuorovaikutuksilla sitoutuneita yhdisteitä. SHG -mittausten perusteella SHG -signaalien muodostus oli potentiaalisimpien yhdisteiden osalta vähäinen.

## Esipuhe

Työn kokeellinen osa on suoritettu vuoden 2016 touko- ja syyskuun välisenä aikana ja työtä jatkettiin vuoden 2017 elokuussa lasermittauksien osalta. Työn suorituspaikkana on toiminut Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen epäorgaanisen ja analyttisen kemian osasto. Kirjallinen osuus on kirjoitettu vuoden 2017 kesäkuun ja vuoden 2018 huhtikuun välisenä aikana. Kirjallisuuden etsintään on käytetty Google Scholar ja SciFinder -hakukoneita.

Todella suuret kiitokset haluan antaa työnohjaajalle dosentti Jari Konulle, jota parempaa ohjaajaa en olisi voinut toivoa. Lisäksi haluan kiittää professori Matti Haukkaa ja kokeellisen osan lasermittaukset suorittanutta laboratorioinsinööri Pasi Myllyperkiötä. Suurimmat kiitokset kuuluvat kuitenkin tyttöystävälleni, perheelleni ja ystäväilleni, jotka ovat minut tähän pisteeseen auttaneet.

Jyväskylässä 13.4.2018

Henri Malinen

## Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	ii
Esipuhe.....	iii
Sisällysluettelo .....	iv
Käytetyt lyhenteet .....	viii
1 Johdanto .....	1
2 Epälineaariset optiset materiaalit.....	2
2.1 Teoriaa.....	2
3 Mittaustekniikat.....	5
3.1 Maker fringe.....	5
3.2 Kurtz-Perry.....	6
3.3 Electric field induced second harmonic generation.....	6
3.4 Hyper-Rayleigh scattering.....	6
4 Epäorgaaniset NLO materiaalit.....	7
4.1 Boraatit.....	7
4.1.1 Barium boraatti.....	8
4.1.2 Litium boraatti.....	9
4.1.3 Strontium tetraboraatti.....	10
4.1.4 Beryllium boraatit.....	12
4.1.5 Kadmium kloori boraatti .....	15
4.2 Fosfaatit.....	16
4.2.1 Kaliumdivetyfosfaatti.....	16
4.2.2 Kaliumtitanylyfosfaatti.....	18
4.2.3 Matalan UV-alueen fosfaattiyhdisteet.....	19
4.3 Jodaatit .....	22
4.4 Metallijodaatit .....	22
4.4.1 Kolmiarvoiset metallijodaatit ilman I–O–I -siltoja.....	22
4.4.2 Metallijodaatit ja polyjodaattianionit .....	24
4.4.3 Jodaatit ja vapaan elektroniparin sisältävät kationit.....	26
4.4.4 Siirtymämetalli metallijodaatit .....	29
4.4.5 Kulta(III) ja palladium(II) metallijodaatit.....	33
4.4.6 Muut metallijodaatit .....	34
5 Kirjallisen osan yhteenveto .....	37

## KOKEELLINEN OSA

6 Työn tarkoitus .....	41
7 Työn suoritus ja mittausmenetelmät.....	42
7.1 Käytetyt laitteet .....	42
7.2 Käytetyt reagenssit .....	43
7.3 Synteetit .....	44
7.3 Liuotuskokeet ja kiteytykset.....	46
7.4 Lasermittaukset .....	46
8 Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	47
8.1 Orgaanisten yhdisteiden jodaatti ja bromaatti suolat.....	47
8.1.1 4-aminopyridiini jodaatti suola.....	47
8.1.2 Protonoidut 4-aminopyridiini yhdisteet.....	50
8.2 Dihalogenien ja 4-aminopyridiinien yhdisteet.....	52
8.2.1 4-merkaptopyridiinin ja Jodikloridin yhdisteet .....	52
8.2.2 4-merkaptopyridiinin ja alkuaine bromin yhdisteet.....	60
8.2.3 4-aminopyridiinin ja jodibromidin yhdiste.....	62
8.2.4 4-merkaptopyridiinin ja alkuaine jodin yhdisteet.....	65
8.3 Dihalogenien ja 4-merkaptopyridiinin yhdisteet .....	69
8.3.1 4-merkaptopyridiinin ja jodikloridin yhdisteet.....	69
8.3.2 4-merkaptopyridiinin ja alkuaine bromin yhdisteet.....	76
8.3.3 4-merkaptopyridiinin ja alkuaine jodin yhdisteet.....	79
8.3.4 4-merkaptopyridiinin ja jodibromidin yhdisteet.....	84
8.4 Dihalogenien ja isonikotiinihapon yhdisteet .....	86
8.5 Dihalogenien ja 4-jodopyridiinien yhdisteet .....	94
8.6 4-jodofenyylin ja jodikloridin yhdiste .....	98
8.7 4-syanopyridiinin ja alkuaine jodin yhdiste .....	101
8.8 Dihalogenien ja 4-jodobentsoehapon yhdisteet .....	103
9 Kokeellisen osan yhteenveto .....	105
10 Valmistetut yhdisteet.....	107
11 Synteesiohjeet.....	108
11.1 Jodaatti ja bromaatti yhdisteet.....	108
11.1.1 Yhdisteen 1 synteesi.....	108
11.1.2 Yhdisteen 2 synteesi.....	108
11.1.3 Yhdisteen 3 synteesi.....	109
11.1.4 Yhdisteen 4 synteesi.....	109

11.1.5 Yhdisteen 5 synteesi.....	109
11.1.6 Yhdisteen 6 synteesi.....	110
11.1.7 Yhdisteen 7 synteesi.....	110
11.1.8 Yhdisteen 8 synteesi.....	111
11.1.9 Yhdisteen 9 synteesi.....	111
11.1.10 Yhdisteen 10 synteesi.....	111
11.1.11 Yhdisteen 11 synteesi.....	112
11.1.12 Yhdisteen 12 synteesi.....	112
11.1.13 Yhdisteen 13 synteesi.....	113
11.1.14 Yhdisteen 14 synteesi.....	113
11.1.15 Yhdisteen 15 synteesi.....	113
11.1.16 Yhdisteen 16 synteesi.....	114
11.1.17 Yhdisteen 17 synteesi.....	114
11.1.18 Yhdisteen 18 synteesi.....	115
11.1.19 Yhdisteen 19 synteesi.....	115
11.1.20 Yhdisteen 20 synteesi.....	115
11.1.21 Yhdisteen 21 synteesi.....	116
11.1.22 Yhdisteen 22 synteesi.....	116
11.1.23 Yhdisteen 23 synteesi.....	117
11.1.24 Yhdisteen 24 synteesi.....	117
11.1.25 Yhdisteen 25 synteesi.....	117
11.1.26 Yhdisteen 26 synteesi.....	118
11.1.27 Yhdisteen 27 synteesi.....	118
11.1.28 Yhdisteen 28 synteesi.....	118
11.1.29 Yhdisteen 29 synteesi.....	119
11.1.30 Yhdisteen 30 synteesi.....	119
11.1.31 Yhdisteen 31 synteesi.....	119
11.1.32 Yhdisteen 32 synteesi.....	120
11.1.33 Yhdisteen 33 synteesi.....	120
11.1.34 Yhdisteen 34 synteesi.....	120
11.1.35 Yhdisteen 35 synteesi.....	121
11.1.36 Yhdisteen 36 synteesi.....	121
11.1.37 Yhdisteen 37 synteesi.....	121
11.1.38 Yhdisteen 38 synteesi.....	122
11.1.39 Yhdisteen 39 synteesi.....	122

11.1.40 Yhdisteen 40 synteesi.....	122
11.1.41 Yhdisteen 41 synteesi.....	123
11.1.42 Yhdisteen 42 synteesi.....	123
11.1.43 Yhdisteen 43 synteesi.....	123
11.1.44 Yhdisteen 44 synteesi.....	124
11.1.45 Yhdisteen 45 synteesi.....	124
11.1.46 Yhdisteen 46 synteesi.....	124
11.1.47 Yhdisteen 47 synteesi.....	125
11.1.48 Yhdisteen 48 synteesi.....	125
11.1.49 Yhdisteen 49 synteesi.....	125
11.1.50 Yhdisteen 50 synteesi.....	126
11.1.51 Yhdisteen 51 synteesi.....	126
11.1.52 Yhdisteen 52 synteesi.....	126
11.1.53 Yhdisteen 53 synteesi.....	127
11.1.54 Yhdisteen 54 synteesi.....	127
11.1.55 Yhdisteen 55 synteesi.....	127
11.1.56 Yhdisteen 56 synteesi.....	128
11.1.57 Yhdisteen 57 synteesi.....	128
11.1.58 Yhdisteen 58 synteesi.....	128
11.1.59 Yhdisteen 59 synteesi.....	129
11.1.60 Yhdisteen 60 synteesi.....	129
Kirjallisuusluettelo .....	130
Liitteet .....	137

**Käytetyt lyhenteet**

1D	Yksiulotteinen
3D	Kolmiulotteinen
BBO	Bariumboraatti
BPOB	$\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Br}$
BPOC	$\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Cl}$
DCM	Dichloromethane, dikloorimetaani
EFISHG	Electric field induced second harmonic generation, toisen harmonisen säteilyn mittaussuunnitelma
FHG	Fourth harmonic generation, Neljäs harmoninen säteily
HOMO	Highest occupied molecular orbital, korkein miehitytty molekyyliorbitaali
HRS	Hyper Rayleigh scattering
IR	Infrapuna
KDP	Kaliumdivetyfosfaatti
KTP	Kaliumtitanyylifosfaatti
KBBF	$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$
LBO	Litiumtriboraatti
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital, alin ei-miehitytty molekyyliorbitaali
NLO	Nonlinear optics, epälineaarinen optiikka
OPO	Optical parametric oscillator, optinen parametrisen värähtelijä
PBO	Lyijytetraboraatti
SBO	Strontiumtetraboraatti
SHG	Second harmonic generation, toinen harmoninen säteily
SOJT	Second order Jahn-Teller effect, toisen kertaluvun Jahn-Teller efekti
THF	Tetrahydrofuran, tetrahydrofuraani
THG	Third harmonic generation, kolmas harmoninen säteily
UV	Ultravioletti



## 1 Johdanto

Tutkielman kirjallisessa osassa perehdytään epäorgaanisiin NLO -materiaaleihin. Aluksi käydään lyhyesti läpi NLO:n teoriaa keskittymällä enemmän SHG -teoriaan, jonka jälkeen käydään läpi SHG -mittausmenetelmiä. Seuraavaksi siirrytään epäorgaanisiin NLO -materiaaleihin, joista käydään läpi fosfaatti-, jodaatti- ja boraattiyhdisteet.

Tutkielman kokeellisessa osassa oli tarkoitus valmistaa SHG -aktiivisia NLO -materiaaleja polaaristen orgaanisten yhdisteiden ja erilaisten halogeeniyhdisteiden reaktioiden avulla. Tavoitteena oli saada yhdisteet muodostamaan polaarisia ketjuja, joissa yhdisteiden dipolimomentit vahvistaisivat toisiaan ja näin saisivat aikaan SHG -aktiivisuutta. Saaduille tuotteille määritettiin kiderakenne yksikideröntgendiffraktiolla ja suoritettiin lasermittauksia SHG -ominaisuuksia varten.

## 2 Epälineaariset optiset materiaalit

Epälineaariset optiset materiaalit (NLO, nonlinear optics) ovat laaja yhdisteryhmä ja ne vaihtelevat täysin orgaanisista yhdisteistä aina täysin epäorgaanisiin yhdisteisiin. NLO -materiaalit pystyvät vaikuttamaan sähkömagneettisen säteilyn taajuuteen epälineaarisesti, joten niillä on paljon sovelluksia mm. laser-tekniikassa, spektroskopiassa ja informaatioteknologiassa. Epälineaarinen optiikka on myös vaikuttanut suuresti tieteen kehitykseen ja se on ollut osana ainakin yhdeksää Nobelin palkintoa.<sup>1</sup>

Hyvällä NLO -materiaalilla tulisi olla epälineaaristen optisten ominaisuuksien lisäksi läpinäkyvyyttä UV -alueelta aina IR -alueelle. Kiteiden kasvatus pitäisi olla helppoa, nopeaa ja kiteiden pitäisi kasvaa tarpeeksi suuriksi. Yhdisteillä pitäisi myös olla kemiallista ja fyysistä kestävyyttä, kuten ei-hygroσκοoppisuutta, laserin ja lämmönkestoa. Yhdisteitä pitäisi pystyä myös mekaanisesti muokkaamaan esim. hiomalla linsseiksi.

### 2.1 Teoriaa

Valon sähkökenttä voi vuorovaikuttaa voimakkaasti molekyylin rakenneosasten kanssa, joka johtaa niiden voimakkaaseen polarisaatioon. Polarisaatiota voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä:

$$P_i = \mu_i = \alpha_{ij} E_j \quad (1)$$

jossa  $P_i$  on kokonaispolarisaatio,  $\mu_i$  on dipolimomentti,  $E_j$  on ulkoinen sähkökenttä,  $\alpha$  on lineaarisen polarisaation tensori ja  $i$  ja  $j$  ovat molekylaarisen kehyksen komponentteja.

Makroskooppisella tasolla yhtälö voidaan kirjoittaa muotoon

$$P_i = \chi_{ij} E_j \quad (2)$$

jossa  $\chi_{ij}$  on lineaarinen susceptibiliteetti tensori, kun materiaalilla ei ole merkittäviä molekyylien välisiä vuorovaikutuksia.

Valon intensiteetin ollessa pieni elektronien polarisaatio on lineaarisesti verrannollinen sähkökentän vahvuuteen. Kun valon intensiteetti kasvaa suuremmaksi, ja sen sähkökenttä on suurempi kuin materiaalilla, muuttuu elektronien polarisaatio epälineaariseksi verrattaessa sähkökentän vahvuuteen. Tämä epälineaarinen riippuvuus voidaan ilmaista yhtälöllä

$$\mu_i(E) = \mu_i(0) + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (3)$$

makroskooppisella tasolla voidaan yhtälö kirjoittaa seuraavasti:

$$P_i(E) = P_i(0) + \chi_{ijk}^1 E_j + \chi_{ijk}^2 E_j E_k + \chi_{ijkl}^3 E_j E_k E_l + \dots \quad (4)$$

jossa  $\chi^n$  ovat lineaariset ja epälineaariset susceptibiliteetit ja  $P_i(0)$  on materiaalin luontainen dipolimomentti.

Polarisaation epälineaarisuus saa aikaan materiaalin optiset epälineaariset ominaisuudet. Materiaalin epälineaaristen vasteiden suuruus ja suunta riippuu sen molekyylien elektronirakenteesta ja niiden makroskooppisesta järjestymisestä kiinteässä tilassa, joten niiden epälineaarisia ominaisuuksia voidaan optimoida rakennekemialla.<sup>2</sup>

Epälineaarisen optiikan (NLO) tyyppinä on monia, mutta yleisin niistä on toisen kertaluvun säteily (second harmonic generation, SHG). SHG -materiaaleja käytetään yleisesti lasereitten linsseinä, joten niillä on paljon kaupallisia ominaisuuksia.

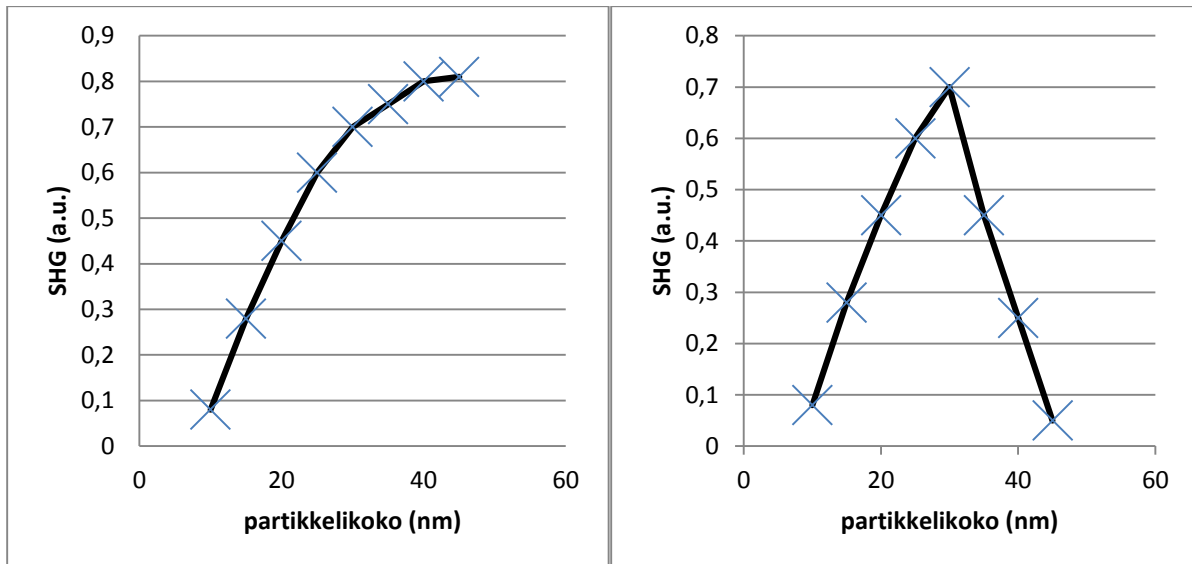
SHG:ssä valon taajuus ja aallonpituus vuorovaikuttavat materiaalin toisen asteen susceptibiliteetin kanssa, joka on yhtälössä 4 kuvattu termillä  $\chi_{ijk}^2$ . Tämä vuorovaikutus saa aikaan aallon toisen asteen taajuuden, joka on esitetty yhtälössä 5.

$$\omega_2 = 2\omega_1 \quad (5)$$

$\omega_2$  on uusi valon taajuus ja  $\omega_1$  on alkuperäinen valon taajuus. SHG -ominaisuuksia voidaan parantaa, jos alkuperäinen ja uusi aalto saadaan vuorovaikuttamaan keskenään. Vuorovaikutuksen ansiosta aaltojen intensiteetit vahvistavat toisiaan, jolloin puhutaan ilmiöstä nimeltä vaihesopivuus. Yhdensuuntaisten aaltojen vaihesopivuutta kuvataan yhtälöllä

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 \quad (6)$$

missä  $\Delta k$  on vaihe-ero,  $k_2$  toisen harmonisen säteilyn aaltoluku ja  $k_1$  alkuperäisen säteilyn aaltoluku. Todellisuudessa alkuperäisellä ja saadulla valolla on kuitenkin aina vaihe-eroa, joka johtuu materiaalin taitekertoimesta.<sup>3</sup> Vaihesopivuus havaitaan, kun mitattavan aineen partikkelikokoa kasvatetaan ja samaan aikaan SHG -signaalin intensiteetti kasvaa, kunnes se vakioituu tietyssä pisteessä. Aineen ollessa ei-vaihesopiva alkaa sen intensiteetti laskea, kun partikkelikoko nousee liian suureksi (kuva 1).<sup>4</sup> SHG:llä on kaksi erilaista vaihesopivuutta I ja II, joista I-vaihesopivuudessa kahdella fotonilla on sama polarisaatio ja II-vaihesopivuudessa fotonit ovat ortogonaalisesti polarisoituneet.<sup>5</sup>



Kuva 1. Kuvitteelliset vaihesopivuusmittaukset. Vasemmalla vaihesopivan yhdisteen ja oikealla ei-vaihesopivan yhdisteen tulokset.

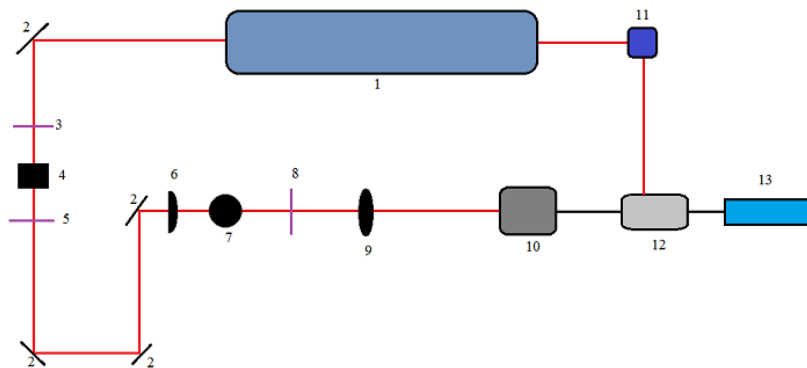
SHG -materiaalin tulee olla ei-sentrosymmetrinen, sillä sentrosymmetrisissä rakenteissa yhtälöiden 3 ja 4 termit  $\chi_{ijk}^2$  ja  $\beta_{ijk}$  nollaantuvat ja näin myös yhdisteen SHG aktiivisuus häviää.<sup>6</sup> SHG materiaalin on myös oltava polarisoituva ja sen varausjakauman on oltava asymmetrinen. Nämä molemmat ominaisuudet kasvattavat  $\chi_{ijk}^2$  ja  $\beta_{ijk}$  termien arvoa näin ollen myös SHG:n vahvuutta. Parhaiten näitä ominaisuuksia edistävät dipolaariset ja voimakkaasti polarisoituvat luovuttaja- $\pi$ -vastaanottaja ryhmät.<sup>7</sup>  $\pi$ -ryhmä on helposti polarisoituva ryhmä, jonka kautta varauksen siirto tapahtuu.  $\pi$ -ryhmät ovat myös konjugoituneita ja näin ne lisäävät koko yhdisteen elektroniliikkuvuutta.  $d^0$  - siirtymämetalleilla ja vapaan stereokemiallisesti aktiivisen elektroniparin omaavilla kationeilla on toisen kertaluvun Jahn-Teller -vääristymistä (SOJT, second-order Jahn-Teller), joka edistää polarisaatiota. SOJT perustuu rakennemuutokseen kun perusenergiatila vuorovaikuttaa matalalla olevan virittyneen energiatilan kanssa. Vääristymistä tapahtuu kun energiaväli on tarpeeksi pieni korkeimman miehitetyn orbitaalin (HOMO, highest occupied molecular orbital) ja alimman ei-miehitetyn orbitaalin (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) välillä. SOJT johtaa asymmetriseen koordinaatioon, kuten sidospituuksien vaihteluun, ja näin edelleen polaarisiin rakenteisiin.<sup>8</sup>

### 3 Mittaustekniikat

NLO -ominaisuudet perustuvat valon sähkökentän vuorovaikutuksiin polarisaation kanssa, joten ominaisuuksia pitää mitata valonlähteellä. NLO -ominaisuudet ovat myös varsin heikkoja, joten parhaiten niiden määrittämiseen sopivat laserit.

#### 3.1 Maker fringe

Maker fringe -menetelmässä määritetään epälineaarisuudelle numeroarvo yksittäiskiteestä, kun sitä säteilytetään laserilla. Menetelmä perustuu ”vapaisiin” ja ”sidottuihin” harmonisiin aaltoihin. Sidotut aallot syntyvät kiteen sisällä ja vapaat aallot syntyvät sisääntulopinnalla. Vapailla ja sidotuilla aalloilla on eri kiihtyvyydet, joka saa aikaan interferenssireunoja harmonisessa voimassa  $P_2\omega$ . Harmoninen voima saadaan laskettua kulman  $\theta$  funktiona, kun kideä käännetään mittauksessa, tarkastelemalla vapaitten ja sidottujen aaltojen interferenssejä Maxwellin yhtälöiden avulla. Harmonisen voiman maksimeista saadaan selville kiteen epälineaarisuuden numeerinen arvo, kun maksimeita verrataan fotodiodin kautta tulevan referenssin kanssa.<sup>9</sup> Esimerkki Maker fringe -laitteistosta on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Kaavakuva mahdollisesta Maker fringe -laitteistosta: Laser (1), peilejä (2),  $\lambda/2$  taso (3), polarisaattori (4), IR-filtteri (5), linssi (6), pyörivä näytepidike (7), SHG -filtteri (8), analysaattori (9), valomonistinputki (10), fotodiodi (11), boxcar (12), tietokone (13).

### 3.2 Kurtz-Perry

Kurtz-Perry -menetelmä on eniten käytetty mittausta menetelmä NLO -materiaaleille. Menetelmän suosio johtuu sen helppoudesta ja nopeudesta. Menetelmässä ei tarvita yksittäiskidettä, vaan mitattava näyte jauhetaan homogeeniseksi ja se siivilöidään erikokoisten siivilöiden läpi, jotta partikkelikoko saadaan samankokoiseksi. Homogeeninen jauhe mitataan laserilla, jolloin saadaan selville näytteen NLO -ominaisuuksia ja suuruusluokka arvio epälineaarisuus kertoimesta  $d$ . Menetelmällä ei saada selville näytteen tarkkaa epälineaarisuusarvoa, sen sijaan sillä saadaan mitattua intensiteetin suuruus suhteessa standardiin sekä näytteen vaihesopivuus (kuva 1). Tarkan epälineaarisuuden määrittämiseen joudutaan käyttämään Maker fringe -menetelmää. Kurtz-Perry -menetelmä sopiikin parhaiten näytejoukon seulontaan.<sup>4</sup>

### 3.3 Electric field induced second harmonic generation

Electric field induced second harmonic generation -menetelmässä (EFISHG) näyte liuotetaan ja siihen johdetaan sähkökenttä, joka saa näytteen dipolaariset molekyylit järjestäytymään säännöllisesti. Järjestäytyminen rikkoo molekyylin sentrosymmetrisyyden, mikä saa edelleen aikaan SHG -signaalin. EFISHG -menetelmässä on tarkoitus määrittää hyperpolarisoituvuus  $\beta$ , joka saadaan selville mittaustuloksesta ja se voidaan kirjoittaa parametrina muodossa  $\gamma + \mu\beta/5kT$ .  $\beta$ :n saamiseksi tulee kuitenkin vielä määrittää dipolimomentti  $\mu$  ja kolmannen asteen hyperpolarisoituvuus  $\gamma$ .<sup>10</sup>

### 3.4 Hyper-Rayleigh scattering

Hyper-Rayleigh scattering -menetelmässä (HRS) selvitetään hyperpolarisoituvuus  $\beta$ . Menetelmä perustuu epäkoherenttiin kahden fotonin sirontaan. Tässä tekniikassa nestemäinen näyte viritetään laserin taajuudella  $\omega$ , jonka jälkeen sironneet fotonit havaitaan taajuudella  $2\omega$ . Parametrin  $\beta$  -arvo saadaan selville, kun sirontaintensiteetti mitataan kromofori -konsentraation funktiona ja suoritetaan vertailu liuottimesta tai standardista saatuihin sirontaintensiteetin tuloksiin. HRS -menetelmän yksinkertaisuus mahdollistaa näytteiden nopeamman seulonnan verrattaessa EFISHG -menetelmään. HRS -menetelmällä voidaan määrittää  $\beta$ :n arvo varatuille

proteiineille, metallikompleksi-ioneille ja johdeliukoksille, joihin EFISHG -menetelmää ei voida käyttää. HRS -menetelmän ongelmia ovat  $2\omega$  taajuudella olevien fotonien mahdollinen lineaarinen absorptio, joka pienentää HRS -intensiteettiä. Resonanssi lähellä taajuutta  $2\omega$ , joka pienentää mitattua  $\beta$ :n arvoa. Fluoresenssin aiheuttama kaksi-fotoni absorptio, joka nostaa  $2\omega$  taajuuden intensiteettiä virheellisesti liian suureksi.<sup>11</sup>

## 4 Epäorgaaniset NLO materiaalit

Epäorgaaniset yhdisteet ovat hallinneet kaupallisten NLO materiaalien kenttää ilmiön löytymisestä saakka. Kaupallisesti vanhimpia ja suosituimpia yhdisteitä ovat erilaiset fosfaatit ja boraatit. Yhdisteet ovat kuitenkin vanhoja ja niiden NLO -ominaisuudet ovat myös osaltaan rajoittuneita. Boraatit ja fosforiitit ovat myös EU:n kriittisten aineiden listalla, joten niille on etsittävä korvaavia vaihtoehtoja.<sup>12</sup> Epäorgaanisten yhdisteiden etuna, verrattuna orgaanisiin yhdisteisiin, on niiden rakennekemian ja morfologian joustavuus, materiaalien lujuus, stabiilius ja metallien SOJT-ominaisuudet (second-order Jahn-Teller).<sup>13</sup>

### 4.1 Boraatit

Boraatit on paljon käytetty ryhmä NLO materiaaleissa, niiden monimuotoisten kidemuotojen takia. Boraattien monimuotoisuus johtuu niiden kyvystä muodostaa erikokoisia boraatteja  $\text{BO}_3$  ja  $\text{BO}_4$  -ryhmien avulla. Vuoteen 1998 mennessä kaikista raportoiduista boraatti materiaaleista 36 % oli ei-sentrosymmetrisiä, kun muista epäorgaanisista materiaaleista vain 15 % oli ei-sentrosymmetrisiä.<sup>14</sup> Kemiallisilta ominaisuuksiltaan boraattiryhmä on käyttökelpoinen NLO materiaalin osana, koska se on anioninen. Boraattiryhmä myös muodostaa  $\text{BO}_3$  -tasoon kohtisuoria  $\pi$  -vuorovaikutuksia ja suuren sidospolarisaation omaavia kovalenttisia sidoksia.

### 4.1.1 Bariumboraatti

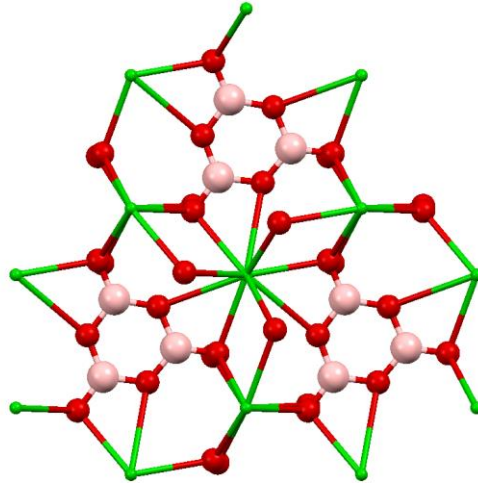
Barium boraatti eli  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  on polymorfinen yhdiste, jolla tunnetaan sekä  $\alpha$ - että  $\beta$ -muoto. Näistä  $\beta$ -muoto on NLO aktiivinen, koska  $\alpha$  on sentrosymmetrinen.  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  eli BBO (beta barium borate) muuttuu  $\alpha$ -muotoon lähellä  $925\text{ }^\circ\text{C}$  astetta.<sup>14</sup> Kaupalliset kiteet valmistetaan TSSG (top seeded solution growth) metodin avulla sulatteista, jotta sulamispiste saataisiin alle  $925\text{ }^\circ\text{C}$ . Sulatteista parhaiten toimivia ovat  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaF}$  ja niiden seokset. BBO:sta voidaan valmistaa myös ohutfilmejä.<sup>15</sup>

BBO:lla on paljon ominaisuuksia, jotka tekevät siitä hyvän NLO -materiaalin. Ensinnäkin BBO:n  $d_{ijk}$  -arvo on suuri, jonka takia se sopii hyvin SHG -materiaaliksi. Yhdisteellä on myös hyvä läpinäkyvyys laajalla aallonpituusalueella, myös UV-alueella, joka tekee siitä sopivan materiaalin myös neljännen ja viidennen harmonisen generaation tuottamiseen. Yhdisteellä on vaihesopivuutta ja se kestää hyvin intensiivistä lasersäteilyä.<sup>16</sup>

BBO:n avaruusryhmästä on saatu eriäviä tuloksia. Vuonna 1982 yhdisteen rakenne raportoitiin kuuluvan avaruusryhmään  $R3$ , mutta lähelle ryhmää  $R3c$ . Vuotta myöhemmin yhdisteen kiderakenne raportoitiin ratkeavan  $R3c$  ryhmässä, eri tutkimusryhmän toimesta.<sup>17</sup> Vuonna 1998 ilmestyneessä julkaisussa löydettiin, että kokeellinen data sopii kuitenkin paremmin ryhmään  $R3$ .<sup>18</sup>

Yhdisteen rakenne koostuu  $\text{Ba}^{2+}$  -kationeista ja eristetyistä  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$  -renkaista (kuva 3), jotka pakkautuvat päällekkäin. Renkaiden muodostamat tasot ovat sijoittuneet täydellisesti kohtisuoraan polaarista akselia kohti, mikä saa aikaan korkean  $d_{22}$  -arvon. B–O -sidosten sidospituudet vaihtelevat välillä n.  $1.32\text{--}1.41\text{ \AA}$  ja Ba–O -sidosten pituudet n.  $2.67\text{--}2.84\text{ \AA}$ . Ba–O -sidosten vaikutus ei ole yhtä suuri kuin B–O -sidosten vaikutus  $d_{22}$  -arvoon, mutta ne kuitenkin vaikuttavat tärkeänä osana yhdisteen yhteenlaskettuun kokonaisintensiiteettiin.<sup>19</sup>





Kuva 3.  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -yhdisteen muodostamat B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> -renkaat.<sup>19</sup> Alkuaineiden värikoodit: •B, •Ba, •O.

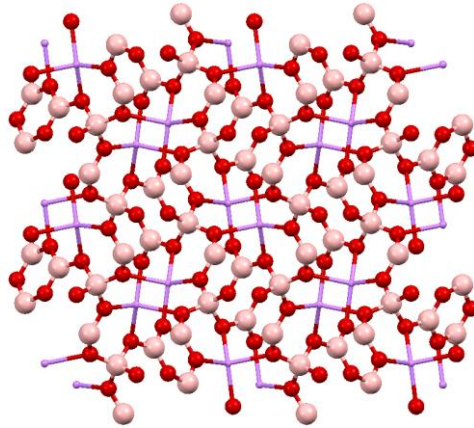
#### 4.1.2 Litiumboraatti

Litiumboraatti (LBO, LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) -kiteitä voidaan valmistaa monilla kiteytysmenetelmillä. Aluksi kiteitä valmistettiin kiinteiden aineiden reaktioilla ja höyrykerrostamisella. Myöhemmin saatiin parempia ja suurempia kiteitä sulatteiden avulla käyttäen TSSG:tä (top seeded solution growth). B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -ryhmän suuri viskositeetti kuitenkin haittaa yhdisteen kiteytymistä. Viskositeetin alentamiseen on käytetty eri vastaioneja, joista parhaiten on toiminut MoO<sub>3</sub>. Nykyään MoO<sub>3</sub> -sulatteista on saatu lähes 2 kg kiteitä.<sup>20</sup>

Litiumboraatin avulla saadaan aikaan sekä SHG:tä että kolmannen asteen harmonista generointia, eli THG:tä. LBO on monesta suunnasta epälineaarisesti aktiivinen ja sitä voidaan käyttää myös UV -alueella. LBO:n kiteet ovat myös kestäviä ja ne eivät ole hygroskooppisia, toisin kuin BBO:n. LBO:n suurin heikkous on sen varsin pieni kahtaistaittuminen, joka estää sitä saavuttamasta neljännen ja viidennen asteen harmonista generointia Nd -tyypin lasereilla.<sup>20</sup>

LBO kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä *Pna2*<sub>1</sub>. Kiderakenne muodostuu kierteisestä [B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>]<sup>5-</sup> ryhmien verkostosta. Verkosto muodostuu *c*-akselia pitkin ja [B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>]<sup>5-</sup> -ryhmien väliin koordinoituu litium kationi (kuva 4).<sup>20</sup> B–O -sidosten sidospituudet vaihtelevat välillä n. 1.35-1.49 Å ja Li–O -sidosten pituudet n. 2.00-2.17 Å. Yhdisteen SHG ominaisuudet tulevat [B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>]<sup>5-</sup> -ryhmistä, mutta niiden vierekkäisyys todennäköisesti pienentää SHG -signaalin suuruutta. Yhdisteen SHG signaalin on 3 kertaa KDP:tä suurempi, mutta se voisi olla

isompikin, jos  $[B_3O_7]^{5-}$  -ryhmät olisivat eristäytyneinä.<sup>21</sup> LBO:ta voidaan käyttää myös OPO -materiaalina (optical parametric oscillator).<sup>20</sup>

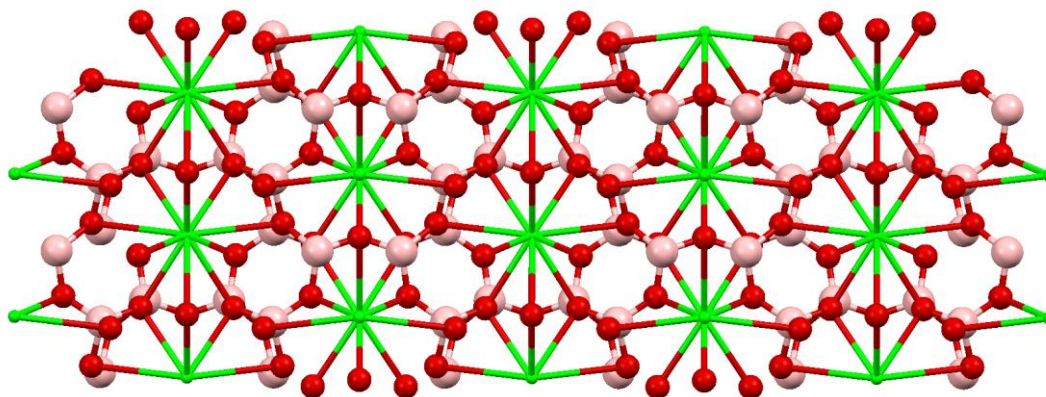


Kuva 4. LBO -yhdisteen rakenne kideakselien  $ab$  -tasossa.<sup>22</sup> Alkuaineiden värikoodit: •B, •Li, •O.

### 4.1.3 Strontiumtetraboraatti

$SrB_4O_7$  -yhdiste (SBO) on ollut mielenkiinnon kohteena NLO -materiaaliksi sen hyvien mekaanisten ja optisten ominaisuuksien takia. Yhdisteen tärkein ominaisuus on kuitenkin sen mahdollisuus tuottaa UV-alueen taajuuksia, sillä sen absorptio reuna on 130 nm paikkeilla. SBO -yhdisteellä on samantyyppinen rakenne  $PbB_4O_7$  -yhdisteen (PBO) kanssa. PBO:n SHG -signaalin intensiteetti on kuitenkin huomattavasti SBO:ta pienempi, joten se ei ole herättänyt suurta mielenkiinto NLO -tutkimuksessa.<sup>23, 24</sup>

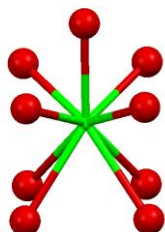
SBO -yhdiste kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä  $Pmn2_1$ . Yhdisteen rakenne muodostuu kolmiulotteisista boraattiverkostoista, jotka muodostavat kanavia  $a$  ja  $b$  -akseleiden suuntaan. Strontiumionit ovat sijoittuneet boraattiverkostojen kanaviin. Kaikki boraatit ovat koordinoituneet tetraedrisesti ja ne ovat sitoutuneet jakamalla tetraedrin kulmia (kuva 5).<sup>23</sup>



Kuva 5. SBO -yhdisteen pakkautuminen kideaksien  $bc$  -tasossa.<sup>25</sup> Alkuaineiden värikoodit:

•B, •Sr, •O.

Happiatomeista O(1), O(2) ja O(3) muodostavat lyhyempiä B–O -sidoksia (n. 1.42-1.46Å), kun taas O4 muodostaa pidempiä (n. 1.54-1.56 Å). Strontiumin ympärillä on 9 happiatomia, joten se muodostaa ”korkillisen” kuutiokoordinaation (kuva 6).<sup>23</sup>



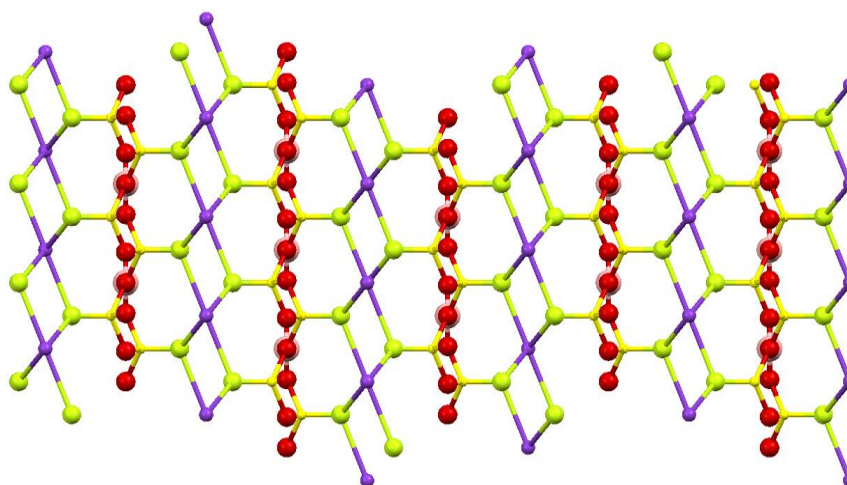
Kuva 6. SBO -yhdisteen strontiumin koordinaatio.<sup>25</sup> Alkuaineiden värikoodit: •Sr, •O.

Yhdisteellä on  $b$  -akselin myötäisiä  $[B_3O_6]^{3-}$  -renkaita, mutta ne eivät kuulu konjugoituneen ryhmän tyyppiin. Huono konjugaatio osaltaan heikentää yhdisteen SHG -signaalia, joka on suuruudeltaan KTP:n kanssa samaa luokkaa. SBO:n kahtaistaittuminen on myös varsin pientä, joten sen vaihesopivuus ominaisuudet ovat myös heikot. SBO:lla ja PBO:lla on raportoitu olevan kolmannen ja neljännen harmonisen kertaluvun säteilyä (third harmonic generation, THG ja fourth harmonic generation, FHG).<sup>23, 24</sup>

#### 4.1.4 Berylliumboraatit

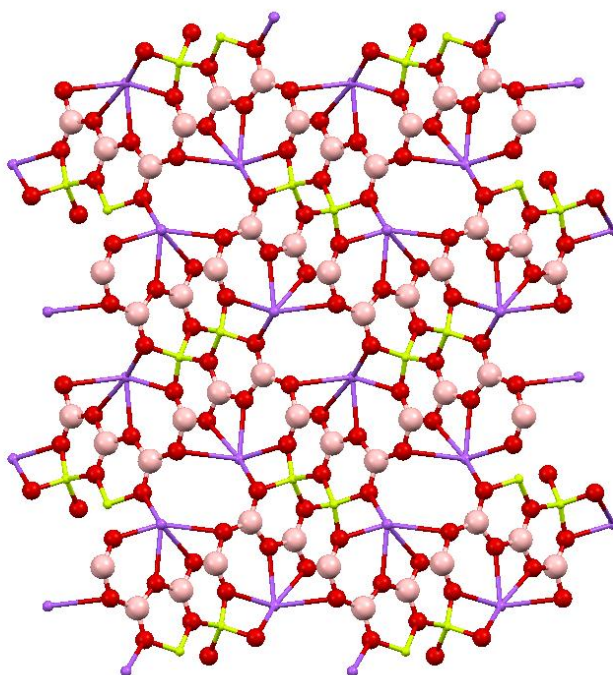
Teoreettisen tutkimuksen mukaan berylliumboraateilla olisi suurin energiaväli kaikista maa-alkalimetalliboraateista.<sup>26</sup> Tämä johtaa matalaan UV-alueella toimivaan aallonpituuteen. Reaktioiden lähtöaineina käytetyt berylliumyhdisteet ovat toksisia, mikä on rajoittanut niiden tutkimusta ja aiemmin valmistetut berylliumyhdisteet ovat olleet sentrosymmetrisiä. Seuraavaksi käydään läpi uudempia berylliumboraattiyhdisteitä, joilla on SHG -ominaisuuksia.

$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  -yhdiste (KBBF) kiteytyy trigonaalisessa avaruusryhmässä  $R32$ . Yhdisteen rakenne koostuu tasomaisista  $\text{Be}_2\text{F}_2\text{BO}_3$  -osasten verkostoista, jotka on yhdistetty toisiinsa  $\text{K}^+$  -kationien avulla (kuva 7).<sup>27</sup>  $\text{Be}_2\text{F}_2\text{BO}_3$  -verkot koostuvat  $[\text{BO}_3]^{3-}$  ja  $[\text{BeO}_3\text{F}]^{4-}$  -anioneista, jotka tuottavat yli 75 % yhdisteen SHG -ominaisuuksista.<sup>28</sup> Yhdisteen hyvät NLO -ominaisuudet johtuvat  $[\text{BO}_3]^{3-}$  -ryhmien tasomaisesta pakkautumisesta ja happiatomien sitoutumisesta B ja Be -atomeihin, joka vähentää sidosten liikkumista. B–O -sidoksen sidospituus on n. 1.37 Å ja Be–O -sidoksen n. 1.64 Å. KBBF:n NLO -ominaisuuksia haittaa  $[\text{BO}_3]^{3-}$  -ryhmien huonoksi jäävä tilantäyttö, sillä  $[\text{BO}_3]^{3-}$  -ryhmiä on vain yksi kahta  $[\text{BeO}_3\text{F}]^{4-}$  -ryhmää kohden. Fluoridin suunta  $[\text{BeO}_3\text{F}]^{4-}$  -ryhmissä on sekä ylös että alas, mikä osaltaan haittaa mikroskooppisia susceptibiliteettejä.<sup>29</sup> Yhdisteen SHG -signaali on 1.5 kertaa KDP:tä suurempi. <sup>27</sup> Yhdisteellä on erittäin hyvät SHG -ominaisuudet matalalla UV -alueella ja sillä on neljännen ja kuudennen kertaluvun harmonisia ominaisuuksia UV -alueen yläpuolella.<sup>29</sup>



Kuva 7. KBBF -yhdisteen pakkautuminen kideakselien  $ac$  -tasossa.<sup>30</sup> Alkuaineiden värikoodit: •B, •Be, •F, •K, •O.

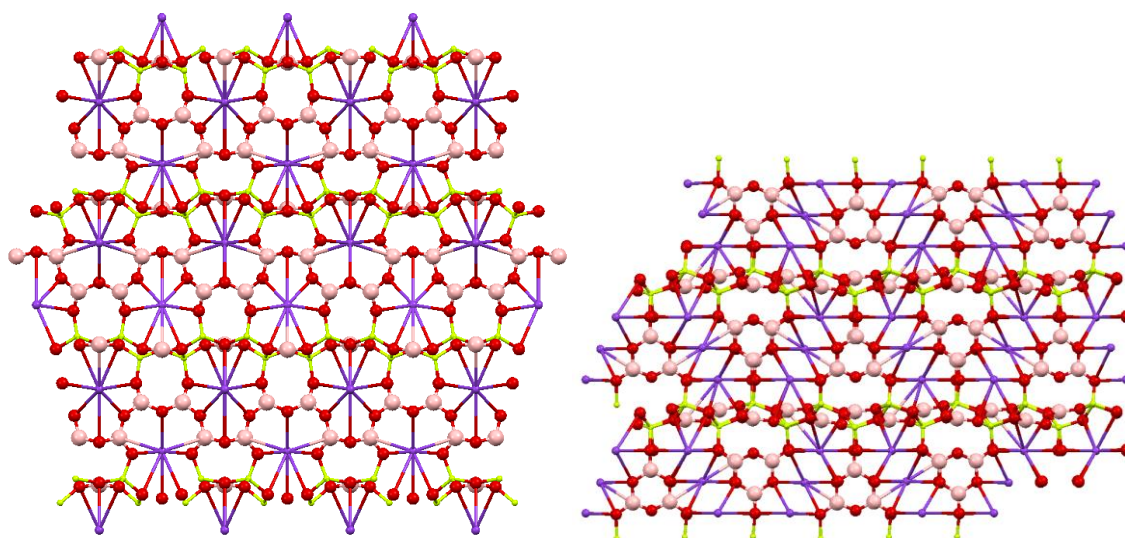
$\text{NaBeB}_3\text{O}_6$  -yhdiste kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä  $Pna2_1$ . Boraatti on koordinoitunut kolmeen happeen, jotka muodostavat  $\text{BO}_3$  -kolmioita, joiden B–O -sidosten sidospituudet vaihtelevat 1.32-1.40 Å välillä. Beryllium sitoutuu neljään happeen ja muodostaa  $\text{BeO}_4$  -tetraedrin, jonka Be–O -sidosten pituudet vaihtelevat välillä 1.60-1.67 Å.  $\text{BO}_3$  -kolmiot ja  $\text{BeO}_4$  -tetraedrit jakavat toistensa kulmat ja näin ne muodostavat  $[\text{Be}_2\text{B}_3\text{O}_{11}]^{9-}$  -anionin (kuva 8).  $[\text{Be}_2\text{B}_3\text{O}_{11}]^{9-}$  -anionilla on suurempi  $\pi$  -konjugoitunut systeemi verrattaessa LBO:n  $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$  -anioniin, joten  $[\text{Be}_2\text{B}_3\text{O}_{11}]^{9-}$  -ryhmällä on myös todennäköisesti suurempi mikroskooppinen toisen asteen susceptibiliteetti. Yhdisteellä on myös hyvin järjestäytyneet polarisaatiot *ac* -tasolla, mikä edelleen edistää sen NLO -ominaisuuksia. Yhdisteen SHG -signaali mitattiin Kurtz-Perry -menetelmällä ja se oli 0.75 kertainen LBO:hon verrattuna, mikä tekee siitä varteenotettavan UV NLO -materiaalina.<sup>31</sup>



Kuva 8.  $\text{NaBeB}_3\text{O}_6$  -yhdisteen pakkautuminen kideakselien *ab* -tasossa.<sup>31</sup> Alkuaineiden värikoodit: •B, •Be, •Na, •O.

$\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$  -yhdiste esiintyy  $\alpha$ ,  $\beta$  ja  $\gamma$  -muodossa, joista  $\alpha$  -muoto on sentrosymmetrinen ja näin ollen sillä ei ole SHG -ominaisuuksia.  $\beta$ - $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$  -yhdiste kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä  $Pmn2_1$ .  $\beta$  -polymorfin boraatit koordinoituvat kolmeen happeen ja ne muodostavat  $\text{BO}_3$  -kolmioita, joiden B–O -sidosten pituudet vaihtelevat välillä n. 1.31-1.40 Å. Berylliumatomit sitoutuvat neljään happeen muodostaen  $\text{BeO}_4$  -tetraedrejä, joiden Be–O -

sidosten pituudet vaihtelevat välillä n. 1.57-1.67 Å. Yhdiste muodostaa  $\text{Be}_2\text{BO}_5$  -ryhmien avulla verkostoja  $ac$  -tasossa; vierekkäiset verkostot menevät kuitenkin vastakkaisiin suuntiin. Yhdiste muodostaa  $a$ -akselin suuntaan kanavia, joihin on koordinoitunut  $\text{K}^+$  -kationeja.  $\gamma$  -polymorfi kiteytyy monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1$  ja se muodostaa myös  $\text{BO}_3$  -kolmioita ja  $\text{BeO}_4$  -tetraedrejä.  $\text{BO}_3$  -kolmioiden B–O sidospituudet vaihtelevat välillä n. 1.29-1.42 Å ja  $\text{BeO}_4$  -tetraedrien Be–O sidospituudet välillä n. 1.59-1.67 Å.  $\gamma$  -polymorfi muodostaa myös  $\text{Be}_2\text{BO}_5$  -ryhmien avulla verkostoja, mutta  $ab$  -tasossa.  $\text{Be}_2\text{BO}_5$  -ryhmien verkostot myös kytkeytyvät toisiinsa isomeereissä eritavalla.  $\beta$  -muodossa verkot ovat kytkeytyneet  $\text{BO}_2$  -ryhmien muodostamilla ketjuilla ja  $\gamma$  -muodossa  $\text{B}_3\text{O}_6$  -ryhmillä.  $\text{B}_3\text{O}_6$  -ryhmien suurempi koko mahdollistaa kolmen vierekkäisen  $\text{K}^+$  -kationin pakkautumisen  $a$  -akselin suuntaisiin kanaviin (kuva 9).<sup>31</sup>



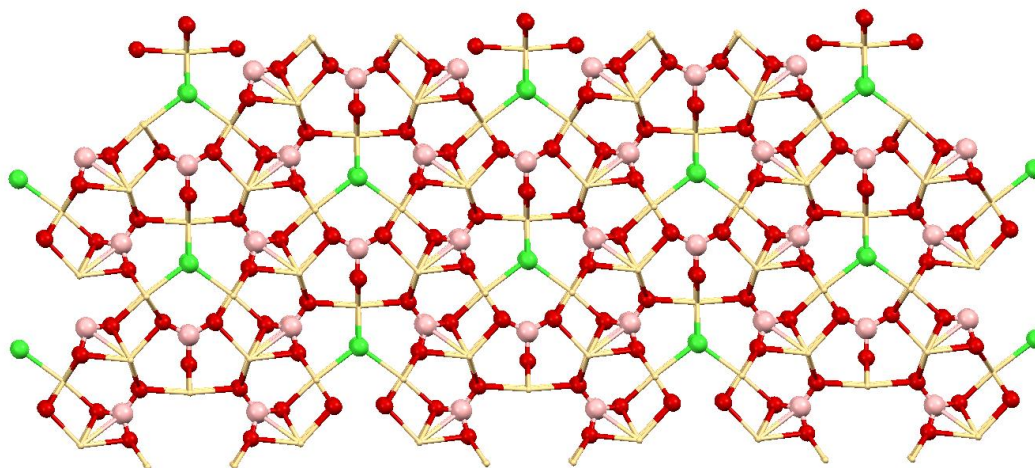
Kuva 9.  $\beta$ - $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$  -yhdisteen pakkautuminen kideakselien  $ab$  -tasossa (vas.) ja  $\gamma$  - $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$ -yhdisteen pakkautuminen kideakselien  $bc$  -tasossa (oik.).<sup>31</sup> Alkuaineiden värikoodit: •B, •Be, •K, •O.

$\beta$ - $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$  ja  $\gamma$  - $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$  -yhdisteiden rakenteet ovat samantyyppisiä, joten niiden NLO -ominaisuudetkin johtuvat samoista elementeistä.  $\text{Be}_2\text{BO}_5$  -verkkoja yhdistävät  $\text{BO}_2$  -ketjut ja  $\text{B}_3\text{O}_6$  -ryhmät ovat NLO -aktiivisia, mutta niiden mikroskooppiset susceptibiliteetit nollaantuvat, koska niiden rakenteet ovat lähellä sentrosymmetriaa.  $\text{Be}_2\text{BO}_5$  -verkkojen  $[\text{BO}_2]^{3-}$  -ryhmät ovat järjestäytyneet niin, että ne tuottavat hyvät NLO -ominaisuudet. Kuitenkin tasojen suuri välimatka heikentää ominaisuuksia. SHG -signaalit jäivät  $\beta$ - $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$  ( $0.35 \times \text{LBO}$ ) ja  $\gamma$  - $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$  ( $0.32 \times \text{LBO}$ ) -yhdisteille vain kohtalaisiksi.<sup>31</sup>

### 4.1.5 Kadmiumboraattikloridi

Boraatit ovat hyviä NLO -materiaaleja varsinkin UV -alueella, mutta niiden ominaisuuksia voidaan parantaa ei-sentrosymmetrisillä kromoforeilla. Yksi tällainen kromofori voi koostua polaarisuuden siirtoon pystyvistä  $d^{10}$  -metallikationista (esim.  $Cd^{2+}, Zn^{2+}$ ). Boraatit, jotka sisältävät ei-sentrosymmetrisen osan, siirtävät UV -absorptioreunaa punaista kohti. Punasiirtymää on tässä yhdisteessä kompensoitu lisäämällä yhdisteeseen kloridi-ioni, joka aiheuttaa sinisiirtymän.<sup>32</sup>

$Cd_5(BO_3)_3Cl$  -yhdiste kiteytyy monokliinisessä ei-sentrosymmetrisessä avaruusryhmässä  $Cm$ . Yhdisteen rakenne koostuu 3D -verkostossa, jossa on tasomaisia eristäytyneitä  $BO_3$  -ryhmiä ja vääristyneitä  $Cd(1)O_5Cl$ ,  $Cd(2)O_7$  ja  $Cd(3)O_4Cl_2$  -monitahokkaita (kuva 10).  $Cd(1)O_5Cl$  -osalla on symmetriakeskus, joka kuitenkin häviää tässä yhdisteessä. Symmetriakeskus häviää, koska sidospituudet ovat kloorin puolella selkeästi pidempiä ja  $Cd(1)$  -kationi on siirtynyt pitkin sen 3-lukuista kiertoakselia pitkin.  $Cd(1)-O$  -sidosten pituudet vaihtelevat välillä n. 2.29-2.36 Å,  $Cd(2)-O$  välillä n. 2.28-2.84 Å ja  $Cd(3)-O$  välillä n. 2.17-2.38 Å. Kolme erilaista monitahokasta yhdistyvät toisiinsa jakamalla kulmia ja reunoja, joka saa aikaan kanavia  $c$  -akselia pitkin. Näihin kanaviin on koordinoitunut boori ja kloori atomeja. Yhdisteellä on myös kahdenlaisia eristettyjä  $BO_3$  -ryhmiä, joiden  $B-O$  -sidosten pituudet vaihtelevat välillä n. 1.37 Å-1.41 Å.  $B(1)O_3$  -ryhmät ovat samansuuntaisia  $ab$  -tason kanssa ja näin ollen ne ovat suurimpia SHG -ominaisuuksien aiheuttajia.  $B(2)O_3$  -ryhmät ovat hieman vinossa  $ab$  -tasosta, mutta nekin vaikuttavat positiivisesti SHG -ominaisuuksiin.  $Cd^{2+}$  -kationi ja  $Cl^-$  -anioni vahvistavat  $BO_3$  -ryhmien lisäksi SHG -ominaisuuksia, joten yhdisteelle on mitattu varsin suuri SHG -signaali, joka on noin viisi kertaa KDP:tä suurempi.<sup>32</sup>



Kuva 10.  $\text{Cd}_5(\text{BO}_3)_3\text{Cl}$  -yhdisteen pakkautuminen kideakselien  $ab$  -tasossa<sup>32</sup> Alkuaineiden värikoodit: •B, •Cd, •Cl, •O.

## 4.2 Fosfaatit

Fosfaatit ovat vanha NLO -yhdisteryhmä ja ne ovat myös kaupallisesti suosittuja. Suosituimpia kaupallisia yhdisteitä ovat KTP ja KDP, joita käytetään myös uusien materiaalien referensseinä. Fosfaattien NLO -ominaisuudet johtuvat fosfaattiryhmän sidosten hyvästä polarisoitumisesta.

### 4.2.1 Kaliumdivetyfosfaatti

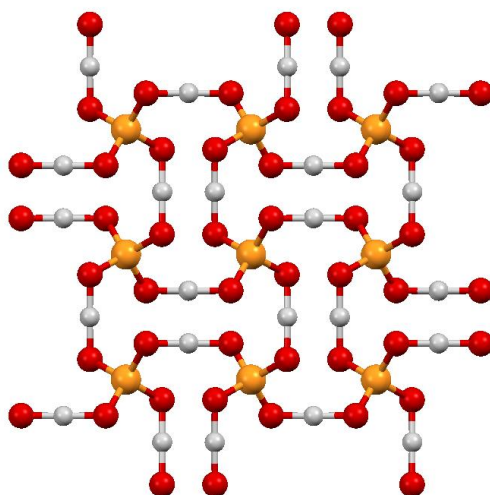
Kaliumdivetyfosfaatti (KDP,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) on yksi vanhimpia NLO -materiaaleja ja sitä käytetään yleensä referenssinä, kun puhutaan uusien SHG -materiaalien epälineaarisista ominaisuuksista. KDP on myös ferrosähköinen materiaali ja se toimii yleensä standardina ferrosähköisille SHG -materiaaleille. KDP:tä käytetään myös mallirakenteena, kun materiaalin ominaisuudet riippuvat vetysidoksista, kuten  $\text{NH}\cdots\text{H}$  ja  $\text{OH}\cdots\text{H}$ .<sup>33</sup>

KDP:llä on ainakin 13 polymorfia, joista muoto II on tunnetuin SHG -materiaaleista. Muoto II on tetragonaalinen rakenne, joka kiteytyy avaruusryhmässä  $I42d$ . Tässä polymorfissa protonit ovat epäjärjestäytyneet  $\text{OH}\cdots\text{H}$  vetysidoksissa. Protonit alkavat järjestäytyä alle 122 K lämpötilassa, mikä muuttaa muodon II muodoksi III, jonka avaruusryhmä on orotorombinen  $Fdd2$ . Yli 468 K lämpötilassa muoto II muuttuu trikliiniseksi II' muodoksi, joka kiteytyy kiraalisessa avaruusryhmässä  $P1$ .<sup>33</sup>



KDP:n rakenne koostuu fosfaattiryhmien verkostosta, jossa fosfaatit sitoutuvat toisiinsa vetysidosten avulla (kuva 11). Verkostojen keskelle on koordinoitunut kalium kationeja, kun ne muodostavat vuorovaikutuksia fosfaattiryhmän hapen kanssa. Kaikki yhdisteen P–O -sidokset ovat samanpituisia (n. 1.56 Å), kuten myös vetysidokset (n. 1.26 Å). KDP:n epälineaariset ominaisuudet johtuvat sen ei-sentrosymmetrisestä kiderakenteesta, anionisista fosfaattiryhmistä ja vetysidoksista. Kalium kationi ei vaikuta SHG -ominaisuuksiin.<sup>34</sup>

KDP:n ominaisuuksia ja kiteytystä voidaan parantaa entisestään lisäämällä siihen pieniä määriä elektronegatiivisia yhdisteitä, jotka parantavat KDP:n ei-sentrosymmetrisyyttä. Hyvinä yhdisteinä toimivat esimerkiksi metallien kationit, kuten  $\text{Li}^+$  ja  $\text{La}^{3+}$ . Litiumlaktaatin ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{LiO}_3$ ) kautta parannetun KDP -kiteen SHG -hyötysuhde on 1.33 kertainen verrattuna puhtaaseen KDP -kiteeseen. Litiumin lisäys parantaa myös KDP:n läpinäkyvyyttä kaikilla näkyvän valon aallonpituuksilla ja sen terminen pysyvyys on parempi.<sup>35</sup> Lantaania voidaan lisätä KDP -kiteeseen lantaanifosfaatin ( $\text{LaPO}_4$ ) avulla. Lantaanin lisäys heikentää KDP- kiteen kovuutta, mutta se parantaa KDP:n SHG -hyötysuhdetta 1.5 kertaisesti. Lantaanin lisäys parantaa myös KDP -kiteen säteilyn kestävyyttä.<sup>36</sup> Myös muitakin yhdisteitä voidaan käyttää parantamaan KDP:n ominaisuuksia, joista yksi esimerkki on tiourea, joka parantaa KDP:n ominaisuuksia lantaanin ja litiumin kaltaisesti.<sup>37</sup>



Kuva 11. KDP:n fosfaattiryhmien muodostamat verkostot kideakselien *ab* -tasossa.<sup>38</sup>

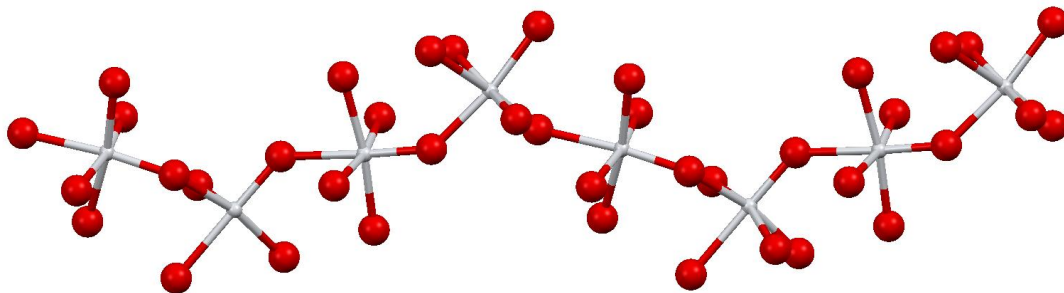
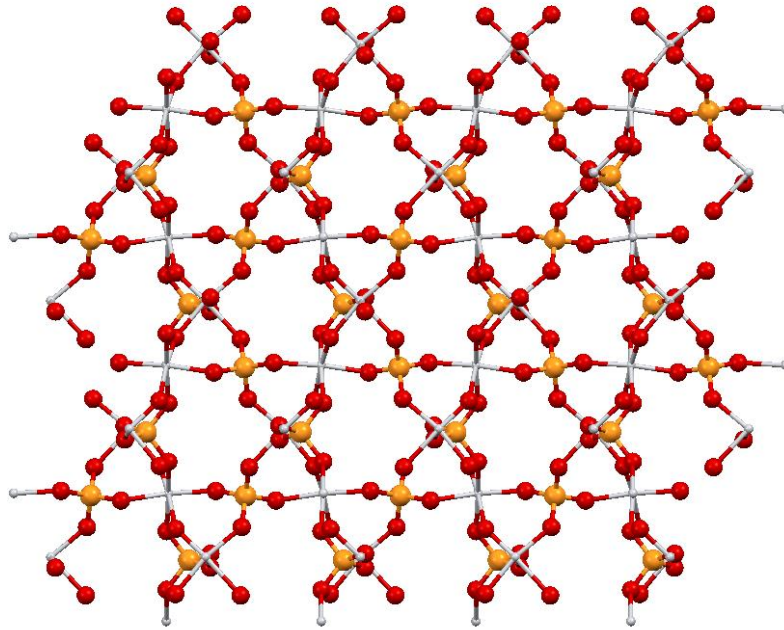
Alkuaineiden värikoodit: •H, •O, •P.

## 4.2.2 Kaliumtitanyyli-fosfaatti

Kaliumtitanyyli-fosfaatti (KTP,  $\text{KTiOPO}_4$ ) on alunperin syntetisoitu vuonna 1890 ja vuonna 1976 sitä alettiin tutkia NLO -materiaalina. KTP kiteytyy ortorombisessa  $Pna2_1$  avaruusryhmässä.<sup>39</sup>

KTP on yleisesti käytetty monipuolinen materiaali, jonka käyttökelpoisuus johtuu sen hyvistä optisista ominaisuuksista. KTP ei tarvitse suurienergistä valonlähdettä ollakseen aktiivinen, se kestää hyvin lasereita ja sillä on hyvä hyötysuhde SHG:n suhteen.<sup>40</sup> SHG:n lisäksi sillä on ominaisuuksia parametriseen oskillaatioon,<sup>41</sup> taajuussekoitukseen<sup>42</sup> ja elektro-optiseen vaihtamiseen.<sup>43</sup>

Yhdisteen rakenne koostuu fosfaattiyksiköistä, jotka sitoutuvat toisiinsa titaanin välityksellä ja näin ne muodostavat ketjumaisia ja verkostomaisia rakenteita (kuva 12). Kaliumkationit koordinoituvat verkostojen ja ketjujen keskelle vuorovaikuttaen fosfaattiryhmien hapen kanssa. P–O -sidosten pituudet vaihtelevat välillä n. 1.52-1.55 Å. Trans-titaani-happisidosten pituuden vaihtelu molekyyllissä voi johtaa erikokoisiin sidospolarisaatioihin. Tämä vaihtelu tuottaa dipolaarista siirtymää vastakkaisiin suuntiin, joka edelleen tuottaa suuren SHG -herkkyyden. KTP:ssä O–Ti–O -yksiköt sitoutuvat trans-muodossa toiseen rakenteellisesti itsenäiseen Ti -atomiin ja cis muodossa toiseen Ti -atomiin. Tämä sitoutuminen muodostaa helikaalisia ketjuja kidetasojen [011] suunnassa (kuva 12). Ti–O -sidosten pituudet vaihtelevat suuresti KTP:ssä ja niiden ero voi ylittää jopa 0,5Å. Vaikka tärkein tekijä SHG -aktiivisuuden kannalta on trans–Ti–O -sidospituuksien suuri vaihtelu, myös kationeiden konjugaatiolla on suuri merkitys.<sup>44</sup>

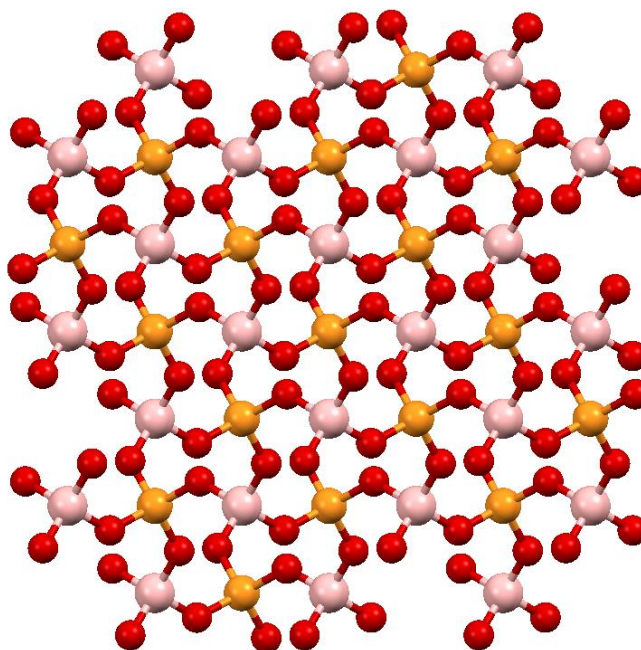


Kuva 12. KTP:n  $\text{TiPO}_4$  -verkosto  $ab$  -tasossa (ylempi kuva) ja helikaalinen ketju kidetasojen  $[011]$  suunnassa (alempi kuva).<sup>45</sup> Alkuaineiden värikoodit:  $\bullet\text{O}$ ,  $\bullet\text{P}$ ,  $\bullet\text{Ti}$ .

### 4.2.3 Matalan UV-alueen fosfaattiyhdisteet

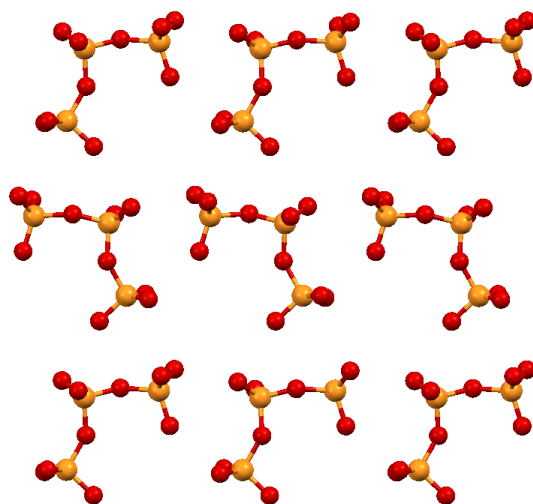
Yleisesti käytetyt fosfaattiyhdisteet, kuten KTP ja KDP, eivät sovellu hyvin matalan UV -valon NLO -materiaaleiksi, koska niiden absorptioreunat eivät ylety alle 300 nanometrin. Fosfaattimateriaaleja, joilla päästään alle 200 nm ovat  $\text{BPO}_4$  ja  $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).  $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Cl}$ :n (BPOC) absorptioreuna on 180 nm,  $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Br}$  -yhdisteen (BPOB)  $< 200$  nm ja  $\text{BPO}_4$  -yhdisteen 140 nm.<sup>46, 47</sup>

$\text{BPO}_4$  kiteytyy tetragonaalisessa avaruusryhmässä  $\bar{I}4$  ja sen rakenne koostuu  $\text{PO}_{4/2}$  ja  $\text{BO}_{4/2}$  -ryhmistä, jotka jakavat happiatomeja toistensa kanssa. Fosfaatti- ja boraattiryhmät muodostavat 3D -verkoston, jossa B–O–P -kulma on varsin suuri ( $132.1^\circ$ ) (kuva 13). Yhdisteen B–O -sidon on pituudeltaan n.  $1.46 \text{ \AA}$  ja P–O -sidon n.  $1.53 \text{ \AA}$ .<sup>46</sup> Fosfaatti- ja boraattiryhmät ovat molemmat aktiivisia SHG -ryhmiä, joten yhdisteen SHG -ominaisuudet johtuvat niiden yhteisvaikutuksesta. Yhdisteellä onkin varsin voimakas SHG -signaali, joka on kaksi kertaa KDP:tä suurempi. Yhdisteen SHG -signaali heikkeni, kun mitattavan jauheen kidekoko kasvoi, joten yhdisteellä ei ole vaihesopivuutta näkyvän valon taajuusalueella.<sup>47</sup>



Kuva 13.  $\text{BPO}_4$  -yhdisteen verkosto kideakselien  $ab$  -tasossa<sup>46</sup> Alkuaineiden värikoodit: •B, •O, •P.

BPOC ja BPOB -yhdisteet kiteytyvät ortorombisissa avaruusryhmissä  $Pca2_1$  ja  $P2_12_12_1$ , vastaavasti. Kummatkin yhdisteet koostuvat eristetyistä  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$  -anioneista, joiden ympärille kloori, bromi ja bariumi koordinoituvat (kuva 14).  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$  -anionilla ei ole  $C_1$  -symmetrian lisäksi muita symmetrioita, joka ei kuitenkaan estä yhdisteen NLO -ominaisuuksia koska se on niin taipuneessa muodossa.<sup>48</sup>

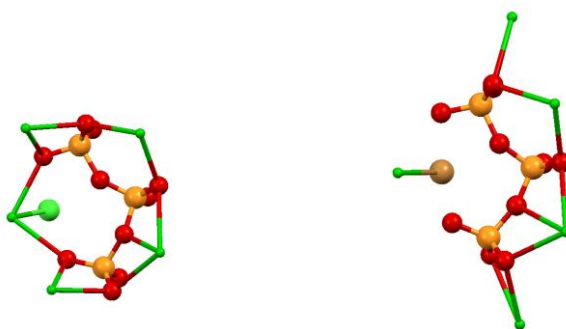


Kuva 14. BPOC ja BPOB -yhdisteiden  $[P_3O_{10}]^{5-}$  -anionit kideakselien  $ac$  -tasossa.<sup>48</sup>

Alkuaineiden värikoodit: •O, •P.

BPOC -yhdisteen P–O -sidokset vaihtelevat välillä n. 1.49-1.64 Å ja BPOB -yhdisteen samaiset sidokset vaihtelevat välillä n. 1.46-1.62 Å. Yhdisteiden O–P–O kulmien suuruudet vaihtelevat välillä 93.9-117.2 °. Näin suuret erot saavat aikaan yhdisteen rakenteellisen vääristymisen, joka edelleen johtaa asymmetrisiin paikallisiin koordinaatioihin ilman peilisyymmetriaa.<sup>48</sup>

Yhdisteiden erilainen pakkautuminen johtuu  $Cl^-$  ja  $Br^-$  anionien koosta ja koordinaatiosta  $P_3O_{10}^{5-}$  -anionien ympärillä (kuva 15). Kloorin ja bromin erot johtavat erilaisiin Ba2 -monitahokkaisiin, jotka ovat  $Ba(2)O_8Cl$  ja  $Ba(2)O_7Br$ . Kummassakin yhdisteessä on varsin samanlaiset Ba(1) ja Ba(3) -monitahokkaat, jotka kuitenkin eroavat halogeenisidospituuksiltaan. Ba–Cl -sidoksen pituudet vaihtelevat välillä n. 3.00-3.28 Å ja Ba–Br -sidokset vaihtelevat välillä n. 3.17-3.46 Å.<sup>48</sup>



Kuva 15. BPOC ja BPOB -yhdisteiden  $Cl^-/Br^-$  -halidien ja  $Ba^+$  -kationien koordinaatio.<sup>48</sup>

Alkuaineiden värikoodit: •Ba, •Br, •Cl, •O, •P.

Yhdisteiden SHG -ominaisuudet johtuvat  $[P_3O_{10}]^{5-}$ -anionien,  $Ba^+$ -kationien ja  $Cl^-/Br^-$ -halidien yhteisvaikutuksesta ja niiden välisestä hyvästä elektronin siirrosta. Yhdisteiden SHG -signaalit olivat suuruudeltaan  $0.6 \times KDP$  BPOC -yhdisteelle ja  $0.5 \times KDP$  BPOB -yhdisteelle.<sup>48</sup>

### 4.3 Jodaatit

Jodaatit ovat asymmetrinen yhdisteryhmä, joten ne muodostavat helposti, ei-sentrosymmetrisiä, hyviä NLO -ominaisuuksia omaavia yhdisteitä. Verrattaessa boraatteihin ja fosfaatteihin jodaateilla on parempi läpinäkyvyysalue, joka ylettyy aina infrapuna-alueen puoliväliin.  $[IO_3]^-$ -ryhmällä on myös paljon suurempi mikroskooppinen hyperpolarisoituvuus verrattaessa  $[PO_4]^-$ -ryhmään.<sup>49</sup>

### 4.4 Metallijodaatit

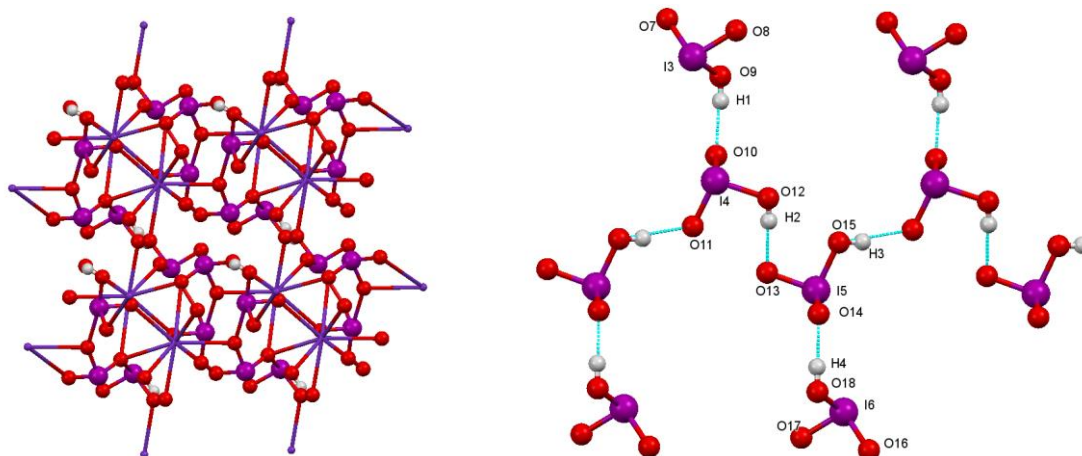
Metallijodaateilla on kaksi NLO -aktiivisuutta parantavaa ryhmää:  $\pi$ -konjugoitunut  $[IO_3]^-$ -ryhmä ja SOJT vääristyneet metallikationit. Jahn-Teller metallikationit voidaan vielä jakaa kahteen luokkaan, joita ovat oktaedrisesti koordinoituneet  $d^0$  siirtymämetallit (esim.  $V^{5+}$  ja  $Mo^{5+}$ ) ja vapaan elektroniparin omaavat metallikationit (esim.  $Pb^{2+}$  ja  $Se^{4+}$ ).

$HIO_3$  ja  $\alpha$ - $LiIO_3$ -yhdisteet olivat ensimmäiset jodaatit, joilla havaittiin NLO -ominaisuuksia. Niiden SHG -signaalit ovat vahvuudeltaan 300 kertaisia verrattaessa silikaan ( $SiO_2$ ). Yhdisteillä on kuitenkin puutteita, kuten kosteusherkyys ja matala stabiilius, varsinkin epäpuhtauksien läsnäollessa.<sup>50</sup> Seuraavaksi käydään läpi uudempia metallijodaattetta, jotka on jaettu kuuteen ryhmään niiden rakenteiden ja ominaisuuksien perusteella.

#### 4.4.1 Kolmiarvoiset metallijodaatit ilman I–O–I -siltoja.

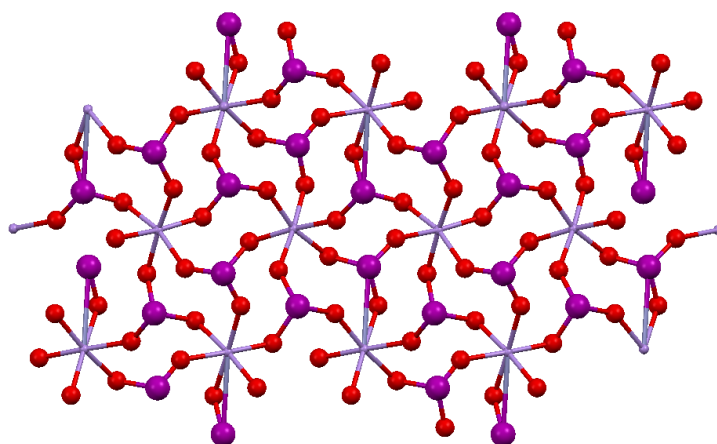
$\beta$ - $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$  kiteytyy kiraalisessa avaruusryhmässä  $P1$  ja siinä esiintyy sekä jodaattianioneita ( $[IO_3]^-$ ) että neutraaleja ( $HIO_3$ )-ryhmiä, joiden väliin on koordinoitunut  $Rb^+$ -kationeita. Yhdisteen  $\alpha$ - $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$  -muoto on sentrosymmetrinen. Yhdisteen SHG -signaali on vahvuudeltaan 1,5-kertainen KDP:n signaaliin verrattuna. SHG ominaisuudet

johtuvat neutraalien ja anionisten jodaattiryhmien jodien polarisoitumisesta ja näiden ryhmien osittaisesta ketjuuntumisesta (kuva 16).<sup>51</sup>



Kuva 16.  $\text{HIO}_3$  -ketju.<sup>51</sup> Alkuaineiden värikoodit: •H, •I, •O, •Rb.

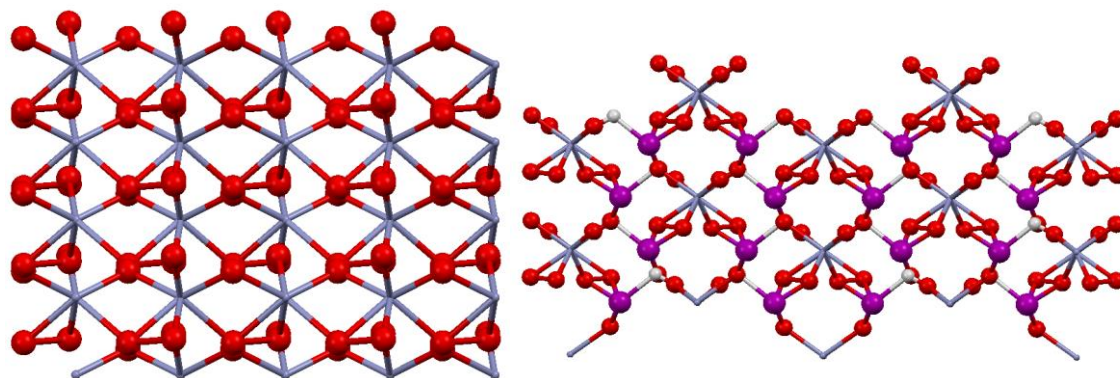
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$  ja  $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$  divalenttisten jodaattien muodostaman ryhmän kaikki yhdisteet kiteytyvät monokliinisessä polaarissa avaruusryhmässä  $P2_1$ . Yhdisteiden rakenteet muodostuvat metallien ja jodaattien happien muodostamista  $\text{MO}_6$  -silloista, jotka sitovat yhteen jodaatit ja muodostavat 3D -verkostoja (kuva 17). Yhdisteiden SHG -ominaisuudet ovat samaa luokkaa  $\alpha\text{-LiIO}_3$ :n kanssa. SHG -ominaisuudet johtuvat jodaattien polaarisaatioiden hyvästä järjestäytymisestä  $b$ -akselille (kuva 17).  $\text{MO}_6$  -osasten vaikutus SHG -signaalin vahvuuteen on todennäköisesti todella pieni.<sup>52</sup>



Kuva 17.  $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$  -yhdisteen verkosto ja jodaattien järjestäytyminen  $b$ -akselille.<sup>52</sup>

Alkuaineiden värikoodit: •I, •Mn, •O.

$\text{Zn}(\text{IO}_3)(\text{OH})_2$  -yhdiste koostuu  $\text{ZnO}_4(\text{OH})_2$  -oktaedreistä ja jodaattiryhmistä.  $\text{ZnO}_4(\text{OH})_2$  -oktaedrit muodostavat ketjuja  $c$ -akselia pitkin ja nämä ketjut on yhdistetty jodaattiryhmillä (kuva 18). Yhdisteen SHG -signaali on vain 20 kertainen silikaan verrattuna, mikä tekee siitä varsin heikon. Heikkous johtuu todennäköisesti kaksoiskiteisyydestä, joka estää yhdisteen vaihesopivuuden.<sup>53</sup>

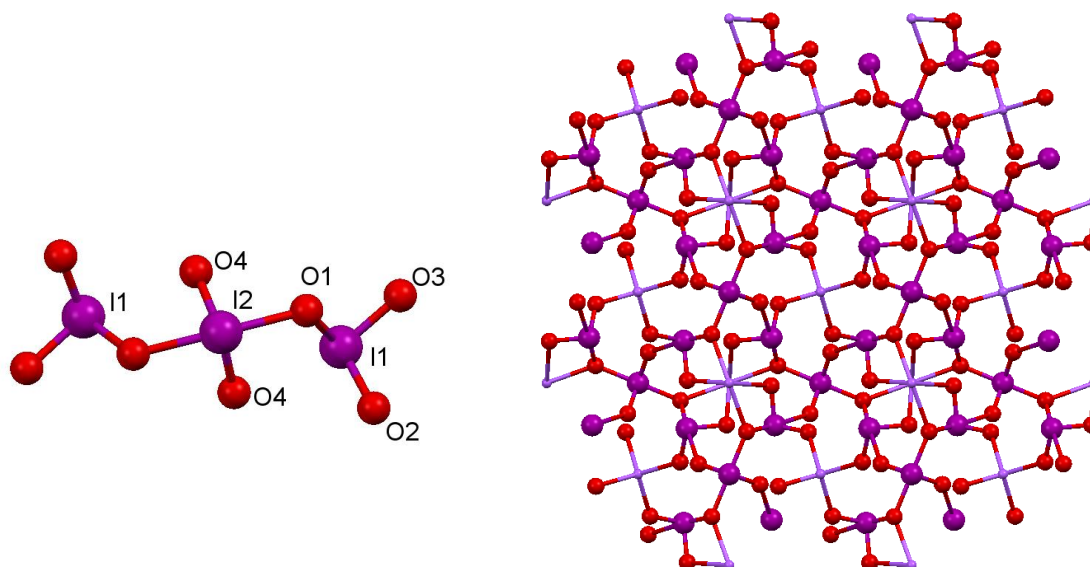


Kuva 18.  $\text{ZnO}_4(\text{OH})_2$  -ryhmien muodostamat ketjut (vas.) ja ketjujen yhdistäminen jodaattien avulla (oik.).<sup>53</sup> Alkuaineiden värikoodit: •H, •I, •O, •Zn.

#### 4.4.2 Metallijodaatit ja polyjodaattianionit

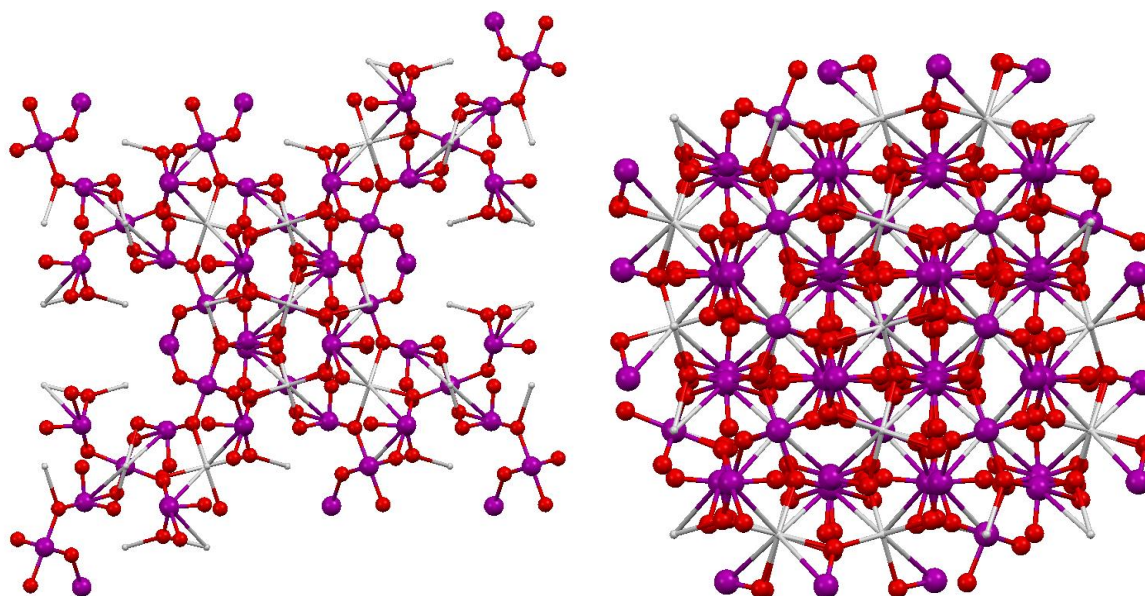
$\text{NaI}_3\text{O}_8$  -yhdiste kiteytyy tetragonaalisessa avaruusryhmässä  $P\bar{4}$ . Yhdisteen asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta natriumionista, jotka ovat erityispaikoilla  $-4$  -akselilla, ja puolikkaasta  $[\text{I}_3\text{O}_8]^-$  -ionista, jonka keskeinen jodiatomi on sijoittunut erityispaikalle 2-lukuisella kiertoakselilla (kuva 19).  $[\text{I}_3\text{O}_8]^-$  -anionin I–O–I -siltojen sidospituudet (n. 1.92–2.04 Å) ovat huomattavasti pidempiä verrattaessa yhdisteen muihin I–O -sidoksiin (n. 1.77–1.80 Å). Yhdisteen SHG -signaali on voimakkuudeltaan 18.7 kertaa KDP:tä suurempi.<sup>54</sup> SHG -ominaisuudet perustuvat jodaattien vapaisiin elektronipareihin ja niiden dipolimomenttien hyvään järjestykseen.<sup>55</sup>





Kuva 19.  $\text{I}_3\text{O}_8^-$  -anioni (vas.) ja  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  -yhdisteen pakkautuminen  $c$ -akselin suuntaan (oik.), josta nähdään myös jodaattien ketjumaisuus.<sup>55</sup> Alkuaineiden värikoodit: •I, •Na, •O.

$\text{AgI}_3\text{O}_8$  -yhdisteellä on kaksi isomeeriä:  $\alpha$ - $\text{AgI}_3\text{O}_8$  ja  $\beta$ - $\text{AgI}_3\text{O}_8$ , jotka kummatkin ovat eisentrosymmetrisiä.  $\alpha$ - $\text{AgI}_3\text{O}_8$  kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä  $Pnc2$  ja  $\beta$ - $\text{AgI}_3\text{O}_8$  tetragonisessa avaruusryhmässä  $\bar{I}4$ . Kummankin isomeerin rakenne perustuu tasoihin, jotka rakentuvat  $[\text{I}_3\text{O}_8]^-$  -anioneista ja  $\text{Ag}^+$  kationeista. Yhdisteiden I–O–I -siltojen ja I–O -sidosten sidospituudet ovat samaa luokkaa kuin  $\text{NaI}_3\text{O}_8$ -yhdisteellä. Natrium- ja hopeayhdisteiden tasot eroavat toisistaan metallien koordinaationumeroiden ja anionien koordinaation osalta. Hopeaisomeerit eroavat toisistaan tasojen pakkautumisessa  $c$ -akselia pitkin; erot johtuvat yhdisteiden avaruusryhmien vaatimuksista (kuva 20). Kummatkin isomeerit ovat vaihesopivia ja niiden SHG -signaalin voimakkuudet ovat 9 ( $\alpha$ ) ja 8 ( $\beta$ ) kertaiset KDP:n signaaliin verrattuna. Yhdisteiden Ag–O sidokset todennäköisesti heikentävät SHG aktiivisten O-2p elektroniparien tiheyttä, mistä johtuen yhdisteiden SHG -signaalit ovat selvästi heikompia  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  -yhdisteeseen verrattuna.<sup>54</sup>



Kuva 20.  $\alpha$  (vas.) ja  $\beta$  (oik.) isomeerien pakkautumiset kideakselien  $ab$ -tasossa suuntaan.<sup>54</sup>

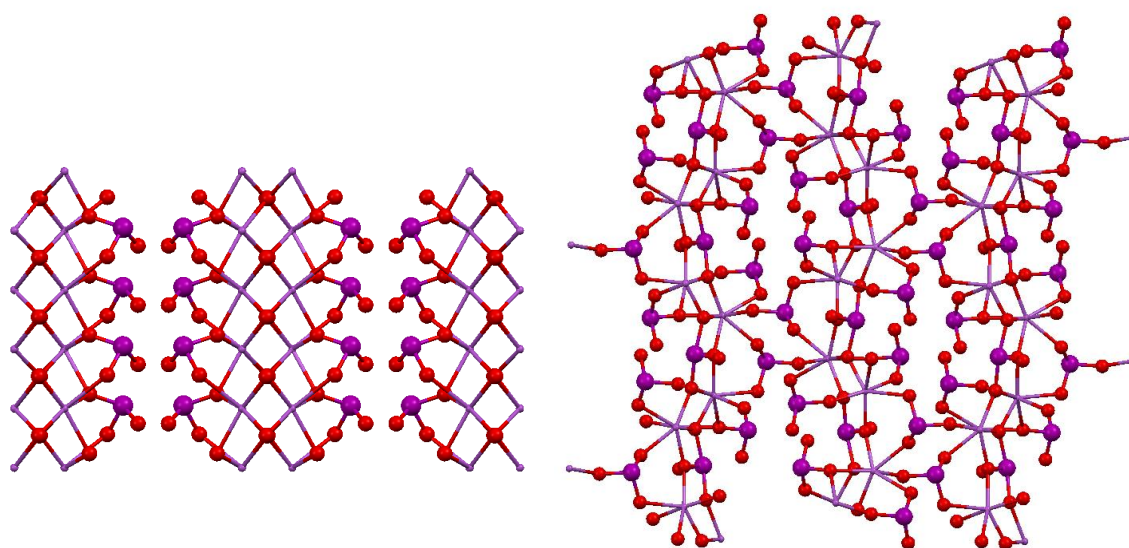
Alkuaineiden värikoodit: •Ag, •I, •O.

#### 4.4.3 Jodaatit ja vapaan elektroniparin sisältävät kationit.

$\text{BiO}(\text{IO}_3)$  -yhdiste kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä  $Pca2_1$ . Yhdisteellä on tasoihin perustuva rakenne, jossa jodaattiryhmät ovat kiinnittyneet molempiin päihin keskellä olevasta  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  kationista, joka on Aurivillius-tyypin taso (kuva 21). Aurivillius-tasoja esiintyy mm. perovskitiillä ja niillä on yleensä ferrosähköisiä ominaisuuksia. Yhdisteen SHG -ominaisuudet johtuvat jodaattiryhmien dipolimomenteista, jotka johtavat makroskooppiseen polarisaation  $c$ -akselia pitkin.  $\text{Bi}^{3+}$  -kationien polarisaatio-ominaisuudet kumoutuvat, kun sen dipolimomentit ovat toisiaan kohden lähes vastakkaisia. Yhdisteen SHG -signaali on suuruudeltaan 12,5 kertaa KDP:tä suurempi.<sup>56</sup>

$\text{Bi}_2(\text{IO}_4)(\text{IO}_3)_3$  -yhdiste kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä  $P2_12_12_1$ . Yhdiste koostuu  $\text{IO}_4$ ,  $\text{IO}_3$ ,  $\text{BiO}_8$  ja  $\text{BiO}_9$  osasten muodostamasta rakenteesta (kuva 21). I–O -sidokset ovat pituudeltaan n. 1.79-1.88 Å  $\text{IO}_3$  -ryhmälle ja n. 1.81-2.10 Å  $\text{IO}_4$  -ryhmälle.  $\text{Bi}_2(\text{IO}_4)(\text{IO}_3)_3$ :n SHG -signaali on viisi kertaa KDP:tä suurempi ja se on vaihesopiva. SHG -ominaisuudet johtuvat  $\text{BiO}_8$  ja  $\text{BiO}_9$  -ryhmien rakenteiden vääristymisestä ja jodiatomien vapaista elektronipareista, jotka ovat sijoittuneet I–O -pyramidien kärkiin. Näiden osasten pakkautuminen ei kuitenkaan ole säännöllistä, mikä johtaa ryhmien toistensa osittaiseen

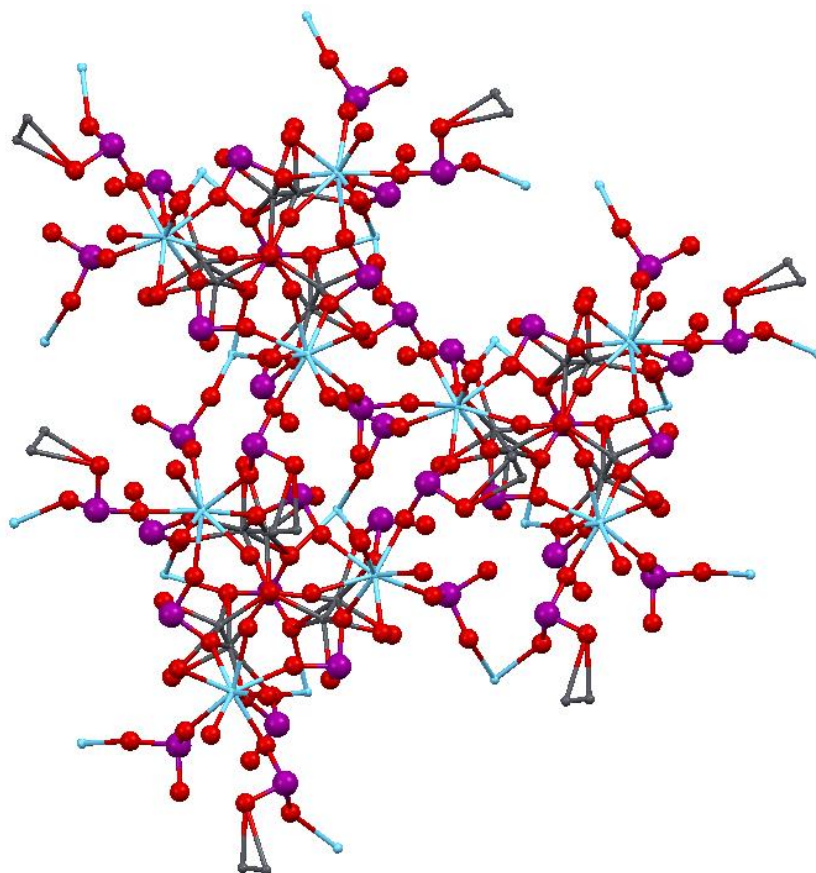
sulkemiseen (kuva 21). Tämä epäsäännöllinen pakkautuminen johtaa lopulta SHG -ominaisuuksien huonontumiseen, kun yhdistettä verrataan  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$  -yhdisteeseen.<sup>57</sup>



Kuva 21.  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$  (vas.) ja  $\text{Bi}_2(\text{IO}_4)(\text{IO}_3)_3$  (oik.) -yhdisteiden pakkautuminen kideakselien  $bc$  -tasossa ja jodaattikanavien säännöllisyys.<sup>56, 57</sup> Alkuaineiden värikoodit: •Bi, •I, •O.

Lyijy(II) muodostaa monia erilaisia sentro- ja ei-sentrosymmetrisiä rakenteita.  $\text{Pb}_3(\text{IO}_3)\text{OCl}_3$  -yhdiste kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä  $Cmm2$  ja sen rakenteessa on neljä tasoa, jossa yksi taso koostuu  $\text{IO}_2^+$  -kationista, toinen  $[\text{Pb}_2\text{IO}_4\text{Cl}_2]^-$  -anionista, kolmas  $[\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_3]^-$  -anionista ja neljäs  $[\text{Pb}_4\text{IO}_4\text{Cl}_4]^+$  -kationista. Yhdisteelle ei kuitenkaan ole jostain syystä mitattu SHG -ominaisuuksia.<sup>58</sup>

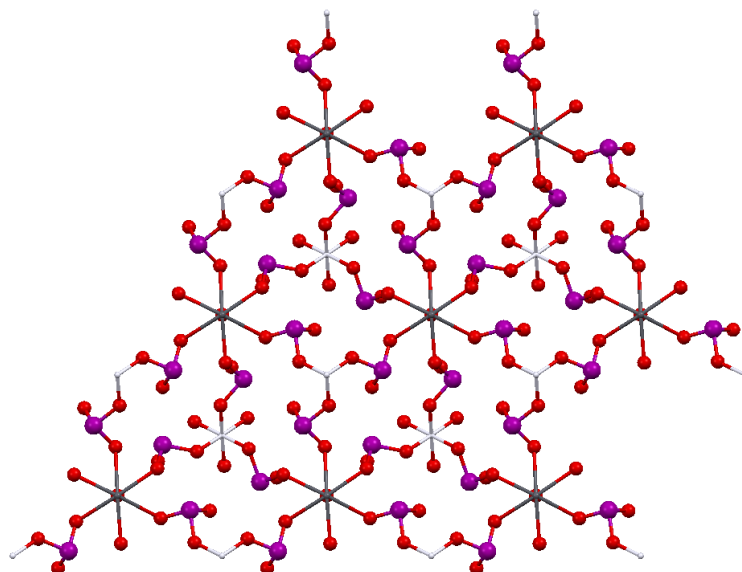
$\text{M}_3\text{Pb}_3(\text{IO}_3)_{13}$  ( $\mu^3 - \text{O}$ ) (M= La, Ce, Pr, Nd) -yhdisteet kiteytyvät trigonaalisessa avaruusryhmässä  $R3c$ . Yhdisteillä on monimutkainen 3D-verkosto rakenne, joka koostuu  $\text{MO}_9$ ,  $\text{PbO}_6$  ja  $\text{IO}_3$  -osista (kuva 22). Yhdisteet kytkeytyvät toisiinsa kulma- ja sivujakamisen avulla. Yhdisteiden SHG -signaalit ovat 2- (La), 1- (Pr) ja 0,8- (Nd) kertaa KDP:tä suuremmat. Ceriumin SHG -signaali on todella heikko. Pb(II) -ionien,  $\text{I}1\text{O}_3$ ,  $\text{I}2\text{O}_3$  ja  $\text{I}4\text{O}_3$  -jodaattiryhmien dipolimomentit ovat sijoittuneet  $ab$  -tasolle, joka johtaa niiden toistensa poissulkemiseen. Yhdisteiden SHG -signaali johtuu  $\text{I}(3)\text{O}_3$  ja  $\text{I}(5)\text{O}_3$  -jodaattiryhmistä, joiden dipolimomentit ovat sijoittuneet linjaan  $c$ -akselille.<sup>59</sup>



Kuva 22.  $\text{Ln}_3\text{Pb}_3(\text{IO}_3)_{13} (\mu^3 - \text{O})$  -yhdisteiden rakenne kideakselien  $ab$  -tasossa.<sup>59</sup>

Alkuaineiden värikoodit: •I, •Ln, •O, •Pb.

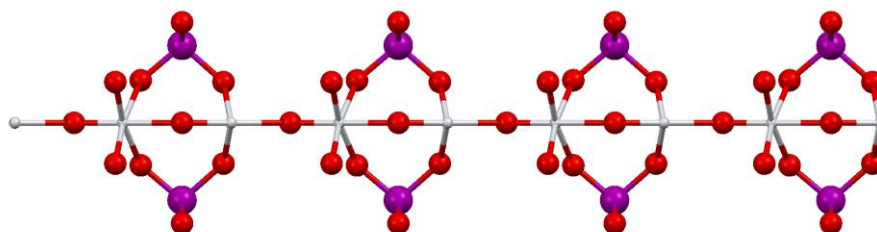
$\text{PbPt}(\text{IO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})$  -yhdiste kiteytyy trigonaalisessa avaruusryhmässä  $R\bar{3}$ . Yhdiste koostuu  $\text{Pt}(\text{IO}_3)_6^{2-}$  -anionista ja  $\text{Pb}^{2+}$  -kationista, jotka muodostavat 3D verkkorakenteen.  $\text{Pb}^{2+}$  -kationi on sitoutunut seitsemään viereiseen happeen,  $\text{Pb}-\text{O}$  sidoksien pituuden vaihtelevat välillä n. 2,35 - 2,89 Å (kuva 23).  $[\text{Pt}(\text{IO}_3)_6]^{2-}$  -ryhmän jodaattien polarisaatiot kumoavat toisensa  $a$  ja  $b$  -akseleilla, mutta ne vahvistavat toisiaan  $c$  -akselilla.  $\text{Pb}^{2+}$  -kationin kaikki vapaat elektroniparit ovat stereoaktiivisia ja ne ovat sijoittuneet niin, että kaikkien  $\text{PbO}_7$  -ryhmien polarisaatiot vahvistavat toisiaan  $c$  -akselia pitkin. Pääkomponentit polarisaation synergiaan ovat  $\text{I}(2)\text{O}_3$  ja  $\text{PbO}_7$  -ryhmät, jotka saavat aikaan kahdeksan kertaa KDP:tä suuremman SHG -signaalin. Yhdiste on myös vaihesopiva.<sup>60</sup>



Kuva 23.  $\text{PbPt}(\text{IO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})$  -yhdisteen rakenne kideakselien  $ab$  -tasossa, kuvasta on jätetty vetyatomit pois.<sup>60</sup> Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •Pb, •Pt.

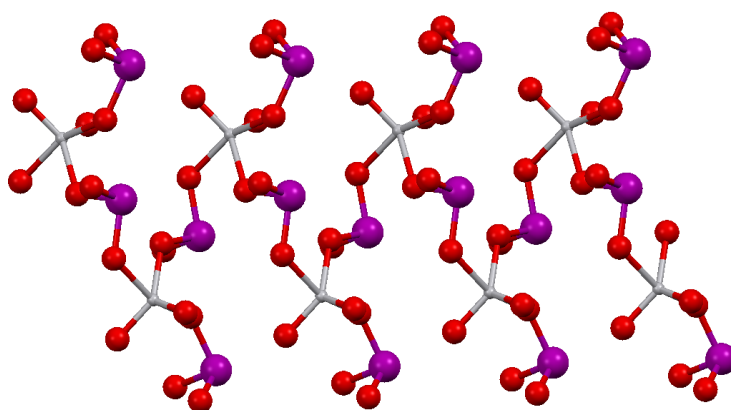
#### 4.4.4 Siirtymämetallijodaatit

$\text{TiO}(\text{IO}_3)_2$  -yhdiste kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä  $Cmc2_1$  ja sen rakenne koostuu  $\text{TiO}(\text{IO}_3)_2$  -ketjusta  $c$  -akselia pitkin. Ketjussa  $\text{TiO}_6$  -ryhmät jakavat kulmat kahden vierekkäisen titaaniatomin kanssa ja jodaattiryhmät yhdistävät  $\text{TiO}_6$  -ketjut toisiinsa (kuva 24).  $\text{Ti}-\text{O}$  -sidosten pituudet vaihtelevat yhdisteessä suuresti (n. 1.73-2.11 Å). Yhdisteen SHG -ominaisuudet johtuvat  $\text{TiO}_6$  -ryhmien hyvästä polaarisuudesta  $c$  -akselia pitkin. Jodaattiryhmien polarisaatiot  $b$  -akselilla kumoavat toisiaan, joten ne eivät paranna yhdisteen SHG -signaalia, joka on samaa luokkaa KTP:n kanssa.<sup>61</sup>



Kuva 24.  $\text{TiO}(\text{IO}_3)_2$  -yhdisteen ketjuuntuminen kideakselien  $ac$  -tasossa<sup>61</sup> Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •Ti.

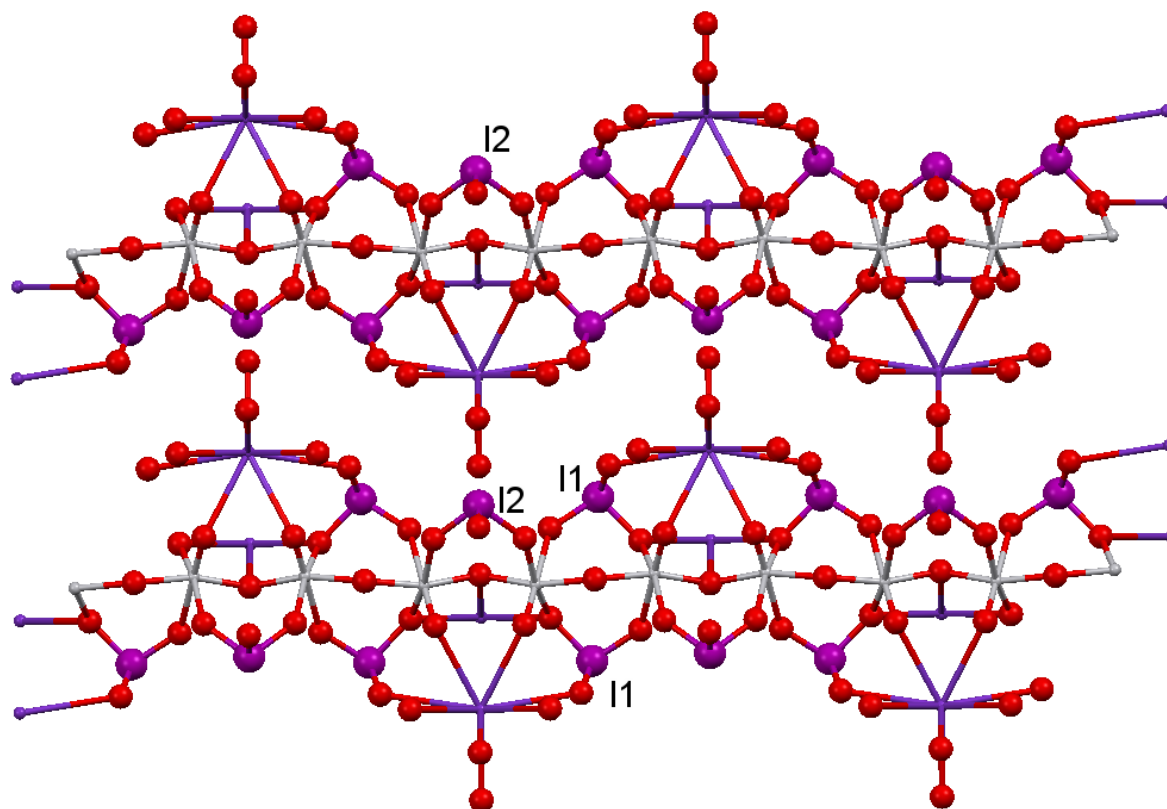
$\text{NaVO}_2(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$  -yhdiste kiteytyy monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1$ . Yhdiste muodostaa  $[\text{VO}_2(\text{IO}_3)_2]^-$  -ryhmien avulla kierteisiä ketjuja  $b$  -akselia pitkin. Natriumkationit ja vesimolekyylit erottavat ketjut toisistaan.  $\text{V}^{5+}$  -kationi sitoutuu kahteen happianioniin ja kolmeen jodaattiryhmään happien kautta (kuva 25).  $\text{V}-\text{O}$  -sidoksista happianionien sidokset ovat pituudeltaan lyhyempiä (n. 1.62-1.64 Å), kuin jodaattisidokset (n. 1.97-2.04 Å).  $[\text{VO}_2(\text{IO}_3)_2]^-$  -ryhmien ketjussa kaikki jodaattiryhmien vapaat elektroniparit ovat järjestäytyneet samaan suuntaan muodostaen suuren makroskooppisen dipolimomentin  $b$  -akselin suuntaan. Yhdisteen SHG -signaali onkin tämän  $b$  -akselin järjestäytymisen takia 20 kertaa KDP:tä suurempi.  $\text{VO}_5$  -ryhmät eivät todennäköisesti vaikuta SHG -signaaliin, koska niiden sisäisellä koordinaatiolla ei ole toisen asteen Jahn-Teller -vääristymistä.<sup>62</sup>



Kuva 25.  $\text{NaVO}_2(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$  -yhdisteen ketju  $b$  -akselia pitkin, kuvasta on jätetty natrium- ja vetyatomit pois.<sup>62</sup> Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •V.

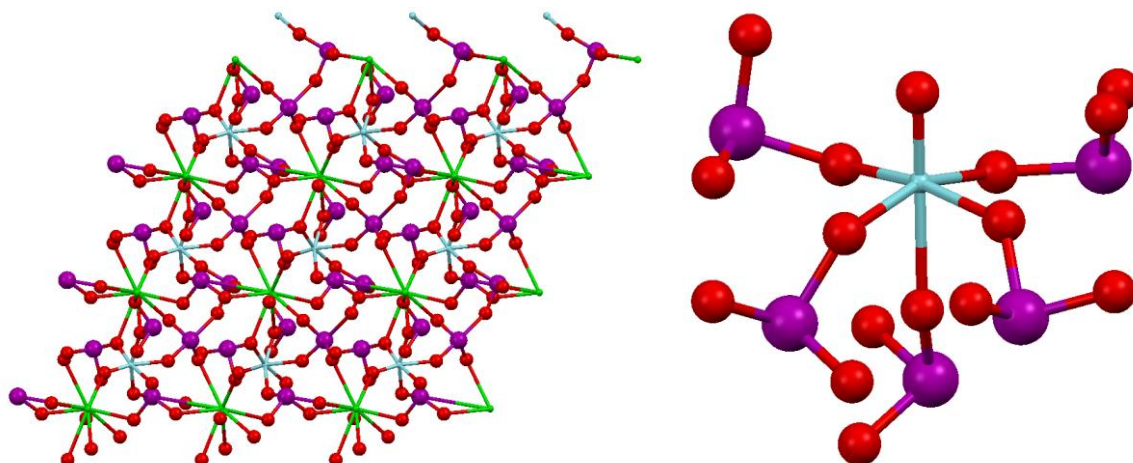
$\text{A}(\text{VO})_2\text{O}_2(\text{IO}_3)_3$  ( $\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ti}^+$ ) -yhdisteet kiteytyvät ortorombisessa avaruusryhmässä  $\text{Ima}2$ . Kaikilla yhdisteillä on  $[(\text{VO})_2\text{O}_2(\text{IO}_3)_3]^-$  -ryhmän muodostamia 1D ketjuja, jotka koostuvat kulmat jakavista  $\text{VO}_6$  -ryhmistä ja joiden molemmille puolille on koordinoitunut jodaattiryhmiä (kuva 26). Ketjut on erotettu toisistaan A -kationeilla.  $\text{V}^{5+}$  -kationi on vääristynyt  $\text{C}_4$  -kulman suuntaan, mikä aiheuttaa yhden lyhyen, yhden pitkän ja neljä normaalipituista  $\text{V}-\text{O}$  -sidosta. Yhdisteen SHG -ominaisuudet johtuvat  $\text{I}_2\text{O}_3$  -jodaattien vapaitten elektroniparien ja  $\text{VO}_6$  -ryhmien polarisaatioiden samansuuntaisuudesta.  $\text{IIO}_3$  -jodaattien vapaat elektroniparit ovat toisiinsa nähden vastakkaisia, joten ne sulkevat toisensa

pois (kuva). Kationeiden SHG -signaalit ovat seuraavassa suuruusjärjestyksessä:  $K^+$  ( $3.6 \times \text{KTP}$ )  $>$   $Rb^+$  ( $2.2 \times \text{KTP}$ )  $>$   $Cs$  ( $1.3 \times \text{KTP}$ )  $>$   $Ti$  ( $1.2 \times \text{KTP}$ )  $>$   $NH_4^+$  ( $0.4 \times \text{KTP}$ ).<sup>63-65</sup>



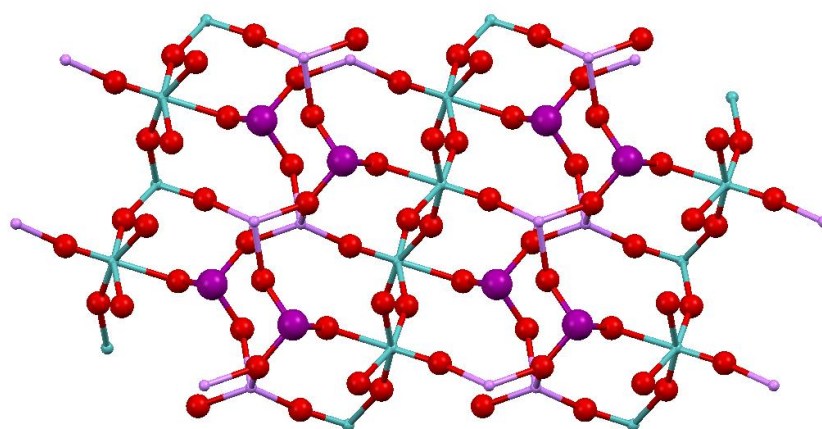
Kuva 26.  $Rb(VO)_2O_2(IO_3)_3$  -yhdisteen ketjurakenne kideakselien  $ab$  -tasossa.<sup>63</sup> Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •Rb, •V.

$BaNbO(IO_3)_5$  -yhdiste kiteytyy monokliinisessä avaruusryhmässä  $Cc$  ja sen rakenne koostuu  $[NbO(IO_3)_5]^{2-}$  -anionista ja  $Ba^{2+}$  -kationista.  $[NbO(IO_3)_5]^{2-}$  -anionissa  $NbO_6$  -oktaedri on sitoutunut viiteen jodaattiin ja yhteen happiatomiin. Kummatkin  $Nb^{5+}$  ja  $I^{5+}$  -kationit ovat koordinoituneet niin, että ne parantavat yhdisteen Jahn-Teller -vaikutusta (kuva 27).  $Nb-O$  -sidoksia on yksi lyhyt (n. 1.73 Å), yksi pitkä (n. 2.21 Å) ja neljä normaalipituista (n. 2.02 -2.05 Å). Pituuserot johtuvat  $Nb^{5+}$  -kationin vääristymisestä kohti  $C_4$  -kulmaa. Jodaattien ja  $NbO_6$  -ryhmien polarisaatiot ovat lähes samaan suuntaan, mikä saa aikaan suuren SHG -signaalin, joka on 14 kertaa KDP:tä suurempi.<sup>66</sup>



Kuva 27.  $\text{BaNbO}(\text{IO}_3)_5$  -yhdisteen pakkautuminen kideakselien  $ac$  -tasossa (vas.) ja  $[\text{NbO}(\text{IO}_3)_5]^{2-}$  -kationi (oik.).<sup>66</sup> Alkuaineiden värikoodit: •Ba, •I, •Nb, •O.

$\text{LiMoO}_3(\text{IO}_3)_3$  -yhdiste kiteytyy monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1$  ja sen rakenne koostuu  $[\text{MoO}_3(\text{IO}_3)_3]^-$  anionien muodostamista tasoista, joita erottaa  $\text{Li}^+$  -kationit.  $[\text{MoO}_3(\text{IO}_3)_3]^-$  -tasossa jokainen  $\text{MoO}_6$  -ryhmä jakaa neljä happea toisen ryhmän kanssa ja jokainen  $\text{MoO}_6$  -ryhmä on sitoutunut jodaattiryhmiin kummallakin puolella tasoa (kuva 28).  $\text{Mo}^{6+}$  -kationi vääristyy kohti  $C_3$  -suuntaa, jonka takia  $\text{MoO}_6$  -ryhmällä on kolme lyhyttä (n. 1.73-1.78 Å) ja kolme pitkää (n. 2.14-2.16 Å)  $\text{Mo}-\text{O}$  -sidosta.  $\text{MoO}_6$  -ryhmien polarisaatiot sulkevat toisensa pois, mutta lähes kaikki jodaattiryhmät ovat linjassa  $b$  -akselilla. Jodaattiryhmien hyvä koordinoituminen aiheuttaaakin suuren dipolimomentin, joka aiheuttaa SHG -signaalin ( $4 \times \text{KTP}$ ).<sup>67</sup>



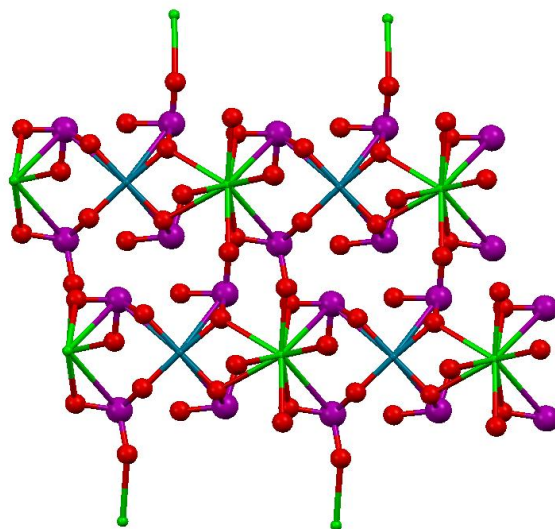
Kuva 28.  $\text{LiMoO}_3(\text{IO}_3)_3$  -yhdisteen pakkautuminen ja  $[\text{MoO}_3(\text{IO}_3)_3]^-$  -tasot.<sup>67</sup> Alkuaineiden värikoodit: •I, •Li, •Mo, •O.



#### 4.4.5 Kulta(III)- ja palladium(II)metallijodaatit.

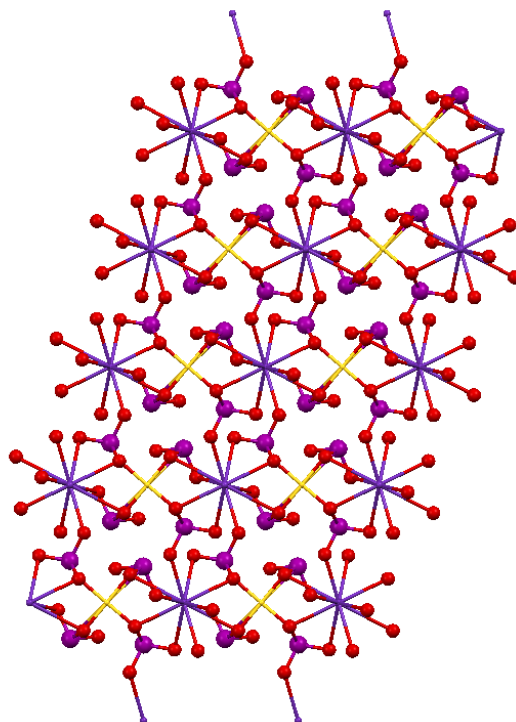
Tämän yhdisteryhmän yhdisteet ovat harvinaisia ja käytetyimpiä  $d^8$ -M -ioneita ovat kulta(III) ja palladium(II). Platina(II)jodaatteja ei ole vielä saatu valmistettua, mikä johtuu todennäköisesti platinan helposta hapettumisesta jodikationin vaikutuksesta.<sup>49</sup>

BaPd(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> -yhdiste kiteytyy trikliinisessä avaruusryhmässä *P1* ja sen rakenne sisältää [Pd(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> anionin. Palladium on sitoutunut toisessa tasossa neljään happeen ja toisessa tasossa neljään jodaattiin. Ba<sup>2+</sup> -kationi toimii anioniyksiköiden välikappaleena (kuva 29). Jodaattiryhmien koordinoituminen samaan tasoon ja niiden dipolimomenttien samansuuntaisuus saa aikaan suuren kokonaisdipolimomentin. Yhdisteen SHG -signaali oli kuitenkin varsin pieni (0,4 × KDP), joka todennäköisesti johtuu kaksoiskiteisyydestä.<sup>68</sup>



Kuva 29. BaPd(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> -yhdisteen pakkautuminen kideakselien *bc* -tasossa.<sup>68</sup> Alkuaineiden värikoodit: •Ba, •I, •O, •Pd.

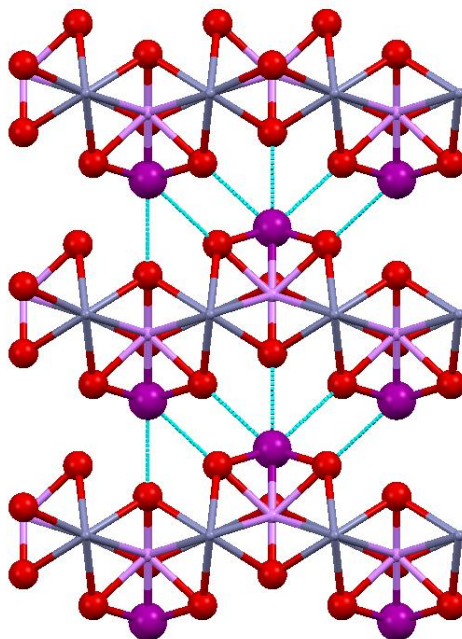
RbAu(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> -yhdiste kiteytyy monokliinisessä avaruusryhmässä *C2* ja sen rakenne koostuu [Au(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> -anioneista, jotka on erotettu toisistaan Rb<sup>+</sup> -kationeilla (kuva 30). [Au(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anionit ovat polaarisia, koska kaikki jodaattiryhmät ovat tasossa samalla puolella AuO<sub>4</sub> -ryhmään nähden. Tämä polarisuus aiheuttaa varsin hyvän SHG -signaalin, joka on 1.33 kertaa KTP:tä suurempi. Yhdiste on myös vaihesopiva.<sup>69</sup>



Kuva 30.  $\text{RbAu}(\text{IO}_3)_4$  -yhdisteen pakkautuminen kideakselien  $ac$  -tasossa.<sup>69</sup> Alkuaineiden värikoodit: •Au, •I, •O, •Rb.

#### 4.4.6 Muut metallijodaatit

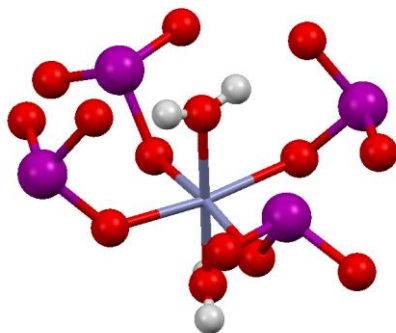
$\text{LiZnO}(\text{IO}_3)$  -yhdiste kiteytyy orotorombisessa avaruusryhmässä  $Ama2$ . Yhdisteen rakenne koostuu vääristyneestä  $\text{ZnO}_6$  oktaedristä,  $\text{LiO}_4$  tetraedristä ja jodaattiryhmästä.  $\text{ZnO}_6$  -ryhmät muodostavat 1D ketjuja  $a$  -akselia pitkin happien avulla. Ketjut nitoutuvat yhteen lopulta  $\text{LiO}_4$  -ryhmien ja jodaattien avulla, muodostaen 2D tasoja  $ac$  -tasossa. 2D tasot muodostavat edelleen 3D rakenteen I–O -vuorovaikutusten avulla, jotka ovat pituudeltaan n. 2.58-2.74 Å (kuva 31). Jodaattiryhmien I–O -sidosten sidospituudet vaihtelevat välillä 1.80-1.81 Å. Yhdisteen dipolimomentit eivät sulje toisiaan täysin pois ja tämä johtaa SHG -signaaliin  $b$  -akselia pitkin. SHG -signaali vahvuus on kaksi kertaa KDP:tä suurempi.<sup>70</sup>



Kuva 31.  $\text{LiZnO}(\text{IO}_3)$  -yhdisteen rakenne kideakselien  $ab$  -tasossa.<sup>70</sup> Alkuaineiden värikoodit:

•I, •Li, •O, •Zn.

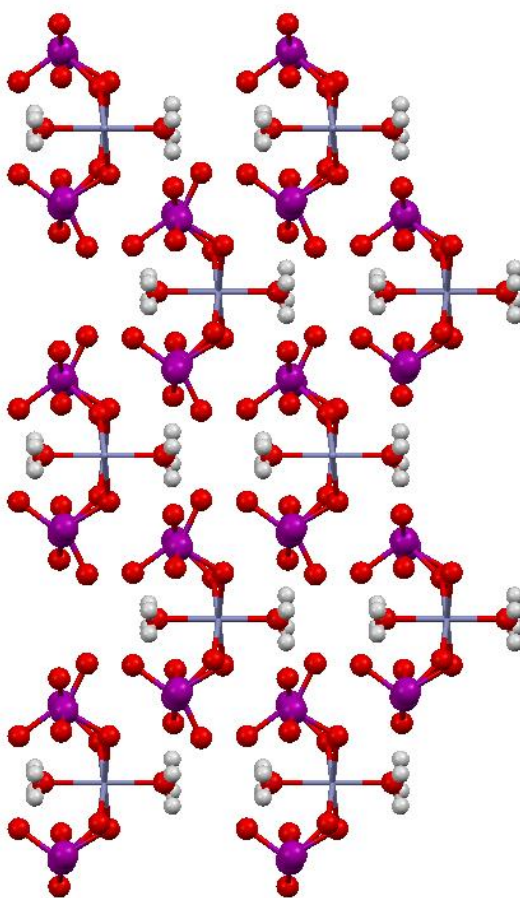
$\text{K}_2\text{M}(\text{IO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) -yhdisteet kiteytyvät monokliinisessä avaruusryhmässä  $I2$  ja ne ovat rakenteeltaan samanlaisia. Rakenne koostuu  $[\text{M}(\text{IO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  -anioneista, jotka on erotettu toisistaan  $\text{K}^+$  -kationeilla. M -metallit muodostavat hieman vääristyneen oktaedrin sitoutumalla neljään jodaatin happeen ja kahteen veden happeen (kuva 32). M–O -sidokset ovat vedelle hieman lyhyempiä (n. 2.03-2.09 Å) kuin jodaateille (n. 2.11-2.21 Å).<sup>71</sup>



Kuva 32.  $[\text{Zn}(\text{IO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  -anionin koordinaatio.<sup>71</sup> Alkuaineiden värikoodit: •H, •I, •O,

•Zn.

$I(2)O_3$  -ryhmien polarisaatiot lähes sulkevat toisensa, kun taas  $I(1)O_3$  -ryhmien polarisaatiot ovat ryhmittyneet samansuuntaisesti.  $I(1)O_3$  -ryhmät saavat aikaan dipolimomentin  $b$ -akselin suuntaan. Vierekkäiset  $[M(IO_3)_4(H_2O)_2]^{2-}$  -anionit pakkautuvat niin, että ne muodostavat suuren makroskooppisen dipolimomentin  $b$ -akselin suuntaan (kuva 33). Sinkki ja magnesium yhdisteille mitattiin suurimmat SHG -signaalit, jotka olivat  $2.3 \times$  KDP sinkille ja  $1.4 \times$  KDP magnesiumille. Sinkki ja magnesium yhdisteet ovat myös vaihesopivia. Koboltille SHG -signaali oli vain  $0.3 \times$  KDP, joka johtuu lähinnä koboltin absorptiosta lähellä 550 nm. Mangaanille ei havaittu SHG -signaalia lainkaan. Mangaanilla ja koboltilla on d-d absorptiota, mikä edelleen heikentävät niiden SHG -ominaisuuksia.<sup>71</sup>

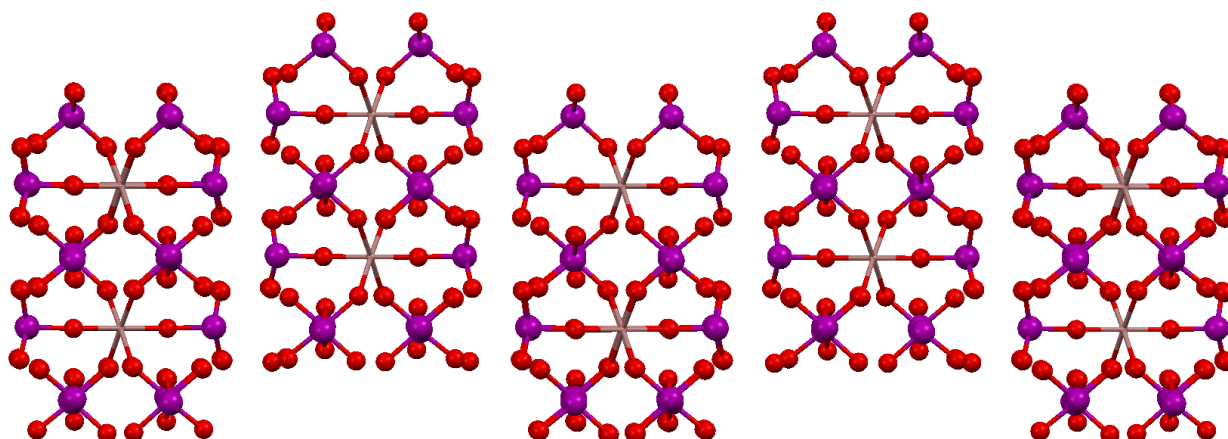


Kuva 33.  $[Zn(IO_3)_4(H_2O)_2]^{2-}$  -anionien pakkautuminen kideakselien  $bc$  -tasossa.<sup>71</sup>

Alkuaineiden värikoodit: •H, •I, •O, •Zn.

$\alpha$ - $K_3In(IO_3)_6$  -yhdiste kiteytyy ortorombisessa avaruusryhmässä  $Fdd2$  ja sen rakenne koostuu  $K^+$  -kationeiden avulla eristetyistä  $In(IO_3)_6^{3-}$  -anioneista (kuva 34). Yhdiste eroaa sen ei-SHG -aktiivisesta  $\beta$  -muodosta avaruusryhmässä ( $P\bar{1}$ ) ja  $[In(IO_3)_6]^{3-}$  -anionin polaarisuudessa.  $\alpha$ -muodon  $[In(IO_3)_6]^{3-}$  -anioni muodostuu hieman vääristyneestä  $InO_6$  -oktaedristä, joka on

sitoutunut kuuteen jodaattiin.  $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$  -anioni on polaarinen ja sillä on stereokemiallisesti aktiivinen vapaa elektronipari. Vapaat elektroniparit saavat aikaan pienen dipolimomentin  $c$ -akselin suuntaan, jonka ansiosta yhdiste on SHG -aktiivinen. SHG -signaali on suuruudeltaan samaa luokkaa kuin KDP.<sup>72</sup>



Kuva 34.  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  -yhdisteen  $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$  -anioneiden pakkautuminen kideakselien  $ac$  -tasossa, kuvasta on jätetty kaliumatomit pois.<sup>72</sup> Alkuaineiden värikoodit: •I, •In, •O.

## 5 Kirjallisen osan yhteenveto

NLO -materiaalit ovat olleet mielenkiinnon ja tutkimuksen kohteena aina NLO -ilmiön löytymisestä saakka. Kemiallisilta ominaisuuksiltaan materiaalit ovat polaarisia, ei-sentrosymmetrisiä, ja konjugoituneita. Näitä ominaisuuksia saadaan aikaan ja parannettua mm. akseptori- ja donoriryhmillä, heikoilla vuorovaikutuksilla, kationi-anioni -vuorovaikutuksilla,  $\pi$  -vuorovaikutuksilla ja Jahn-Teller -vaikutuksella.

Kaupallisesti suositut materiaalit ovat vanhoja vaikka tutkimus ja ymmärrys NLO -ilmiöstä on edennyt paljon. Vaikka uudet materiaalit ovat monesti NLO -ominaisuuksiltaan tehokkaampia ja monipuolisempia on niiden valjastus kaupallisiksi materiaaleiksi vaikeaa niiden kiteytymisominaisuuksien ja valmistushinnan takia.

SHG:tä tuottavat epäorgaaniset materiaalit ovat olleet suosittuja johtuen niiden kyvystä tuottaa yksittäiskiteitä, laajasta optisesta läpinäkyvyysalueesta, verrattain hyvästä taajuuden muunnoksesta ja laajasta vaihesopivuus kulmasta.<sup>73</sup> Varsinkin ionisilla epäorgaanisilla yhdisteillä on korkea sulamispiste, kemiallista inerttiyttä ja niiden synteetit ovat yksinkertaisia.<sup>74</sup> Verrattaessa orgaanisiin materiaaleihin epäorgaanisilla yhdisteillä on etuja, kuten pienempi toksisuus, parempi stabiilius ja monimuotoinen rakennekemia. Orgaanisilla yhdisteilläkin on omat hyvät puolensa, joita ovat hyvä laserin kesto, synteetien avulla muokkaus ja NLO -ominaisuuksien voimakkuus.

Boraateista tunnetuimpia NLO -yhdisteitä ovat BBO ja LBO, joilla on myös kaupallisia sovelluksia. Boraattiyhdisteiden tärkeimpiä tutkimus- ja käyttökohteita ovat UV-alueen ja matalan UV-alueen NLO -ominaisuudet. Lähes kaikkien boraattien NLO -ominaisuudet perustuvat niiden konjugaatioon, joten tulevaisuuden tutkimus todennäköisesti keskittyy konjugoituneen boraattiryhmän yhdistämiseen vääristyneisiin kromoforeihin. Hyvä esimerkki tällaisesta yhdisteestä on esim.  $\text{Cd}_5(\text{BO}_3)_3\text{Cl}$  -yhdiste, jossa vääristynyt kromofori ja konjugoitunut boraattiryhmä saivat aikaan positiivisen yhteisvaikutuksen.

Fosfaattiyhdisteet ovat olleet vanhimpia NLO -yhdisteitä ja varsinkin KTP ja KDP ovat kaupallisesti suosittuja. Viimeaikoina fosfaattiyhdisteet ovat alkaneet kasvattaa suosiotaan myös tutkittavina yhdisteinä lähinnä BPOB ja BPOC -yhdisteiden löydön takia. BPOB ja BPOC -yhdisteet ovat ensimmäisiä boorittomia matalan UV-alueen yhdisteitä, joten fosfaatteja on alettu tutkia enemmän juuri matalan UV-alueen SHG:n tuotossa.

Jodaateilla tutkimus on keskittynyt metallijodaatteihin, jotka ovatkin monimuotoinen yhdisteryhmä. Metallijodaateilla on myös erinomaisia SHG -ominaisuuksia, mutta niiden parempaan tarkasteluun tulisi kasvattaa suurempia kiteitä. Tulevaisuuden tutkimuskohteita metallijodaateille ovat uusien kationien kuten W(VI) ja Ta(V) käyttö ja vapaan elektroniparin omaavien  $\text{Sb}^{3+}$  ja  $\text{Sn}^{2+}$  -kationien käyttö.  $\text{Sb}^{3+}$  ja  $\text{Sn}^{2+}$  -kationeilla on ongelmana niiden helppo hapettuminen  $\text{I}^{5+}$  -kationin toimesta. Yksi tulevaisuuden mielenkiinto voisi myös olla jodaattiryhmien käyttö yhdessä tetraedristen  $\text{PO}_4$  ja  $\text{BO}_4$  -ryhmien kanssa. Metallijodaattien ja muidenkin NLO -materiaalien yleinen ongelma on kuitenkin saada kahden erilaisen rakenneyksikön polarisaatiot toimimaan tosiaan tukeviksi. Metallijodaatit voisivat myös sopia monikäyttöisiksi materiaaleiksi, joilla voisi olla SHG -aktiivisuuden lisäksi pietsosähköisyyttä, ferrosähköisyyttä ja luminesenssiä.<sup>49</sup>

NLO -tutkimuksessa on haasteita mm. laskennassa ja SHG -ominaisuuksien määrittämisessä. NLO -ominaisuuksien mallinnus ja laskenta on mennyt huomasti eteenpäin ja osalle yhdisteitä

on jo saatukin toimivia laskennallisia malleja. SHG -mallien tarkkuus,  $d^0$  siirtymämetallien vääristymisien ennustaminen ja metallijodaattien energiarakojen paremmat laskentatavat ovat esimerkkejä, joissa laskennalla on vielä parannettavaa. SHG-ominaisuuksien määrittämisen ongelmat kumpuavat yhdenmukaisen määrittämenetelmän puutteesta. Kurtz-Perry -menetelmä on yleisesti käytetty, mutta sen mittaustuloksista käytetään erilaisia parametrejä SHG -tehokkuuksia vertaillessa.

NLO -materiaalit tulevat tulevaisuudessakin olemaan tärkeänä osana tutkimusta ja se saattaa jopa lisääntyä informaatioteknologian ja erilaisten energiamuotojen kehityksen takia. Informaatioteknologiassa NLO -materiaaleja täytyy kehittää paremmiksi ainakin valokuituja ja 3D-tallentamista varten.<sup>14</sup> Fuusiokokeissa käytetään tällä hetkellä NLO -materiaalina KDP:tä, joten sen korvaus paremmalla materiaalilla voisi avata fuusiotutkimuksessa uusia polkuja.<sup>75</sup>

KOKEELLINEN OSA

YKSINKERTAISET ORGAANISET YHDISTEET, JODAAATIT,  
BROMAATIT JA DIHALOGEENIT NLO-AKTIIVISTEN MATERIAALIEN  
VALMISTUKSESSA



## 6 Työn tarkoitus

Työn tarkoituksena oli valmistaa ja tutkia uusia epälineaarisia optisia -hybridimateriaaleja (NLO, non linear optical). Kaupallisesti käytettävät NLO -materiaalit ovat vanhoja ja osa niiden valmistukseen käytettävistä raaka-aineista on EU:n kriittisten aineiden listalla.<sup>12</sup> Tarkoituksena olikin löytää mahdollisia korvaajia näille kaupallisille materiaaleille, käyttämällä yksinkertaisia orgaanisia molekyylejä tärkeimpinä rakennusyksikköinä.

Yhdisteiden NLO -ominaisuuksia pyrittiin muodostamaan polaarisen orgaanisen molekyylin ja erilaisten epäorgaanisten yhdisteiden vuorovaikutusten avulla. NLO -ominaisuudet pohjautuvat materiaalin polaarisuuteen, joten valitut orgaaniset yhdisteet olivat polaarisia ryhmiä sisältäviä pyridiini- tai bentseenijohdannaisia. Tavoitteena oli valmistaa heikkojen vuorovaikutusten avulla ketjuja, joissa molekyylin polaarisuudet ja näin myös toisten ketjujen yhteispolaarisuudet vahvistaisivat toisiaan. Eri molekyylin vuorovaikutuksia ja ketjuuntumista testattiin valmistamalla reaktiosarjoja, joissa kokeiltiin orgaanisten yhdisteiden vaikutusta epäorgaanisten komponenttien kanssa. Tarkoituksena oli saada lisää tietoa erilaisten molekyylin ja varsinkin halogeenien vuorovaikutuksista, jotta niiden ominaisuuksia voitaisiin jatkojalostaa NLO -ominaisuuksia silmällä pitäen.

NLO -ilmiöistä paneuduttiin toisen kertaluvun harmonisiin ominaisuuksiin (SHG, second harmonic generation). SHG -ominaisuuksia mitattiin laserilla yksittäiskiteestä ja osalle yhdisteistä ns. jauhemenetelmällä, jossa pieni määrä tuotetta siivilöitiin tiettyyn samaan partikkelikokoon.

Työn kokeellinen osa suoritettiin vuoden 2016 kesällä ja työtä jatkettiin vielä kuukauden ajan syksyllä 2017. Suoritus tapahtui Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen epäorgaanisen ja analyyttisen kemian osastoilla.

## 7 Työn suoritus ja mittausmenetelmät

### 7.1 Käytetyt laitteet

Työssä käytetyt mittauslaitteet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Käytetyt mittausmenetelmät.

Menetelmä	Laite
Yksikideröntgendiffraktio	Agilent SuperNova & Bruker Apex II
<sup>1</sup> H NMR	Bruker Avance III 300 MHz
Laser	Quantron ixIntegra-C PSU-100 titaani:safiiri
Vaaka	APX-200
Pyöröhaihdutin	Büchi Rotavapor R II

Yksikideröntgendiffraktiomittaukset suoritettiin Agilent Technologiesin SuperNova -laitteella (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) -150 °C:ssa ja suurempia kiteitä mitattiin Brukerin Kappa Apex II -laitteella (Mo K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.70173 \text{ \AA}$ ) -100 °C:ssa. Datankäsittely suoritettiin DENZO-SMN v0.93.0<sup>76</sup> ja CrysAlis<sup>pro</sup> -ohjelmistoilla.<sup>77</sup> Rakenteet ratkaistiin Olex2 -ohjelmalla<sup>78</sup> käyttäen suoria menetelmiä (SHELXS tai SHELXT) ja ne hienonnettiin SHELXL-ohjelmalla.<sup>79</sup> Yhdisteiden sidos- ja vuorovaikutuspituudet on saatu Mercury-ohjelmalla,<sup>80-82</sup> jolla on tehty myös työn rakennekuvat.

NMR -liuottimina käytettiin deuteroitua kloroformia (CDCl<sub>3</sub>), deuteroitua vettä (D<sub>2</sub>O) ja deuteroitua asetonitriliä (CD<sub>3</sub>CN).

## 7.2 Käytetyt reagenssit

Työssä käytetyt reagenssit ja liuottimet on esitetty taulukoissa 2 ja 3.

Taulukko 2. Työssä käytetyt reagenssit.

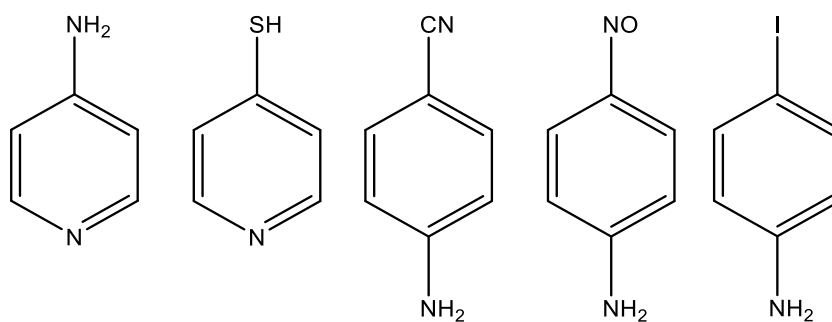
Kemikaali	Valmistaja	Puhtausaste
4-aminobentsonitriili	Aldrich	98 %
4-aminopyridiini	Aldrich	98 %
4-hydroksipyridiini	Aldrich	95 %
4-jodoaniliini	Alfa Aesar	98 %
4-jodobentsoehappo	Aldrich	98 %
4-jodofenoli	Alfa Aesar	98+ %
4-Jodopyridiini	Sigma-Aldrich	96 %
4-merkaptopyridiini	Aldrich	95 %
4-nitroaniliini	Aldrich	≥99 %
4-syanopyridiini	Aldrich	98 %
Ammoniumkloridi	Sifma-Aldrich	99 %
Bromi	Merck	99 %
Dikaliumvetyfosfaatti	FF-Chemicals	≥98 %
Isonikotiinihappo	Aldrich	99 %
Jodi	Mallinckrodt	
Jodibromidi	Aldrich	98 %
Jodihappo	Aldrich	99,5 %
Jodikloridi	Aldrich	≥99 %
Kaliumbromaatti	Merck	99,8 %
Kaliumjodaatti	Sigma-Aldrich	99,5 %
Titaanitetrakloridi	Fluka	99 %
Vetykloridi	VWR Chemicals	

Taulukko 3. Työssä käytetyt liuottimet.

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

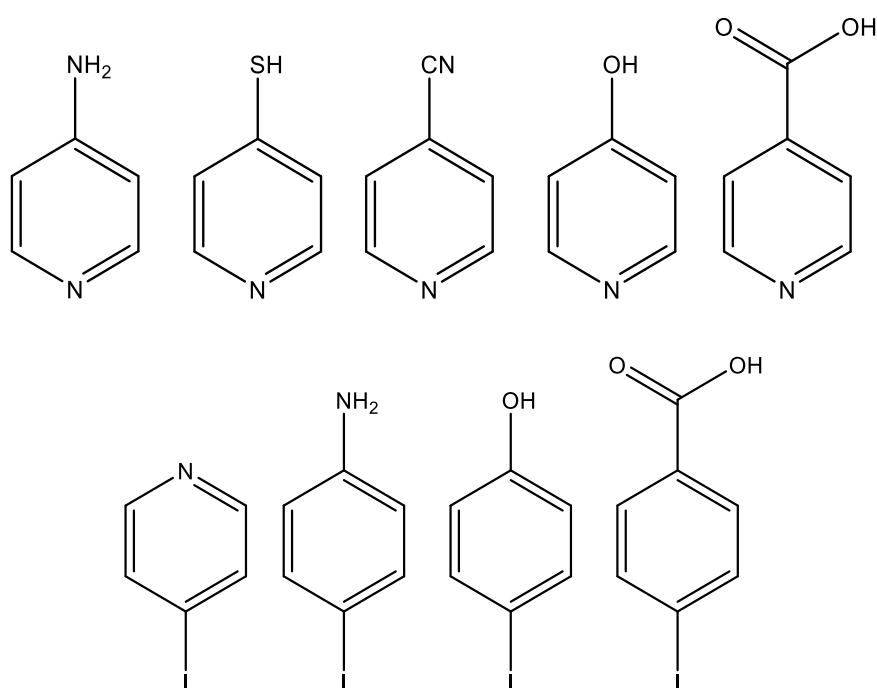
### 7.3 Synteetit

NLO -hybridimateriaaleja valmistettiin käyttämällä lähtöaineina yksinkertaisia aromaattisia yhdisteitä ja epäorgaanisia yhdisteitä. Aluksi hybridimateriaaleja valmistettiin käyttämällä epäorgaanisina komponentteina vetyjodaattia, kaliumjodaattia ja kaliumbromaattia. Tarkoituksena oli saada orgaanisten yhdisteiden ja jodaattien/bromaattien suoloja. Osalle orgaanisista yhdisteistä protonoitumista varmistettiin reaktioilla ammoniumkloridin ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) tai vetykloridin kanssa ( $\text{HCl}$ ). Valmistetut yhdisteet kuitenkin olivat epävakaista ja osa synteetit tuotteista räjähti, kun niitä yritettiin saada ulos reaktiokolvista. Bromaatit ja jodaatit liukenivat käytössä olleista liuottimista ainoastaan veteen, joten myös saadut stabiilit reaktiotuotteet liukenivat vain veteen. Alla on esitetty orgaaniset komponentit jodaatti ja bromaatit -reaktioihin (Kuva 35).



Kuva 35. Orgaaniset lähtöaineet jodaatti ja bromaatti reaktioihin.

Koska jodaatti ja bromaatti -tuotteet olivat epävakaita ja huonosti liukenevia, vaihdettiin epäorgaanisiksi komponenteiksi dihalogeenit. Käytetyt dihalogeenit olivat  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $ICl$  ja  $IBr$ . Dihalogeenien reaktioissa käytetyt orgaaniset komponentit on esitetty alla (Kuva 36).



Kuva 36. Orgaaniset lähtöaineet dihalogeenireaktioihin.

Synteesit tehtiin pääosin huoneenlämmössä kolvissa magneettisekoittajalla sekoittaen. Lähtöaineiden ainemäärien suhde oli 1:1 muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Liuottimena jodaatti ja bromaatti reaktioissa käytettiin lähinnä vettä, niiden huonon liukenevuuden takia, ja dihalogeenireaktioissa liuottimena toimi yleensä metanoli. Liuottimet poistettiin joko dekantoimalla tai vakuuminlinjastolla. Dihalogeenien reaktiotuotteet olivat liukoisempia ja stabiilimpia, kuin jodaattien ja bromaattien reaktiotuotteet. Osa dihalogeenireaktioista ei tuottanut kiinteää reaktiotuotetta, vaan tuotteet jäivät öljyisiksi ja nestemäisiksi. Nestemäisiä ja

öljyisiä tuotteita yritettiin jähmettää jääkaapissa tai pakastimessa, mutta lämpötilan lasku ei auttanut. Kaikille kiinteille ja joillekin nestemäisillekin reaktiotuotteille mitattiin  $^1\text{H}$  NMR -spektrit, joiden avulla pääteltiin reaktioiden onnistumista.

### 7.3 Liuotuskokeet ja kiteytykset

Saaduille tuotteille tehtiin liuotuskokeita eriliuottimiin, joiden perusteella tehtiin uudelleenkiteytyksiä. Kiteytystekniikoista käytettiin lähinnä haihdutus ja kerroskiteytystä. Haihdutustekniikassa koeputkeen liuotettiin pieni määrä tuotetta (spaattelin kärjellinen) pieneen määrään (n. 1 ml) liuotinta. Koeputki suljettiin korkilla tai parafilmillä, joihin tehtiin reikiä käytettävän liuottimen haihtuvuuden mukaan. Liuottimen annettiin haihtua huoneenlämmössä hitaasti, kunnes se oli lähes loppuun asti haihtunut ja koeputkeen oli kiteytyneet kiteitä. Kerroskiteytykset suoritettiin kuten haihdutuskiteytykset, mutta saadun liuoksen päälle lisättiin toista liuotinta, johon liuotuskokeiden mukaan reaktiotuote oli heikkoliukoisempi. Kolmannessa vähemmän käytetyssä menetelmässä pieni määrä reaktiotuotetta liuotettiin kapeassa lasiputkessa ja putki suljettiin ilmatiiviiksi. Putkia lämmitettiin öljyhauteessa yön yli käytettävän liuottimen höyrystymislämpötilassa, jonka jälkeen putket viilennettiin hitaasti takaisin huoneen lämpöön. Kiteytyksistä saaduille kiteille suoritettiin lasermittaukset ja yksikideröntgendiffraktiomittaukset.

### 7.4 Lasermittaukset

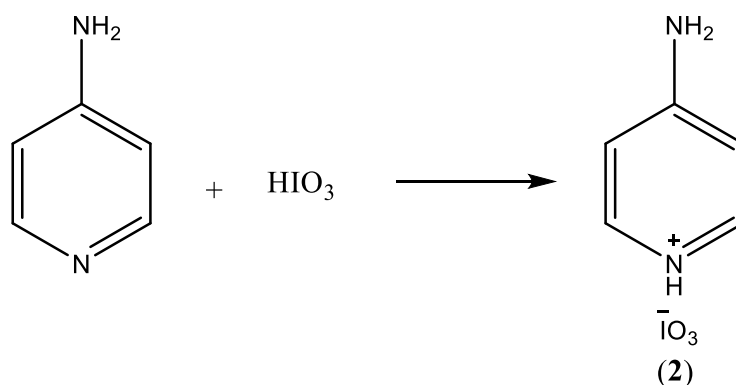
Lasermittauksissa käytettiin kahta eri tekniikka, joista toinen perustui yksittäiskiteeseen ja toinen oli Kurtz-Perry tyyppinen jauhemenetelmä. Yksittäiskiteen menetelmässä valittiin mahdollisimman selkeä yksittäiskide, joka liimattiin lasisauvan päähän pikaliimalla. Mittauksessa kiteeseen kohdistettiin lasersäde, jotta nähtäisiin mahdollinen SHG -signaali tietokoneeseen kytketyn ilmaisimen avulla. Kiteen suuntaa ja laserin polarisaatiota muutettiin mittauksen aikana, etsittäessä mahdollista SHG -signaalia. Mahdollisia signaaleja olisi verrattu ureaan tai kaliumdivetyfosfaattiin (KDP), mutta yksikään valmistetuista tuotteista ei tuottanut verrattavissa ollutta signaalia. Jauhemenetelmässä osa reaktiotuotteista siivilöitiin homogeenisen kokoiseksi partikkeleiksi ja saatu jauhe pakattiin kapillaariputkeen. Jauheeseen kohdistettiin lasersäde, kuten yksittäiskiteen menetelmässäkin. Jauhemenetelmän pitäisi olla varmempi tapa havainnoida SHG -signaali, sillä jauheessa laser kulkee kaikkien mahdollisten kiteiden suuntien läpi. Jauhemenetelmälläkään ei havainnoitu kuin todella pieniä signaaleita.

## 8 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Alla on käyty läpi kaikki tuotteet, joille saatiin määritettyä rakenne yksikideröntgendiffraktion avulla. Tuotteet, jotka eivät tuottaneet mitattavaa yksittäiskidettä yksikideröntgendiffraktioon, jätettiin vähälle huomiolle, koska ne eivät myöskään tuottaneet yksittäiskidettä lasermittauksiin.

### 8.1 Orgaanisten yhdisteiden jodaatit ja bromaatit

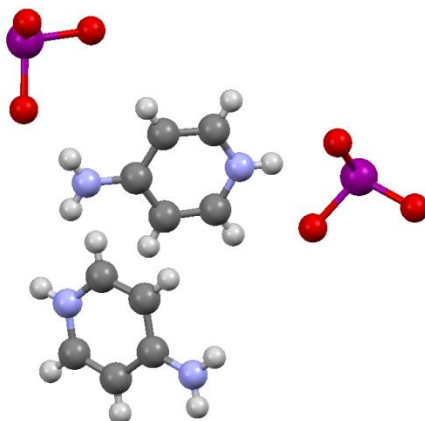
#### 8.1.1 4-aminopyridiinijodaatti



Reaktio 1

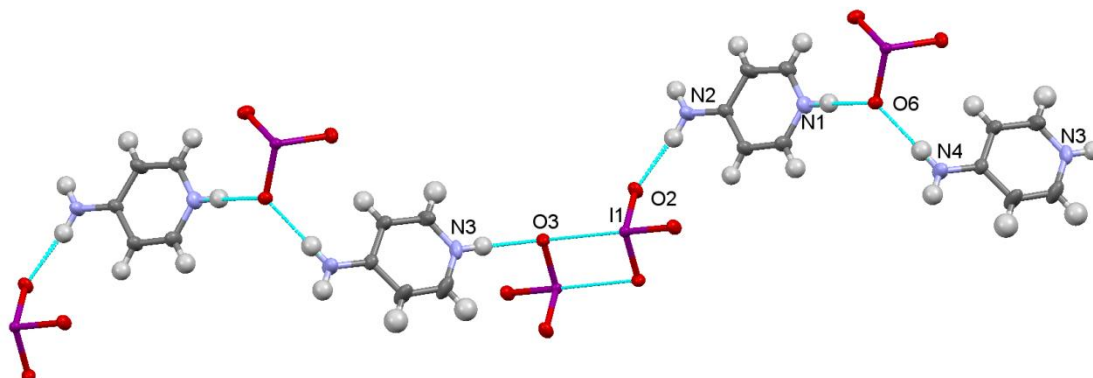
Yhdiste  $[(4\text{-NH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{NH})(\text{IO}_3)]$  (2) syntetisoitiin reaktioyhtälön 1 mukaisesti. Muut tämän sarjan yhdisteet olivat todella heikkoliukoisia ja ne liukenivat lähinnä vain veteen. Kiderakenne saatiinkin vain ratkaistua yhdisteelle 2.

Yhdisteen 2  $^1\text{H}$  NMR spektrissä, on aminoryhmän signaali (4,2 ppm), jonka intensiteetin suhde renkaan vetyjen kanssa on 3:4, tämän perusteella jodaatista irronnut vety olisi sitoutunut aminoryhmään liuostilassa (Liite 8). Yksikideröntgendiffraktion avulla ratkaistussa kiderakenteessa vety on sitoutunut kuitenkin pyridiinin tyypeen (kuva 37). Yhdiste on siis erimuodossa kiinteässä tilassa ja liuostilassa. Yhdisteen asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta protonoituneesta aminopyridiinistä ja kahdesta jodaatista (kuva 37). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2/n$ .



Kuva 37. Yhdisteen **2** asymmetrisen yksikön. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •N, •C, •H.

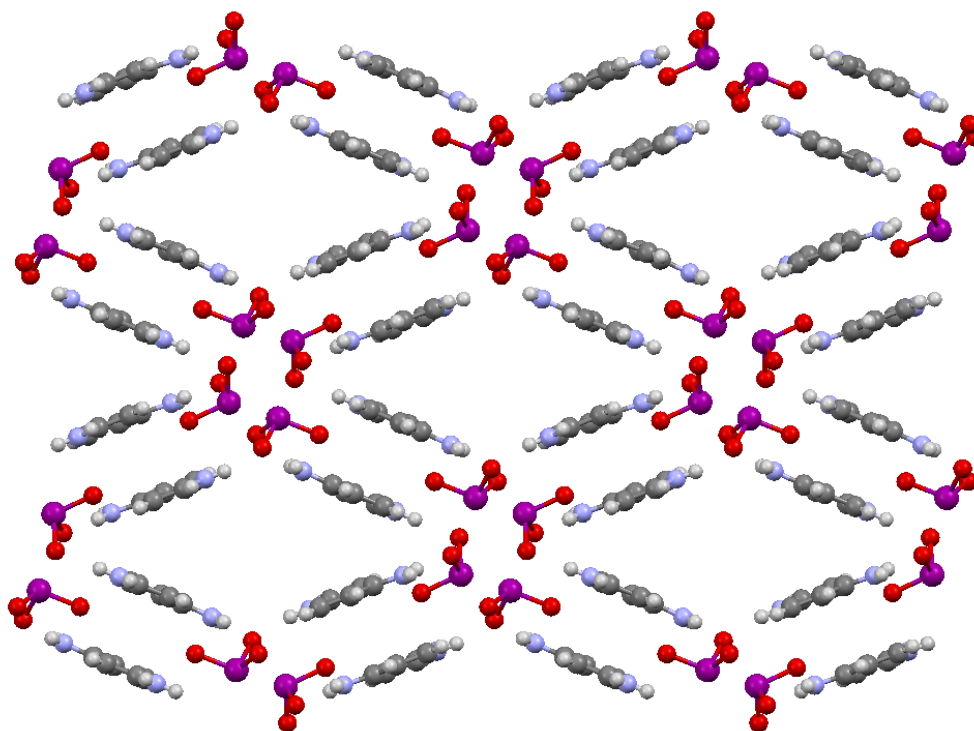
Yhdiste **2** muodostaa kiderakenteessa vety- ja halogeenisidosketjuja N(3) ⋯O(3)⋯I(1), O(2)⋯N2 ja N(1)⋯O(6)⋯N(4) atomien välille kuten kuvasta 38 nähdään. Ketjussa 4-aminopyridiini molekyylit ovat samansuuntaisia.



Kuva 38. Yhdisteen **2** muodostama vety/halogeenisidosketju. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •N, •C, •H.

Kuvassa 39 on esitetty Yhdisteen **2** pakkautuminen, josta nähdään, että päällekkäiset ketjut ovat vastakkaisuuntaisia. Kuvasta 38 nähdään myös jodaattiryhmien huonot suuntautumiset, sillä N(3)–N(2) tyyppien väliin jäävät jodaattiryhmät ovat vastakkaisuuntaisia ja N(1)–N(4) tyyppien väliin jäävä ryhmä on poikittaissuuntainen kahteen muuhun jodaattiryhmään nähden. Tämä vastakkaisuuntaisuus todennäköisesti kumoaa kiteen polaarisuuden, vaikka yksittäiset ketjut ovatkin dipolisia. Yhdisteen SHG -mittauksissa ei havaittu signaalia.





Kuva 39. Yhdisteen **2** pakkautuminen kideakseliä *ac* -tasossa. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdisteen vuorovaikutuksista O6...N1 on paljon lyhyempi verrattuna muihin hapen ja vedyn vuorovaikutuksiin yhdisteessä. Kirjallisuudesta ei löytynyt aiempaa tietoa vedyn ja jodaatin vuorovaikutuksista. Yhdisteen O3...I1 -vuorovaikutus on samaa kokoluokkaa kuin aiemmin kirjallisuudessa raportoidut samantyyppiset vuorovaikutukset.<sup>83</sup> Yhdisteen valikoidut vuorovaikutukset on esitetty taulukossa 4.

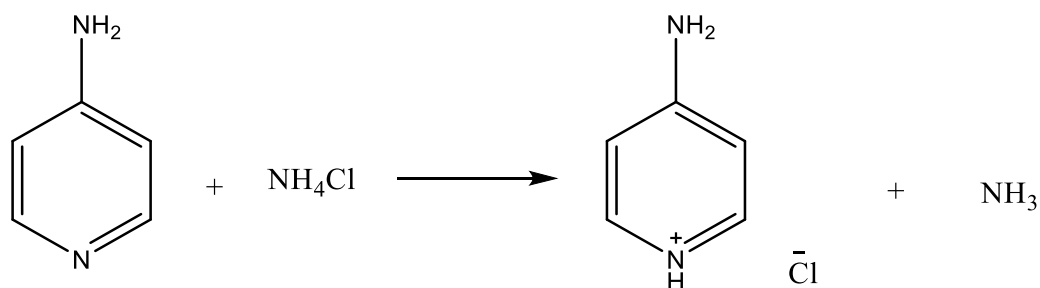
Taulukko 4. Yhdisteen **2** valikoituja vuorovaikutuksia.

Yhdiste	Vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys $-vdw^b$
2	O(3)···N(3)	2.793	-0.188
2	O(3)···I(1)	2.856	-0.644
2	O(2)···N(2)	2.840	-0.230
2	O(6)···N(1)	1.906	-0.318
2	O(6)···N(4)	2.882	-0.188

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

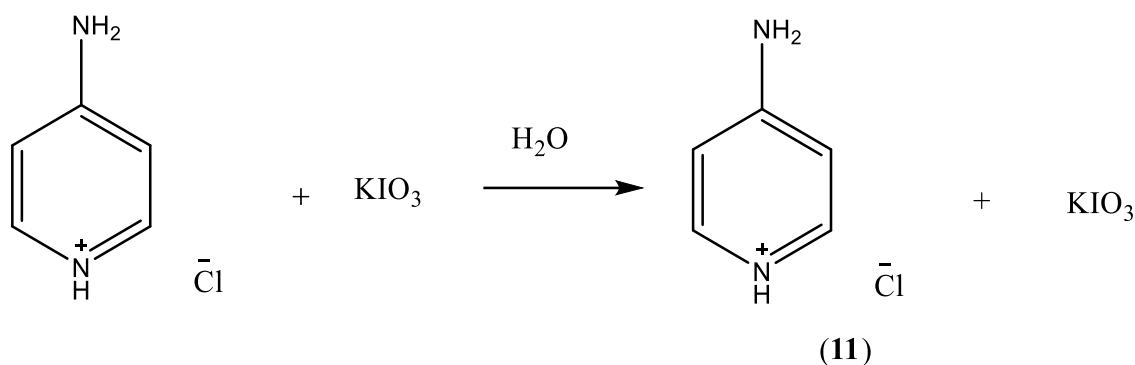
<sup>b</sup> $vdw$  tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

### 8.1.2 Protonoidut 4-aminopyridiini yhdisteet



Reaktio 2

Valmistettiin protonoitua 4-aminopyridiiniä reaktion 2 mukaisesti vedessä. Tuote oli valkoinen sakka.

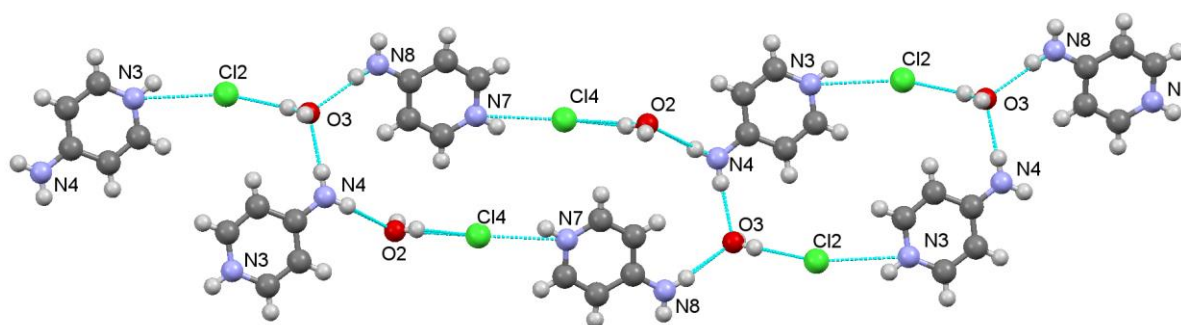


Reaktio 3

Yhdiste [(4-NH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>NH)(Cl)(H<sub>2</sub>O)] (11) syntetisoitiin reaktioyhtälön 3 mukaisesti, jossa toinen lähtöaineista oli reaktion 2 tuote, vedessä.

Yksikideröntgendiffraktion avulla ratkaistussa kiderakenteessa nähdään, että vety on sitoutunut pyridiinin tyypeen (kuva 40). Kiderakenteesta nähdään myös, että anionina toimii kloori eikä haluttu jodaatti, joten anionin vaihto on epäonnistunut reaktiossa 3. Lisäksi yhdisteeseen on koordinoitunut vettä. Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä trikliinisessä avaruusryhmässä *P*-1.

Yhdiste muodostaa dipolisia vety- ja halogeenisidosketjuja vuorovaikutusten N(3)⋯O(3)⋯N(8) ja N(7)⋯Cl(4)⋯O(2)⋯N(4) avulla. Vierekkäiset ketjut ovat vastakkaisuuntaisia ja niitä yhdistää N(4) ja O(3) atomien vuorovaikutukset (kuva 40). Yhdisteen SHG -mittauksissa ei havaittu signaalia.



Kuva 40. Yhdisteen **11** muodostamat vety/halogeenisidosketjut. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •O, •N, •C, •H.

Yhdisteen **11** O(2)⋯N(4) ja O(3)⋯N(8) -vuorovaikutuspituudet ovat samaa suuruusluokkaa, kuin aiemmin kirjallisuudessa raportoidut samantyyppiset sidokset.<sup>84</sup> Kloorin muodostamat sidokset ovat samaa suuruusluokkaa, lukuun ottamatta N(3)⋯Cl(2) -vuorovaikutusta, joka on muita selvästi pidempi. Cl(2) -kloori vuorovaikuttaa sekä typen, että hiilen kanssa, joka pidentää sidosta. Yhdisteen **11** valikoidut vuorovaikutukset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Yhdisteen **11** valikoituja vuorovaikutuspituuksia.

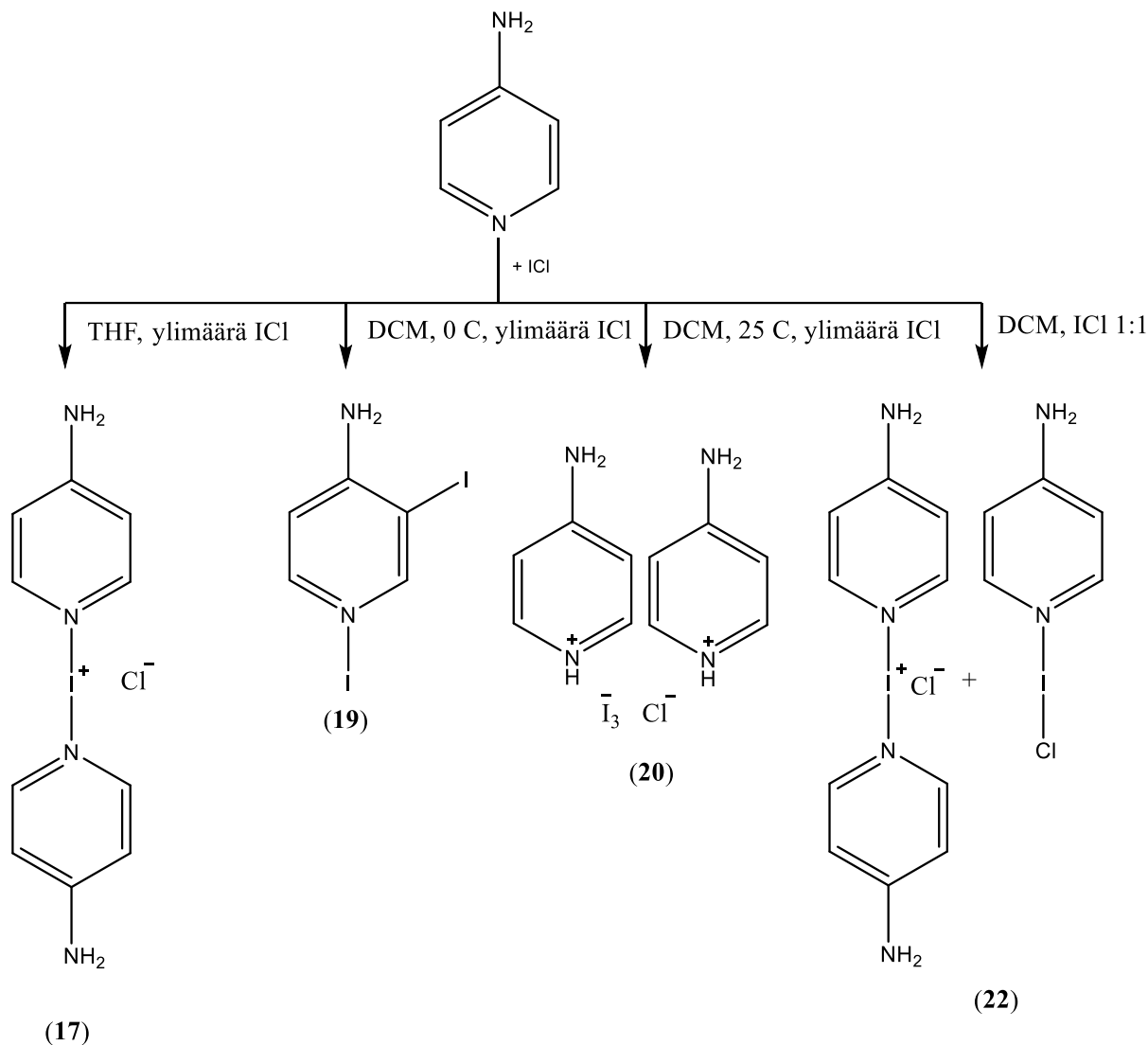
Yhdiste	Vuorovaikutus	Etäisyys (Å)	Etäisyys -vdw
<b>11</b>	N(3)⋯Cl(2)	3.217	-0.083
<b>11</b>	Cl(2)⋯O(3)	3.129	-0.141
<b>11</b>	O(3)⋯N(8)	2.922	-0.148
<b>11</b>	N(7)⋯Cl(4)	3.103	-0.197
<b>11</b>	Cl(4)⋯O(2)	3.119	-0.151
<b>11</b>	O(2)⋯N(4)	2.945	-0.125

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

## 8.2 Dihalogeenien ja 4-aminopyridiinin yhdisteet

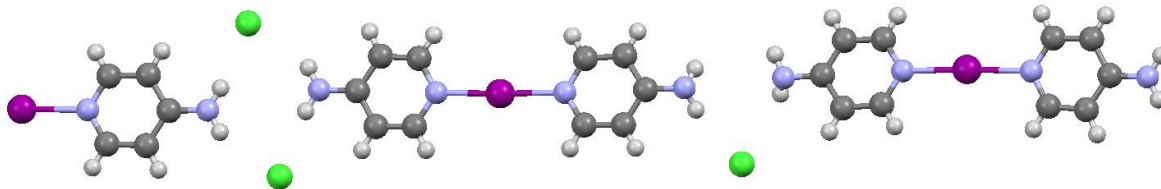
### 8.2.1 4-aminopyridiinin ja jodikloridin yhdisteet



#### Reaktio 4

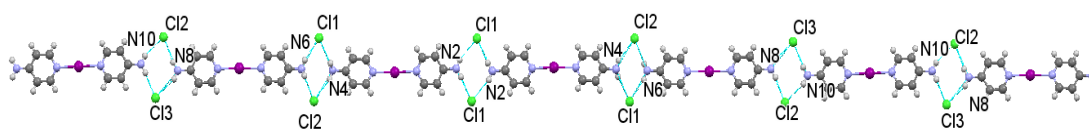
Yhdisteet  $[2(4\text{-NH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{I})]$  (**17**),  $[(4\text{-NH}_2\text{-1,3-I-C}_5\text{H}_4\text{N})+(\text{H}_2\text{O})]$  (**19**),  $[(4\text{-NH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{NH})(\text{I})(\text{Cl})]$  (**20**), ja  $[2(4\text{-NH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{I}) + (1\text{-ICl-4-NH}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})(\text{Cl})]$  (**22**) syntetisoitiin reaktioyhtälön 4 mukaisesti.

Yhdisteen **17** asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta jodisillan avulla muodostuneesta 4-aminopyridiinidimeeristä, yhdestä 4-aminopyridiinistä, jonka pyridiini tyypin on sitoutunut jodi ja kolmesta  $\text{Cl}^-$  -anionista (kuva 41). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä tetragonisessa avaruusryhmässä  $I4_1/a$ .



Kuva 41. Yhdisteen **17** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •O, •N, •C, •H.

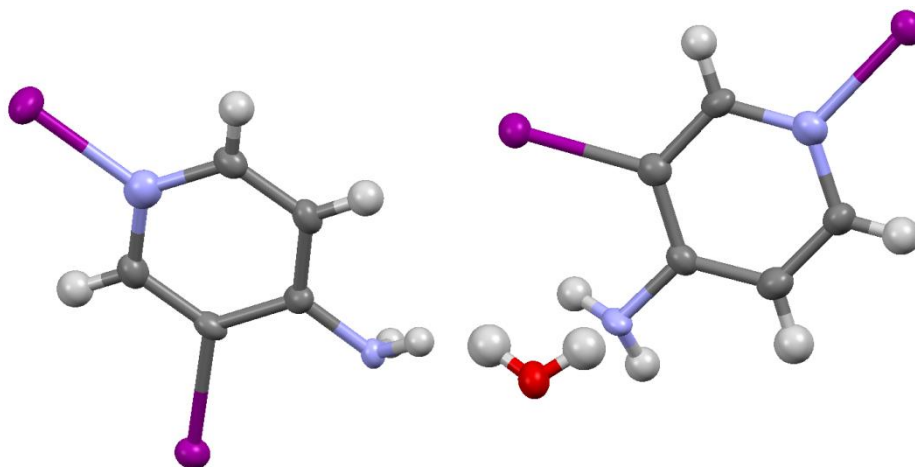
Jodisillan avulla muodostuneet diaminopyridiinimolekyylit muodostavat ketjuja sitoutumalla vetysidosten avulla kahteen kloridiin (kuva 42). Ketjujen polaarisuus ei ole sitä mitä haluttiin, koska vierekkäisten aminopyridiinien dipolit osoittavat vastakkaisiin suuntiin ja näin ainakin osittain kumoavat toisiaan. SHG-mittauksissa ei havaittu signaalia yhdisteelle.



Kuva 42. Yhdisteen **17** muodostamat ketju. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •O, •N, •C, •H.

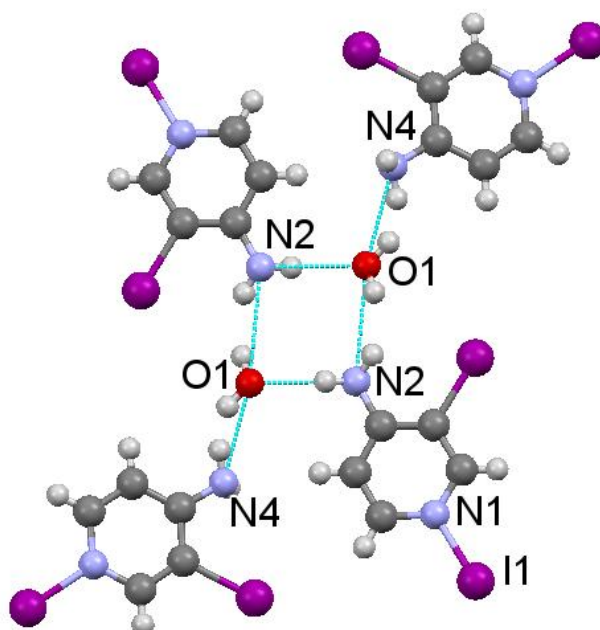
Yhdisteen **19** asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta jodatusta 4-aminopyridiinistä ja vesimolekyylistä (kuva 43). Jodit ovat sitoutuneet pyridiini -tyypeen ja C(5) -hiileen. Yhdisteen aminoryhmät muodostavat vetysidoksia vesimolekyylin kanssa. Yhdisteessä ei ole klooria, joka johtuu todennäköisesti käytetystä liuottimesta (Dikloorimetaani, DCM). Yhdiste ei myöskään muodosta jodisilloja, joka johtuu todennäköisesti jodin ylimäärästä ja jodin

halogeenisitoutumisesta pyridiinirenkaan hiileen. Yhdiste kiteytyy orotorombisessa sentrosymmetrisessä avaruusryhmässä  $I2/c$ .



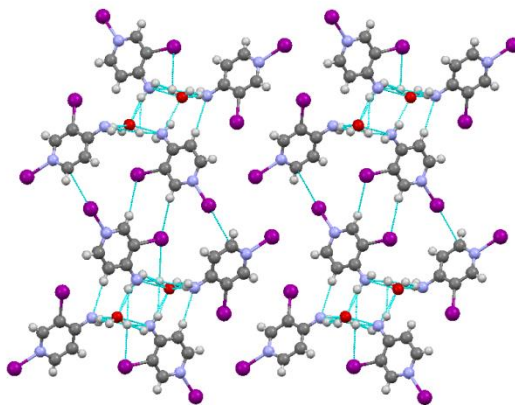
Kuva 43. Yhdisteen **19** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •N, •C, •H.

Kidemuodossa yhdiste **19** muodostaa tasoja, jotka ovat kasautuneet symmetrisesti päällekkäin. Kiderakenteessa neljän molekyylin aminopäät sitovat keskeensä vesimolekyyliä, muodostaen vesikanavan (kuva 44).



Kuva 44. Yhdisteen **19** aminopäiden muodostamat vesikanavat. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •N, •C, •H.

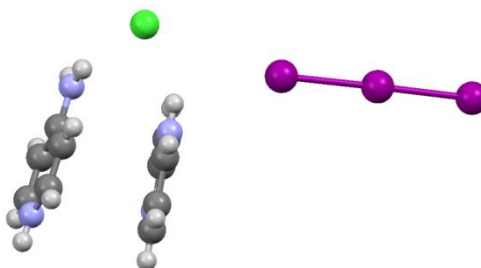
Yhdisteen **19** jodeista osa ei muodosta vuorovaikutuksia ollenkaan. Toinen osa muodostaa heikkoja vuorovaikutuksia a- ja c-akseleitten suuntaan, joten yhdiste muodostaa heikoilla vuorovaikutuksilla ketjuja (kuva 45). Kejuissa dipolimomentit ovat suuntautuneet toisiaan kumoavasti, joten yhdisteelle ei suoritettu SHG -mittauksia.



Kuva 45. Yhdisteen **19** muodostamat a-akselin myötäiset ketjut kideakselien ac -tasossa.

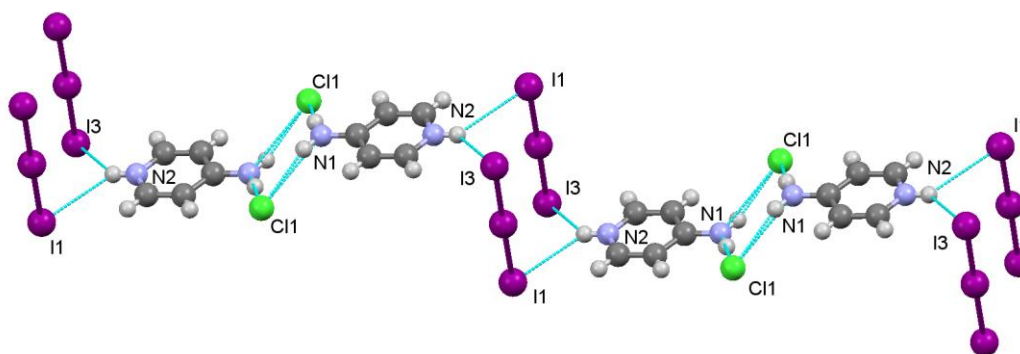
Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdisteen **20** asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta 4-aminopyridiinistä, kloori anionista ja trijodidista (kuva 46). Yksikideröntgendiffraktiomittauksista nähdään, että pyridiinityppi on protonoitunut. Reaktiolämpötila näyttää vaikuttavan suuresti synteesin lopputulokseen. Yhdisteen **19** reaktio-olosuhteet olivat muuten samanlaiset, mutta sen synteesissä lämpötila pidettiin 0 °C asteessa, kun taas **20** -yhdisteen reaktio nostettiin huoneenlämpöön jodikloridin lisäyksen jälkeen. Tämäkään yhdiste ei muodosta jodisiltoja, joka johtuu epäsuotuisasta stoikiometriasta. Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/c$ .



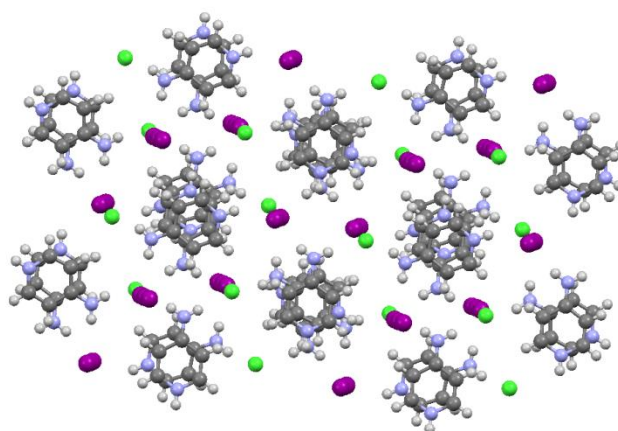
Kuva 46. Yhdisteen **20** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdiste **20** muodostaa ketjuja, kun pyridiinin vety muodostaa sidoksia trijodidien kanssa ja aminopäät sitoutuvat toisiinsa kahden kloridin kautta. Vierekkäiset aminopyridiinit osoittavat vastakkaisiin suuntiin, joten ketjun dipolimomentit eivät ole suotuisia NLO:n kannalta (kuva 47).



Kuva 47. Yhdisteen **20** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

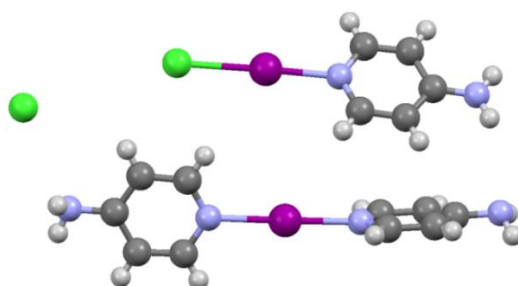
Yhdisteessä aminopyridiinit pakkautuvat päällekkäin ja näiden kasojen väliin muodostuu kloridi ja trijodidi kanavia (kuva 48). Pakkautumisesta nähdään, että päällekkäisten aminopyridiininien aminopäät osoittavat erisuuntiin. Nämä erisuuntiin osittavat aminopäät haittaavat yhdisteen polaarisuutta NLO:n kannalta, kun dipolimomentit eivät ole järjestäytyneet toisiaan vahvistavasti. Yhdisteelle ei havaittu signaalia SHG -mittauksissa.



Kuva 48. Yhdisteen **20** pakkautuminen ja halogeenikanavat. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

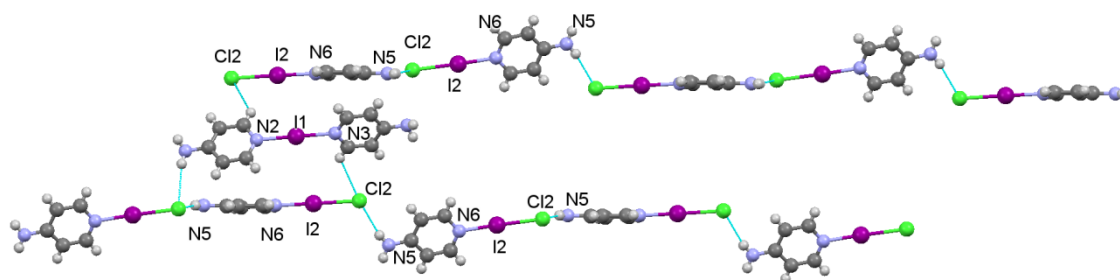


Yhdisteen **22** asymmetrinen yksikkö koostuu kolmesta 4-aminopyridiinistä, joista kaksi on sitoutunut toisiinsa  $I^+$ -kationin avulla (kuva 49). Kolmannella aminopyridiinillä jodikloridi on sitoutunut pyridiinityypeen halogeenisidoksella. Yksikköön kuuluu vielä  $Cl^-$ -anioni, eli yhdiste on sekä molekyyli- että ioniyhdiste samassa kiderakenteessa. Yhdisteen  $^1H$  NMR spektri antaa myös viitteitä samanlaisesta molekyylistä, sillä kahden aminopyridiinin muodostaman molekyylin piikkien vieressä on pienemmät piikit, jotka tulevat halogeenihännällisestä aminopyridiinistä (liite 22). Yhdiste on siis samassa muodossa sekä kiinteässä että liuostilassa. Yhdisteen **22** synteesissä käytettiin  $ICl$ -standardiliuosta, joten sen stoikiometriaksi saatiin 1:1. Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/c$ .



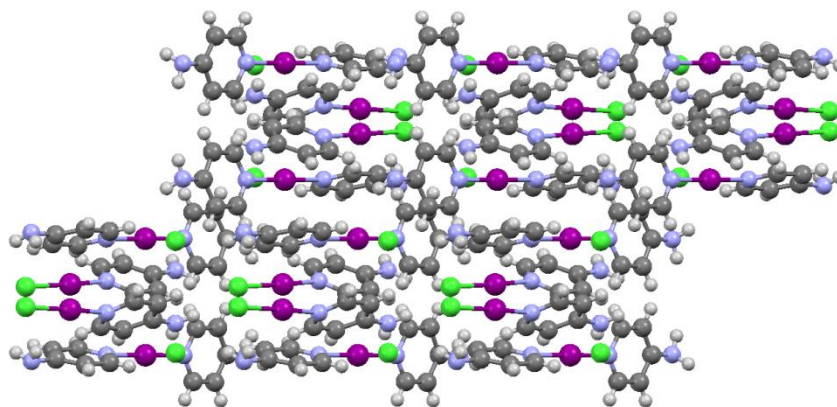
Kuva 49. Yhdisteen **22** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdiste **22** muodostaa ketjuja kun aminopäitten vedyt muodostavat sidoksia halogeeni häntien kloorin kanssa. Yhdisteen pakkautumisessa kuitenkin lähekkäisetkin ketjujen dipoli momentit menevät vastakkaisiin suuntiin, mikä todennäköisesti osittain kumoaa SHG -ominaisuuksia (kuva 50). Jodisillan avulla yhdistyneet aminopyridiinit koordinoituvat näiden ketjujen ympärille. Yhdisteelle havaittiin todella pieni signaali SHG -mittauksissa.



Kuva 50. Yhdisteen **22** muodostamat ketjut. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdisteen **22** ketjujen vastakkaissuuntaisuus näkyy hyvin kun yhdistettä tarkastellaan *ab* -tasossa (kuva 51). Pakkautumisessa näkyy kuinka näiden kahden ”kaistan” välissä on jodisillan avulla yhdistyneitä aminopyridiini -molekyylejä.



Kuva 51. Yhdisteen **22** pakkautuminen kideakseliin *ab* -tasossa. Alkuaineiden värikoodit:



Yhdisteiden valikoidut sidos- ja vuorovaikutuspituudet on esitetty taulukossa 6. Taulukosta nähdään, että yhdisteen **17** N $\cdots$ Cl -vuorovaikutukset ovat kaikki samaa kokoluokkaa. Poikkeuksena on kuitenkin N(8) $\cdots$ Cl(3) -vuorovaikutus, joka on muita pidempi, koska Cl(3) -kloori vuorovaikuttaa kolmeen muuhunkin tyypeen. Yhdisteen **20** N(1) $\cdots$ Cl(1) -vuorovaikutus on myös samaa kokoluokkaa, kuin yhdisteen **17** vuorovaikutukset. Yhdisteen **22** Cl(2) -kloori vuorovaikuttaa vain vetyjen kanssa, joten sen vuorovaikutuspituuksia ei voida kommentoida. Yhdisteiden **17** ja **22** -jodisillat ovat sidospituuksiltaan samankaltaisia kirjallisuudessa aiemmin mainittujen kanssa.<sup>85</sup> Yhdisteen **19** I(1)-N(1) -sidos on jodisiltoja lyhempi, koska sen jodi ei muodosta sidosta toiseen tyypeen. Yhdisteen **22** I(2) –N(6) -sidos on myös jodisiltoja lyhempi, koska jodi on sitoutunut klooriin eikä toiseen tyypeen. Yhdisteen **22** I(2) –N(6)-sidos on myös lyhempi, kuin aiemmin kirjallisuudessa mainittu samantapainen sidos.<sup>86</sup> Yhdisteen **19** N $\cdots$ O -vuorovaikutukset eroavat toisistaan huomattavasti. Niillä on myös eroa yhdisteen **11** N $\cdots$ O -vuorovaikutuksiin verrattaessa. Yhdisteen **19** N(4) $\cdots$ O(1) -vuorovaikutus on selvästi lyhempi, kuin yhdisteen **11** -vuorovaikutukset ja N(2) $\cdots$ O(1) on vuorostaan selvästi pidempi.

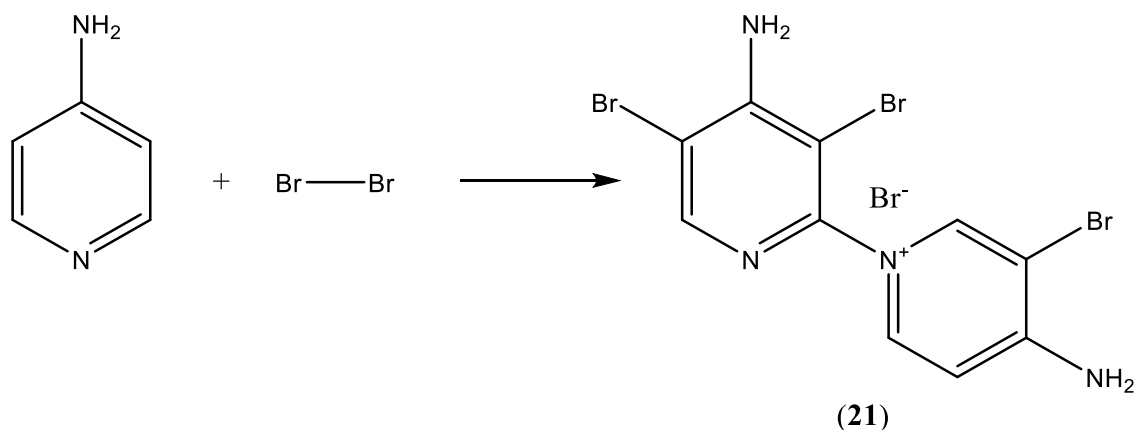
Taulukko 6. Yhdisteiden **17**, **19**, **20** ja **22** valikoituja vuorovaikutus- ja sidospituuksia.

Yhdiste	Sidos/vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>17</b>	N(10)···Cl(3)	3.252	-0.048
<b>17</b>	N(8)···Cl(2)	3.232	-0.068
<b>17</b>	N(8)···Cl(3)	3.284	-0.016
<b>17</b>	N(6)···Cl(2)	3.242	-0.058
<b>17</b>	N(6)···Cl(1)	3.234	-0.066
<b>17</b>	N(4)···Cl(1)	3.257	-0.043
<b>17</b>	N(4)···Cl(2)	3.269	-0.031
<b>17</b>	N(2)···Cl(1)	3.249	-0.051
<b>17</b>	N(1)–I(1)	2.250	
<b>17</b>	N(3)–I(1)	2.248	
<b>19</b>	N(4)···O(1)	2.707	-0.363
<b>19</b>	N(2)···O(1)	3.038	-0.032
<b>19</b>	N(1)–I(1)	2.109	
<b>20</b>	N(1)···Cl(1)	3.275	-0.025
<b>22</b>	N(2)–I(1)	2.268	
<b>22</b>	N(3)–I(1)	2.239	
<b>22</b>	N(6)–I(2)	2.187	
<b>22</b>	I(2)–Cl(2)	2.634	

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

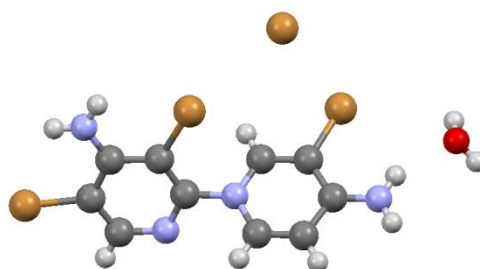
<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

## 8.2.2 4-merkaptopyridiinin ja alkuaine bromin yhdisteet



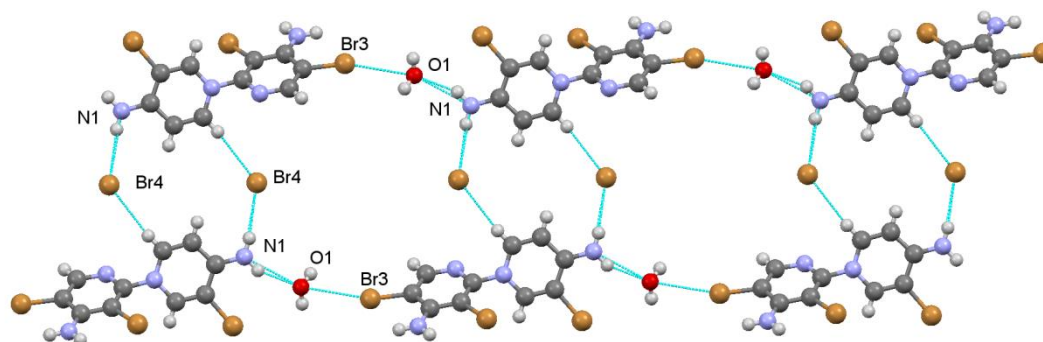
Reaktio 6

Yhdiste [(3,6,8-Br-4,7-NH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N-C<sub>5</sub>H<sub>1</sub>N)(Br)(H<sub>2</sub>O)] (**21**) syntetisoitiin reaktioyhtälön 6 mukaisesti ylimäärässä dibromidia. Yhdisteen **21** asymmetrinen yksikkö koostuu toisiinsa liittyneistä 4-aminopyridiineistä, joiden kolme vetyä on korvattu bromilla. Asymmetrisessä yksikössä on myös mukana vesimolekyyli ja Br<sup>-</sup>-anioni (kuva 52). <sup>1</sup>H NMR -spektristä nähdään, että bromit siirtävät osaa vedyistä korkeammalle kentälle ja tämä aiheuttaa pienempiä piikkejä esim. aromaattisten vetyjen alueelle (liite 15). Yhdiste **21** kiteytyy sentrosymmetrisessä trikliinisessä avaruusryhmässä *P*-1. Yhdiste **28** syntetisoitiin käyttämällä samoja lähtöaineita 1:1 suhteessa. Yhdisteelle **28** ei saatu mitattavia yksittäiskiteitä, mutta sen <sup>1</sup>H NMR spektrin perusteella näyttää, että bromit sitoutuvat tässäkin reaktiossa renkaaseen.



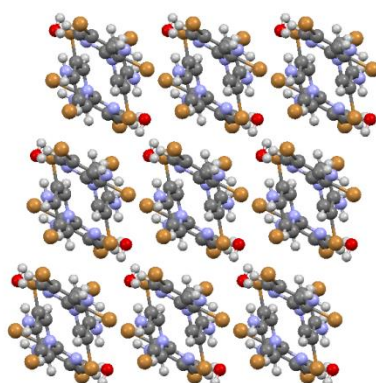
Kuva 52. Yhdisteen **21** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •O, •N, •C, •H.

Yhdiste **21** muodostaa ketjuja, kun yhdisteen aminoryhmä sitoutuu vesimolekyyliin, joka vuorostaan muodostaa sidoksen seuraavan molekyylin vastapäisen pään bromin kanssa (kuva 53). Vierekkäiset ketjut muodostavat vuorovaikutuksia niiden väliin jääneiden bromi anioneiden kanssa. Yhdisteessä viereinen ketju menee kuitenkin vastapäiseen suuntaan ja orgaanisen osan dipolimomentit eivät ole suuntautuneet NLO-ominaisuuksia vahvistavasti. Yhdisteen SHG-mittauksissa ei havaittu signaalia.



Kuva 53. Yhdisteen **21** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •O, •N, •C, •H.

Yhdisteen **21** vierekkäiset molekyylit muodostavat pareja, jotka pakkautuvat omiin kanaviinsa (Kuva 54). Yhdisteen ketjut, eivät kuitenkaan mene suoraan pitkiin *c*-akselia, vaan ne menevät hieman vinoon siitä.



Kuva 54. Yhdisteen **21** pakkautuminen *c*-akselia pitkin kuvattuna. Alkuaineiden värikoodit:

•Br, •O, •N, •C, •H.

Yhdisteen **21** valikoidut vuorovaikutuspituudet on esitetty taulukossa 7. Taulukosta nähdään, että yhdisteen **21** N(1)···O(1) -vuorovaikutus on lyhempi kuin yhdisteen **11** N···O -vuorovaikutukset. Yhdisteen **21** Br(3)···O(1) -vuorovaikutus on pidempi, kuin yhdisteen **11** Cl···O -vuorovaikutukset. Vuorovaikutuksien ero aiheutuu todennäköisesti kloridin suuremmasta elektronegatiivisuudesta. N(1)···Br(4) -vuorovaikutus on pituudeltaan samaa kokoluokkaa kirjallisuudesta löytyvän vastaavanlaisen vuorovaikutuksen kanssa.<sup>87</sup>

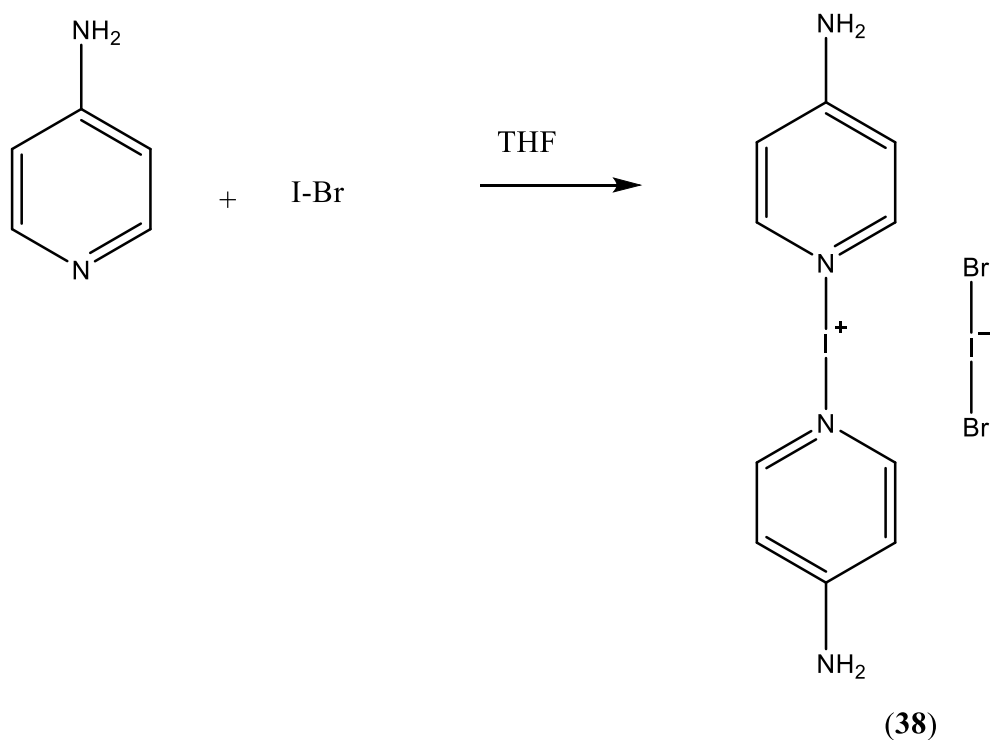
Taulukko 7. Yhdisteen **21** valikoituja vuorovaikutuspituuksia.

Yhdiste	Vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>21</b>	Br(3)···O(1)	3.212	-0.158
<b>21</b>	N(1)···O(1)	2.876	-0.194
<b>21</b>	N(1)···Br(4)	3.337	-0.063

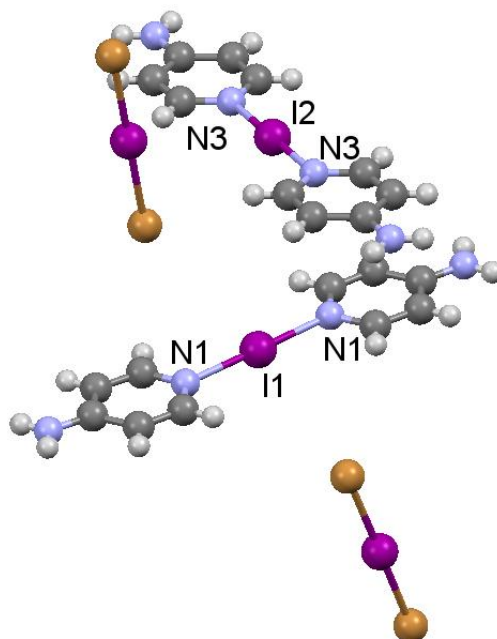
<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

### 8.2.3 4-aminopyridiinin ja jodibromidin yhdiste

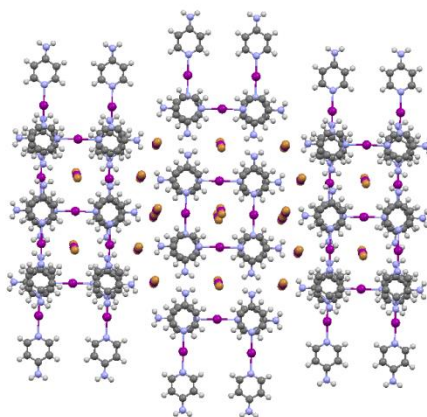


Yhdiste  $[(4\text{-NH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{IBr}_2)]$  (**38**) syntetisoitiin reaktioyhtälön 7 mukaisesti. Yksikideröntgendiffraktiomittausten perusteella yhdisteen asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta diaminopyridiinijodidista ja kahdesta dibromijodidista (kuva 55). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $C2/m$ .

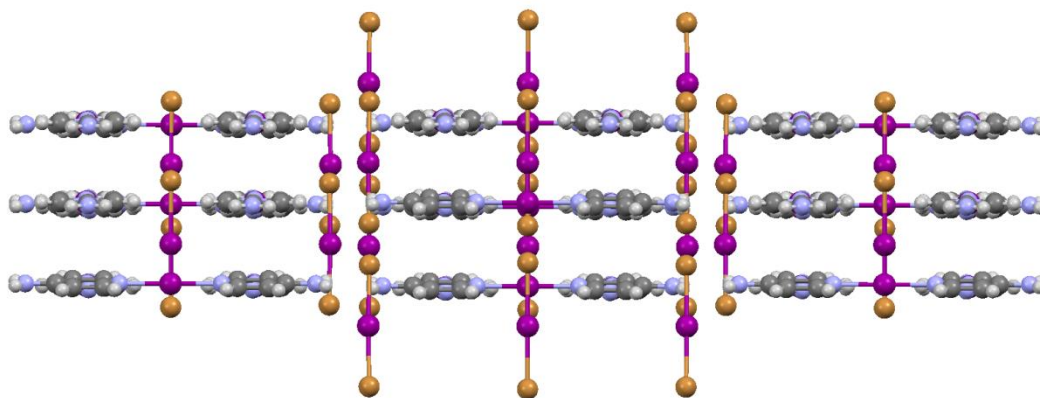


Kuva 55. Yhdisteen **38** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •I, •N, •C, •H.

Yhdiste **38** ei muodosta polaarisia ketjuja. Yhdiste pakkautuu muodostaen kerroksittaisia neliöitä, joissa aminopyridiinit osoittavat eri suuntiin. Tämä aminopyridiinien pyöriminen heikentää yhdisteen SHG ominaisuuksia, koska dipolit eivät ole linjassa (kuva 56).  $\text{I}^+$ -kationin avulla toisiinsa liitettyjen aminopyridiinien dipolimomentit myös kumoavat toisensa NLO -ominaisuuksien kannalta, joten yhdisteelle ei suoritettu SHG -mittauksia. Yhdiste muodostaa halogeenikanavia neliöiden keskelle ja ympärille (kuvat 56 ja 57).



Kuva 56. Yhdisteen **38** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •I, •N, •C, •H.



Kuva 57. Yhdisteen **38** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteen **38** valitut sidospituudet on esitetty taulukossa 8. Yhdisteen N–I -sidosten sidospituudet eroavat hieman toisistaan, mikä johtuu viereisten dibromijodidien vuorovaikutuksista. Yhdisteen N–I -sidokset ovat pituudeltaan samaa kokoluokkaa **17** ja **22** yhdisteiden kanssa.

Taulukko 8. Yhdisteen **38** valitut sidospituudet.

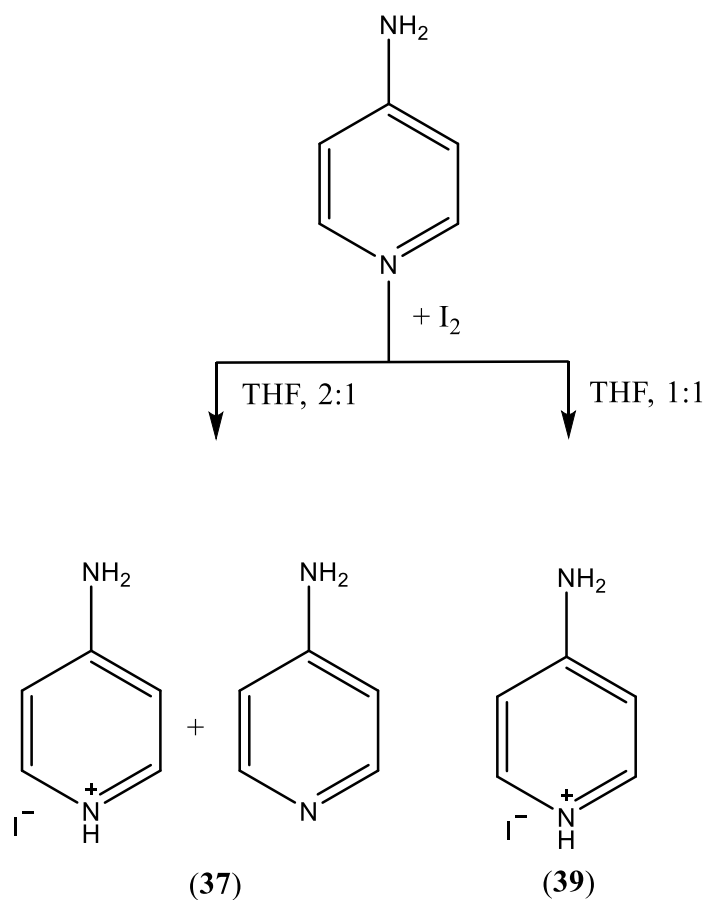
Yhdiste	Sidos	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>
<b>38</b>	N(1)–I(1)	2.242
<b>38</b>	N(3)–I(2)	2.230

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

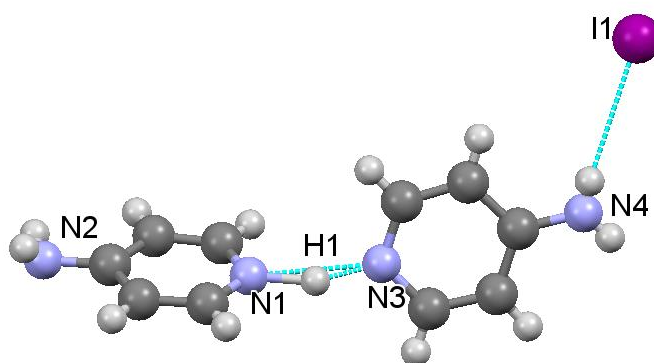


### 3.2.4 4-merkaptopyridiinin ja alkuaine jodin yhdisteet



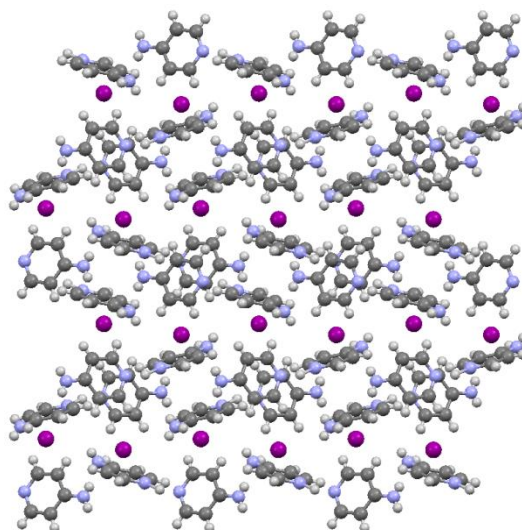
Reaktio 8

Yhdisteet [(4-NH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(I)] (**37**) ja [(4-NH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH)(I<sub>2</sub>)] (**39**) syntetisoitiin reaktioyhtälön 8 mukaisesti. Yksikideröntgendiffraktiomittausten perusteella yhdisteen **37** asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta 4-aminopyridiinistä, joiden väliin on koordinoitunut yksi vety, ja yhdestä I<sup>-</sup>-anionista (kuva 58). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä *P2*<sub>1</sub>/*c*.



Kuva 58. Yhdisteen **37** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit •I, •N, •C, •H.

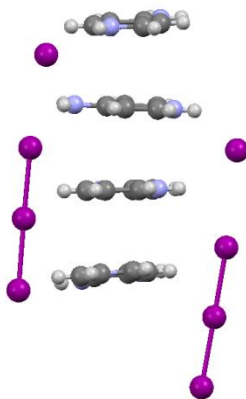
Yhdiste **37** ei muodosta polaarisia ketjuja, vaan se pakkautuu aminopyridiini tasoihin, joiden välissä on jodikanavia (kuva 59). Aminopyridiinit eivät ole myöskään pakkautuneet yhdensuuntaisesti, joten niiden dipolimomentit kumoavat toisensa. Yhdisteen SHG –mittauksissa ei havaittu signaalia.



Kuva 59. Yhdisteen **37** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit •I, •N, •C, •H.

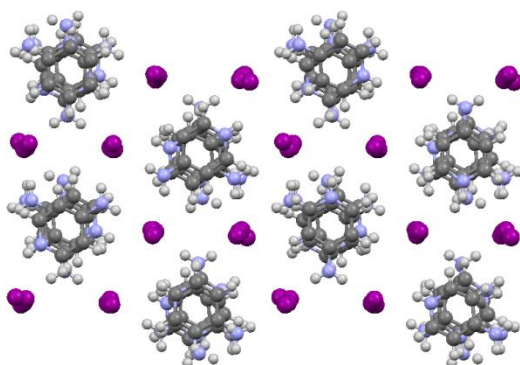
Yhdisteen **39** asymmetrinen yksikkö koostuu neljästä 4-aminopyridiinistä, kahdesta trijodidista ja kahdesta  $I^-$ -anionista (kuva 60). Yhdisteen kiderakenne oli jo aikaisemmin ratkaistu ja sen CSD -tietokannan koodi on WULTEE.<sup>88</sup> Stoikiometrialla on taas suuri vaikutus saatuun reaktiotuotteeseen. Yhdisteen **37** reaktiossa käytettiin stoikiometrisesti kaksinkertainen määrä

4-aminopyridiiniä, kun taas yhdisteen **39** reaktiossa stoikiometriat olivat 1:1. Halutumpi tulos saatiin käytettäessä kaksinkertainen määrä 4-aminopyridiiniä, koska jodit tahtovat helposti muodostaa polyjodideja, jotka eivät ole haluttuja SHG -ominaisuuksien kannalta. Yhdisteelle ei suoritettu SHG -mittauksia.

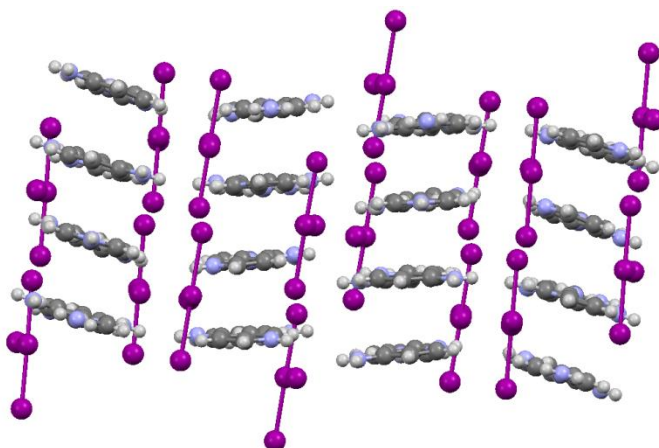


Kuva 60. Yhdisteen **39** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit •I, •N, •C, •H.

Yhdiste **39** ei muodosta polaarisia ketjuja vaan aminopyridiinit pakkautuvat päällekkäin ”kasoihin”, joiden väliin I<sup>-</sup>-anionit ja trijodidit ovat pakkautuneet heikoilla vuorovaikutuksilla (kuvat 61 ja 62).



Kuva 61. Yhdisteen **39** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit •I, •N, •C, •H.



Kuva 62. Yhdisteen **39** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit •I, •N, •C, •H.

Yhdisteen **37** valitut sidos- ja vuorovaikutuspituudet on esitetty taulukossa 9. Taulukosta nähdään, että N(3)⋯H(1) -vuorovaikutus on lähes saman pituinen N(1)–H(1) -sidoksen kanssa. Vety on siis koordinoitunut kahden tyypin keskelle ja on vaikeaa sanoa kumpaan se on oikeasti sitoutunut. N(1)⋯N(3) -vuorovaikutus on pituudeltaan samaa kokoluokkaa vastaavanlaisen kirjallisuudesta löytyvän vuorovaikutuksen kanssa.<sup>89</sup> Aminopäiden ja jodien vuorovaikutuksia ei pystytä kommentoimaan, koska jodit vuorovaikuttavat vain vetyjen kanssa. Yhdisteen **39** vuorovaikutuksia on vaikea kommentoida, sillä CSD -tietokannan WULTEE -yhdisteessä kaikki jodien vuorovaikutukset muodostuivat vetyjen kanssa.

Taulukko 9. Yhdisteen **37** valikoituja sidos- ja vuorovaikutuspituuksia.

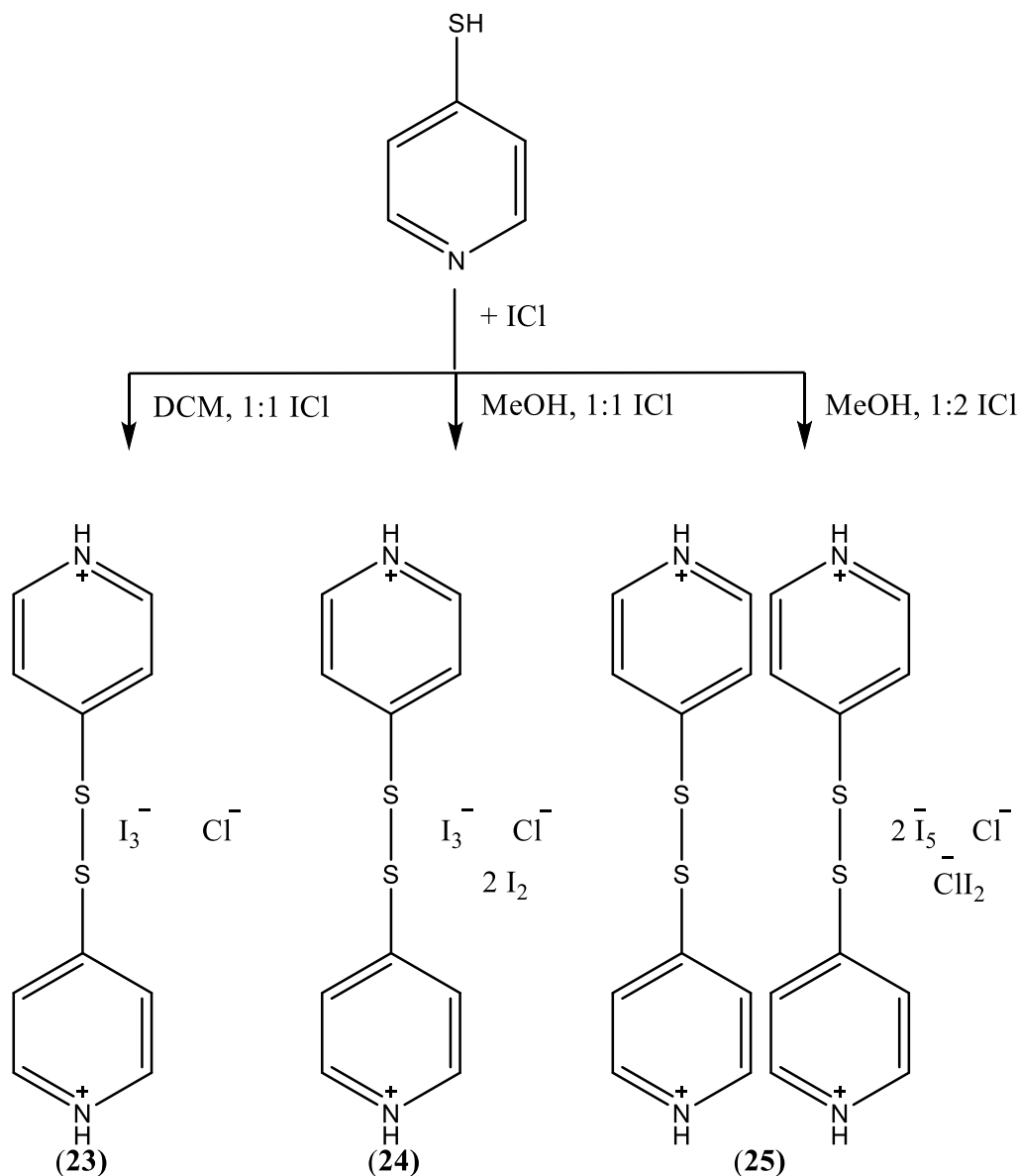
Yhdiste	Sidos/vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>37</b>	N(1)⋯N(3)	2.662	-0.438
<b>37</b>	N(3)⋯H(1)	1.369	-1.381
<b>37</b>	N(1)–H(1)	1.333	

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

### 8.3 Dihalogenien ja 4-merkaptopyridiinin yhdisteet

#### 8.3.1 4-merkaptopyridiinin ja jodikloridin yhdisteet

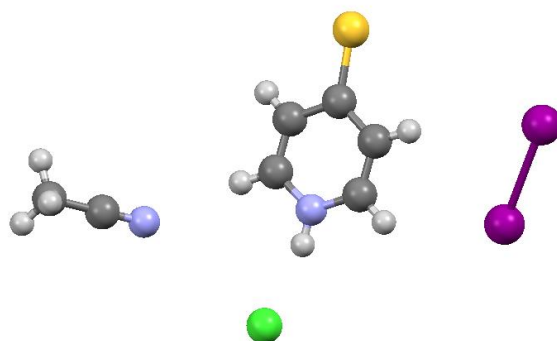


Reaktio 9

Yhdisteet  $[2(4\text{-SH-C}_5\text{H}_4\text{NH})(\text{Cl})_2(\text{I}_3)+(\text{CH}_3\text{-CN})]$  (**23**),  $[2(4\text{-SH-C}_5\text{H}_4\text{NH})(\text{Cl})_3(\text{I}_3)]$  (**24**) ja  $[2(2(4\text{-SH-C}_5\text{H}_4\text{NH}))(\text{Cl})_2(\text{I}_5)(\text{Cl-I}_2)]$  (**25**) syntetisoitiin reaktioyhtälön 9 mukaisesti. Yhdisteen **25** kohdalla käytettiin stoikiometrisesti kaksinkertainen määrä ICl:a. Yhdisteiden  $^1\text{H}$  NMR -spektreistä nähdään, että osa merkaptopyridiinistä on kaikilla yhdisteillä jäänyt reagoimatta (liitteet 13 ja 14). Merkaptopyridiinin osittainen reagoimattomuus johtaa yhdisteillä halogenien ei-stoikiometriseen määrään.

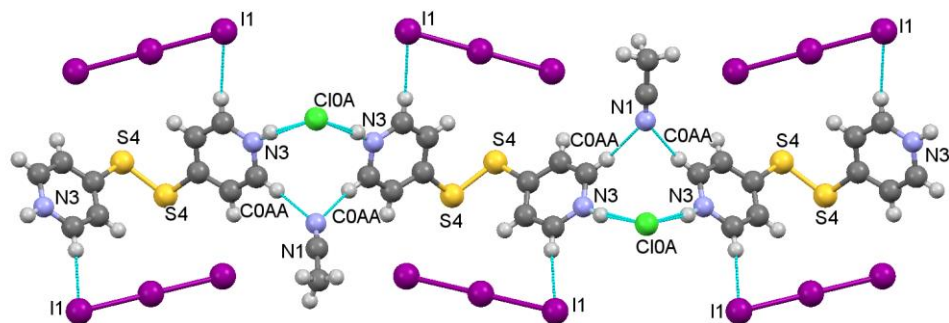
Yhdisteen **23** asymmetrinen yksikkö koostuu vedyttömästä 4-merkaptopyridiinistä, alkuaine jodista,  $\text{Cl}^-$  -anionista ja asetonitriilistä, joka tulee käytetystä kiteytysliuottimesta (kuva 63).

Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä ortorombisessa avaruusryhmässä *Pbcm*.



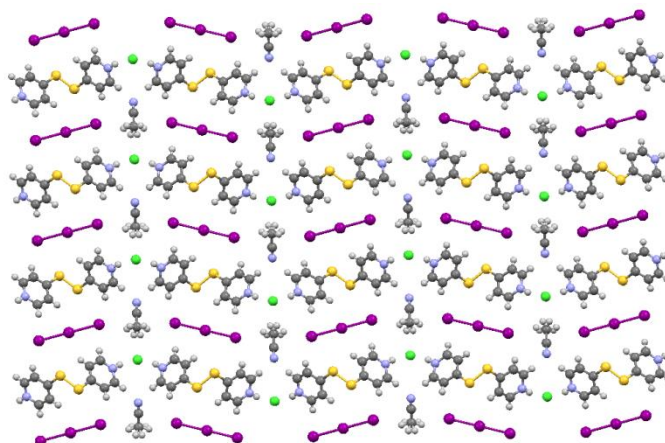
Kuva 63. Yhdisteen **23** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •I, •N, •C, •H.

Yhdiste muodostaa ketjuja kun merkaptopyridiinien 4,4-dipyridiinidisulfidin N(3) -tyypet muodostavat halogeenisidoksia Cl(0A) -kloorin kanssa ja C(0AA) -hiilet muodostavat vetysidoksia N(1) -asetonitriilin typen kanssa (kuva 64). Ketjussa rikkisilloilla toisiinsa sitoutuneitten merkaptopyridiinien dipolimomentit ainakin osittain kumoavat toisensa ja näin haittaavat ketjun polaarisuutta SHG -ilmiön kannalta.



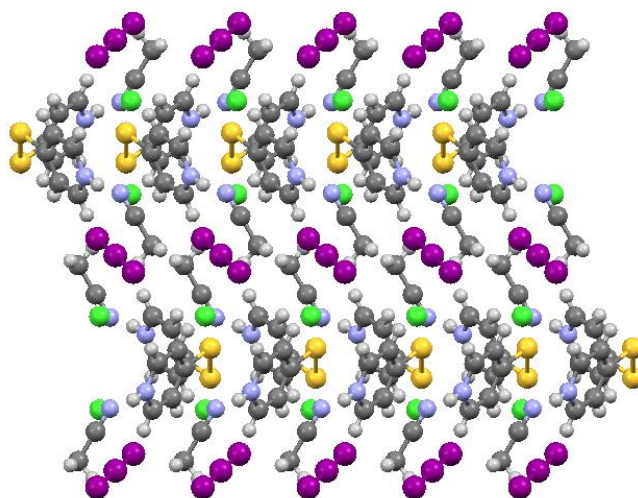
Kuva 64. Yhdisteen **23** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •I, •N, •C, •H.

Yhdiste pakkautuu aiemmin mainittujen ketjujen muodostamassa tasossa. Ketjujen väliin on muodostunut trijodidi kanavia, jotka yhdistyvät toisiinsa asetonitriilien kanssa muodostettujen vuorovaikutusten avulla (kuva 65).



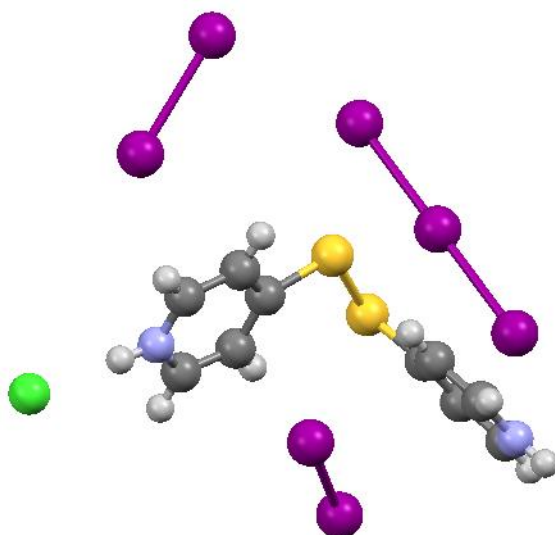
Kuva 65. Yhdisteen **23** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteellä on myös auramaista pakkautumista, kun rikkisillat taivuttavat yhdisteen orgaanista osaa (kuva 66). Auramainen pakkautuminen saa aikaan SHG:n kannalta suotuisaa polaarisuutta, kun 4,4-dipyridiinidisulfidien dipolimomentit vahvistavat toisiaan. Päälekkäiset rivistöt kuitenkin menevät vastakkaisiin suuntiin, joten niiden yhteisvaikutusta on vaikeampi arvioida NLO -ominaisuuksien kannalta. Yhdisteelle havaittiin todella pieni signaali SHG -mittauksissa.



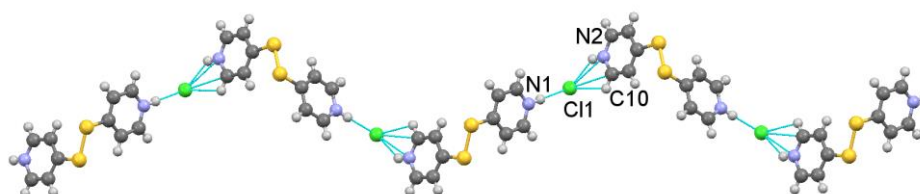
Kuva 66. Yhdisteen **23** auramainen pakkautuminen kideakselien *ab* -tasossa. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteen **24** asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta alkuainejodista, trijodidista,  $\text{Cl}^-$  -anionista ja kahdesta protonoituneesta 4,4-dipyridiinidisulfidista (kuva 67). Liuottimen (metanoli) merkitys reaktiossa näkyy suurempana jodin määränä, yhdisteen **23** -reaktioon verrattuna (DCM). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/n$ .



Kuva 67. Yhdisteen **24** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •I, •N, •C, •H.

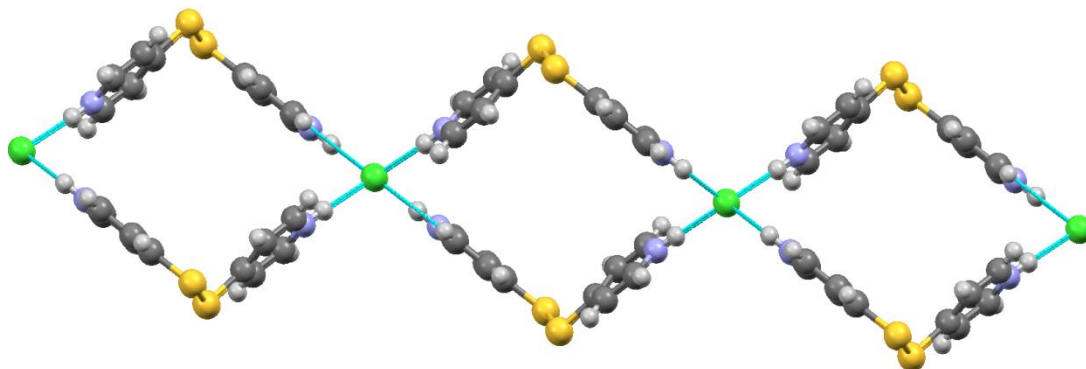
Yhdiste **24** muodostaa  $\text{N}(1)\cdots\text{Cl}(1)\cdots\text{N}(2)$  -vuorovaikutusten avulla ketjuja, joissa  $\text{Cl}^-$  -anioni on pakkautunut hyvin 4,4-dipyridiinidisulfidien väliin polaarisuuden kannalta (kuva 68). 4,4-dipyridiinidisulfidien dipolimomentit kuitenkin osittain kumoavat toisiaan suotuisan SHG -polaarisuuden kannalta.



Kuva 68. Yhdisteen **24** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •N, •C, •H.

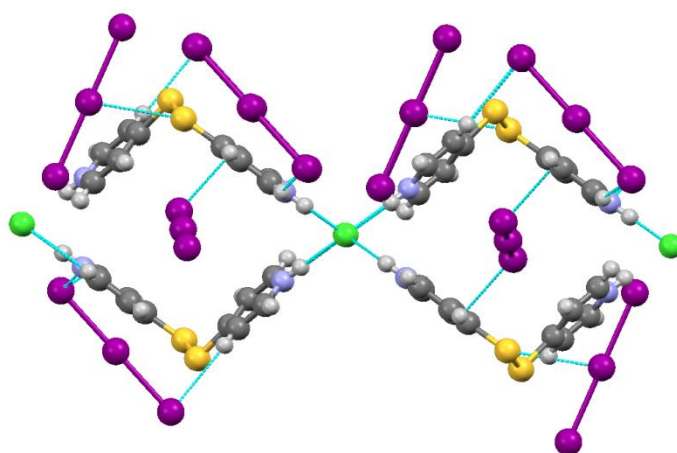


Yhdiste muodostaa päällekkäisiä ketjuja, joiden rikkisillan kulma on vastakkaiseen suuntaan (kuva 69). Tämä todennäköisesti heikentää SHG -ominaisuutta, kun auramaista pakkautumista ei synny yhdisteen **23** tapaan. Yhdisteelle ei havaittu signaalia SHG -mittauksissa.



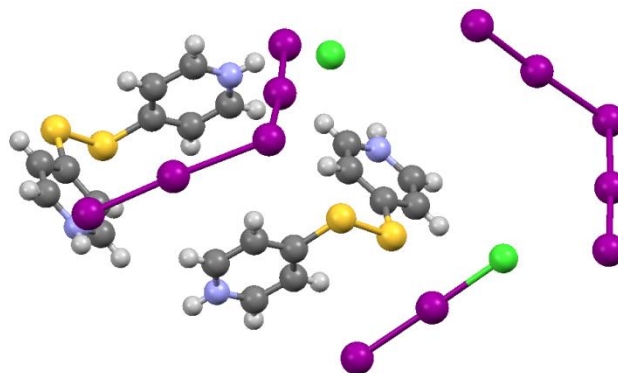
Kuva 69. Yhdisteen **24** muodostama päällekkäiset ketjut. Kuvasta on jätetty jodit pois selkeyden vuoksi. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •O, •N, •C, •H.

Trijodidit koordinoituvat yhdisteessä päällekkäisten ketjujen väliin ja ketjujen mukaisesti, koska ne muodostavat kytköksiä rikkien ja merkaptopyridiinien renkaitten kanssa (kuva 70).



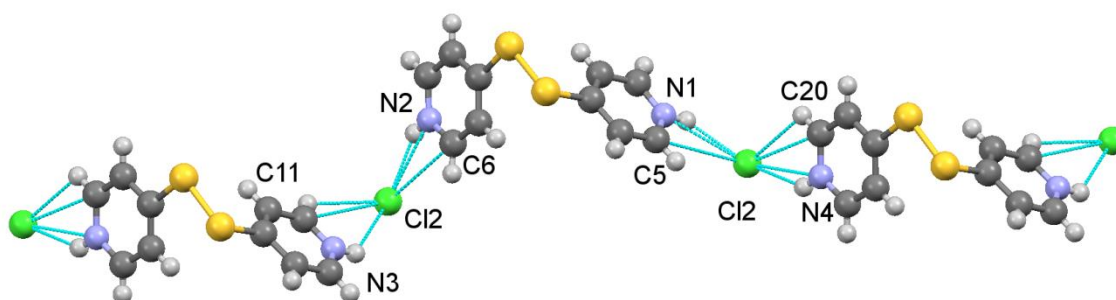
Kuva 70. Yhdisteen **24** jodien koordinoituminen. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •I, •N, •C, •H

Yhdisteen **25** asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta  $I_3^-$  -anionista, kahdesta protonoituneesta 4,4-dipyridiinidisulfidista,  $Cl^-$  -anionista ja dijodikloridista (kuva 71). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/n$ .



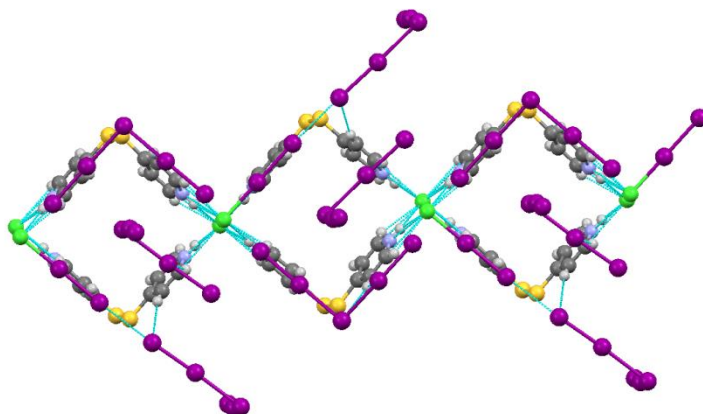
Kuva 71. Yhdisteen **25** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •I, •N, •C, •H.

Yhdiste **25** muodostaa ketjuja  $N(1)\cdots Cl(2)\cdots N(4)$  ja  $N(2)\cdots Cl(2)\cdots N(3)$  -vuorovaikutusten avulla (kuva 72). Ketjut ovat polaarisilta ominaisuuksiltaan samanlaisia yhdisteen **24** kanssa.



Kuva 72. Yhdisteen **25** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •N, •C, •H.

Yhdiste **25** muodostaa päällekkäisiä ketjuja, kuten yhdiste **24**.  $I_3^-$  polyjodidit ja diiodokloridit pakkautuvat näiden ketjujen väliin ja niiden mukaisesti, kuten yhdisteen **24** tapauksessa (kuva 73). Vaikuttaakin, että yhdisteen **23** rakenteeseen koordinoitunut asetonitriili estää osaltaan päällekkäisten ketjujen muodostumista ja näin tuottaa auramaista pakkautumista. Yhdisteen **25** SHG -mittauksissa ei havaittu signaalia.



Kuva 73. Yhdisteen **25** halogeenien koordinoituminen. Alkuaineiden värikoodit •S, •Cl, •I, •N, •C, •H.

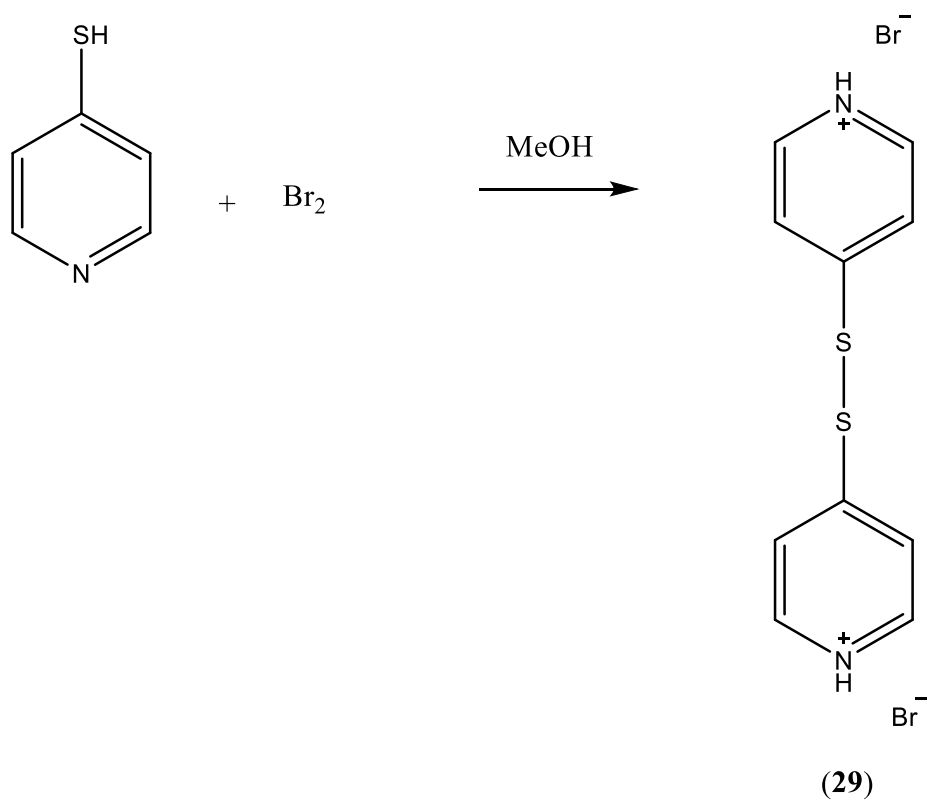
Yhdisteiden valikoidut vuorovaikutus- ja sidospituudet on esitetty taulukossa 10. Taulukosta nähdään, että yhdisteiden S–S -sidokset ovat kaikki samaa pituusluokkaa kirjallisuudessa mainitun sidoksen kanssa.<sup>90</sup> Yhdisteiden N⋯Cl -vuorovaikutuksista yhdisteen **24** N(2)⋯Cl(1) -vuorovaikutus ja yhdisteen **25** N(4)⋯Cl(2) -vuorovaikutus ovat selvästi muita pidempiä. Näiden kahden vuorovaikutuksen piteneminen johtuu molekyylien epäsuorasta koordinaatiosta kloridia kohti ja näin kloorin vuorovaikutus jakaantuu tyyppien viereiseen hiileen ja myös tämän hiilen vetyyn.

Taulukko 10. Yhdisteiden **23**, **24** ja **25** valikoituja sidos- ja vuorovaikutuspituuksia.

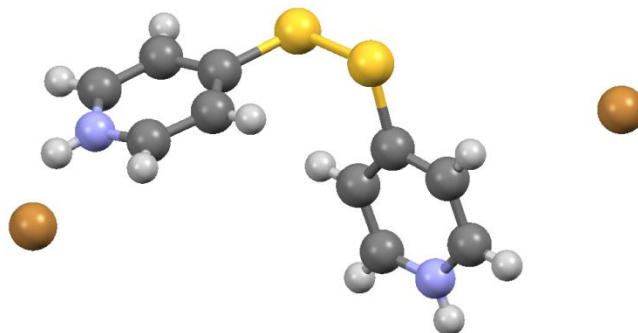
Yhdiste	Sidos/vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>23</b>	N(3)···Cl(0A)	3.045	-0.255
<b>23</b>	S(4)–S(4)	2.031	
<b>24</b>	N(1)···Cl(1)	3.055	-0.245
<b>24</b>	N(2)···Cl(1)	3.137	-0.163
<b>24</b>	S(1)–S(2)	2.039	
<b>25</b>	N(2)···Cl(2)	3.078	-0.222
<b>25</b>	N(1)···Cl(2)	3.063	-0.237
<b>25</b>	N(4)···Cl(2)	3.159	-0.141
<b>25</b>	S(1)–S(2)	2.028	

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

### 8.3.2 4-merkaptopyridiinin ja alkuaine bromin yhdisteet

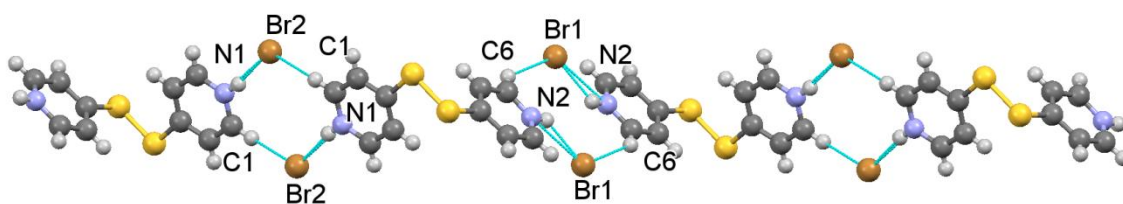


Yhdiste  $[2(4\text{-S-C}_5\text{H}_4\text{NH})_2(\text{Br})]$  (**29**) valmistettiin reaktion 10 mukaisesti ja sen asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta  $\text{Br}^-$  -anionista ja 4,4-dipyridiinidisulfidista (kuva 74). Yhdisteessä ei tapahdu brominoitumista, toisin kuin 4-aminopyridiinin samanlaisessa reaktiossa **21**. Yhdisteen. Yhdiste **29** kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/c$ .



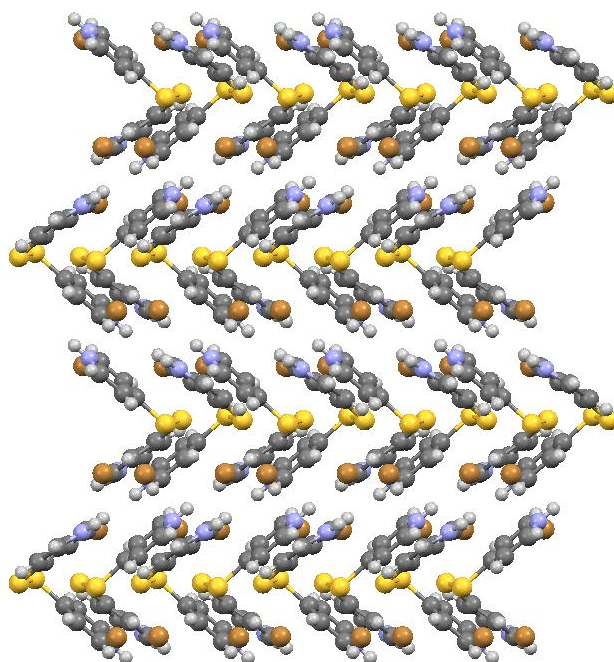
Kuva 74. Yhdisteen **29** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit •S, •Br, •N, •C, •H.

Yhdiste **29** muodostaa polaarisia ketjuja kun N(1) ja N(2) tyypet muodostavat halogeenisidoksia Br(1) ja Br(2) bromien kanssa. Bromit ovat myös kontaktissa C(1) ja C(6) hiilien vetyjen kanssa (kuva 75). Ketjujen polaariset ominaisuudet ovat samanlaisia yhdisteiden **23**, **24** ja **25** kanssa.



Kuva 75. Yhdisteen **29** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit •S, •Br, •N, •C, •H.

Yhdiste **29** muodostaa myös hyvin auramaista rakennetta, kuten yhdiste **23** (kuva 76). Mitattaessa yhdistettä laserilla havaittiin vain todella pieni SHG -signaali.



Kuva 76. Yhdisteen **29** auramainen pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit •S, •Br, •N, •C, •H.

Yhdisteen **29** valitut sidos- ja vuorovaikutuspituudet on esitetty taulukossa 11. Taulukosta nähdään, että yhdisteen **29** N $\cdots$ Br -vuorovaikutukset ovat samaa pituusluokkaa. N $\cdots$ Br -vuorovaikutukset ovat pidempiä kuin yhdisteiden **23**, **24** ja **25** N $\cdots$ Cl -vuorovaikutukset, joka johtuu kloorin suuremmasta elektronegatiivisuudesta. S(1)–S(2) sidos on samaa pituusluokkaa yhdisteiden **23**, **24** ja **25** kanssa.

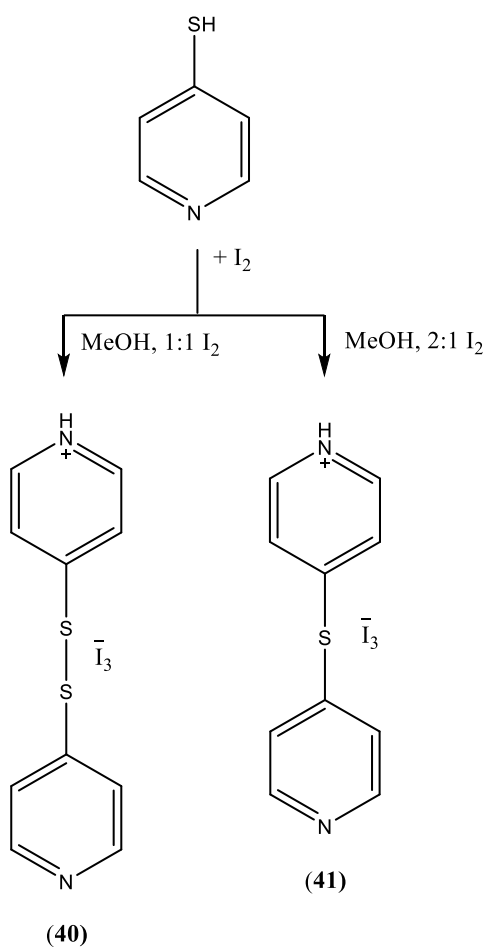
Taulukko 11. Yhdisteen **29** valikoituja sidos- ja vuorovaikutuspituuksia.

Yhdiste	Sidos	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>29</b>	N(1) $\cdots$ Br(2)	3.143	-0.257
<b>29</b>	N(2) $\cdots$ Br(1)	3.193	-0.207
<b>29</b>	S(1)–S(2)	2.029	

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

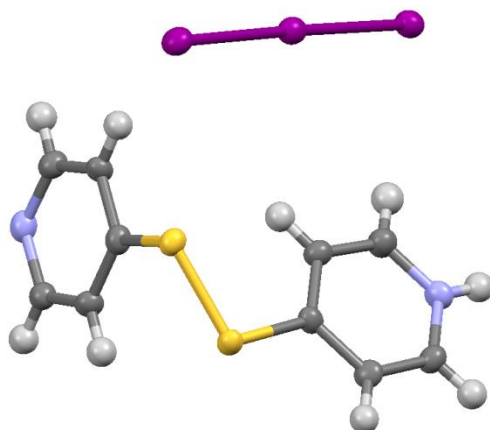
### 8.3.3 4-merkaptopyridiinin ja alkuaine jodin yhdisteet



Reaktio 11

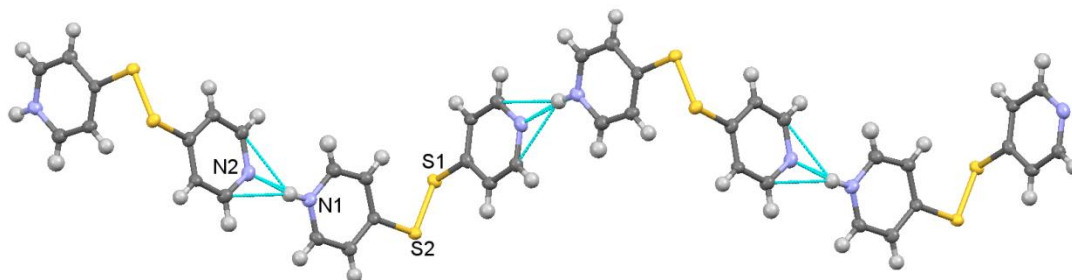
Yhdisteet  $[2(4-S-C_5H_4N)(I_3)]$  (**40**) ja  $[(4-S-2(C_5H_4N)(I_3))]$  (**41**) valmistettiin reaktion 11 mukaisesti. Yhdisteen **40** reaktiossa stoikiometriat olivat 1:1, kun taas Yhdisteen **41** reaktiossa oli kaksinkertainen määrä 4-merkaptopyridiiniä. Yksikideröntgendiffraktiomittausten perusteella yhdisteet eroavat toisistaan rikkisillan rikkien määrässä. Molemmissa yhdisteissä vain toinen pyridiinin tyypistä oli protonoitunut.

Yhdisteen **40** asymmetrinen yksikkö koostuu trijodidista ja osittain protonoituneesta 4,4-dipyridiinidisulfidista (kuva 77). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä ortorombisessa avaruusryhmässä *Pbca*.



Kuva 77. Yhdisteen **40** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit •S, •I, •N, •C, •H.

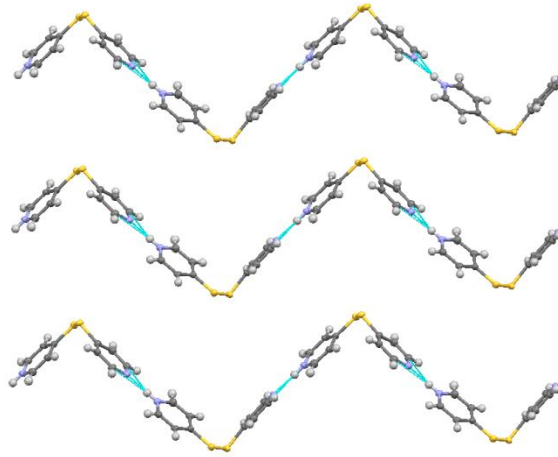
Yhdiste **40** muodostaa ketjuja N(1)⋯N(2) -vuorovaikutusten avulla (kuva 78). Ketjuilla on osaltaan suotuisat dipolimomentit SHG:n kannalta kun protonoitunut pyridiini muodostaa vuorovaikutuksen toisen molekyylin ei-protonoituneen pyridiinin kanssa. Siltikin saman molekyylin pyridiinien dipolimomentit osittain kumoavat toisensa.



Kuva 78. Yhdisteen **40** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit •S, •I, •N, •C, •H.

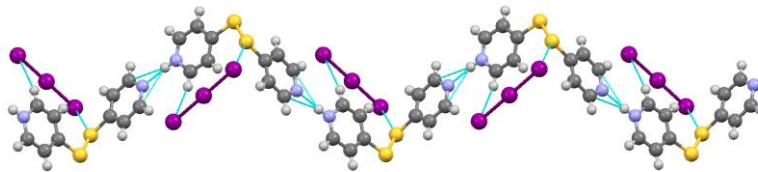
Yhdiste **40** myös muodostaa auramaista rakennetta, kuten yhdisteet **23** ja **29** (kuva 79). Laserilla mitattaessa havaittiin kuitenkin vain todella pieni SHG -signaali.





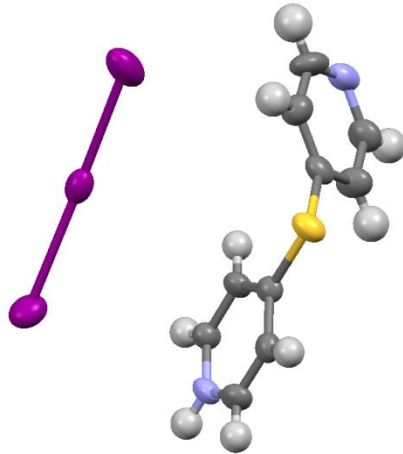
Kuva 79. Yhdisteen **40** päällekkäiset ketjut. Alkuaineiden värikoodit •S, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteen trijodidit muodostavat vuorovaikutuksia rikkeihin ja pyridiinirenkaaseen. Trijodidit pakkautuvat ketjujen väliin (kuva 80)



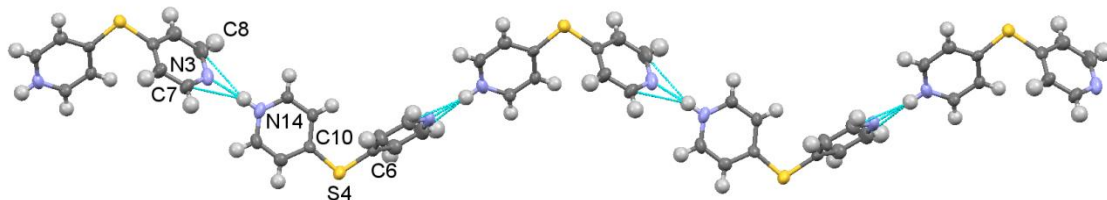
Kuva 80. Yhdisteen **40** jodien koordinoituminen. Alkuaineiden värikoodit •S, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteen **41** asymmetrinen yksikkö koostuu trijodidista, kuten yhdisteellä **40**, ja osittain protonoituneesta 4,4-dipyridiinisulfidista (kuva 81). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/n$ .



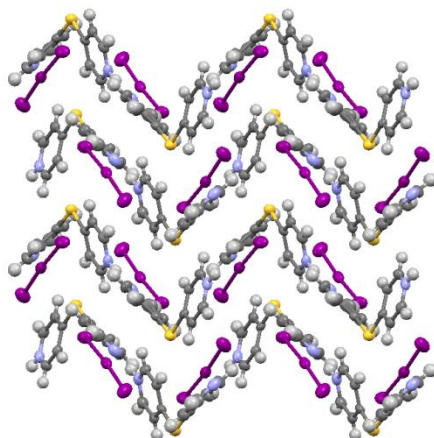
Kuva 81. Yhdisteen **41** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit •S, •I, •N, •C, •H.

Yhdiste **41** muodostaa myös ketjuja samalla mallilla kuin **40** -yhdiste ja sillä on myös protonoitunut tyyppi vain toisessa pyridiinirenkaassa (kuva 82).



Kuva 82. Yhdisteen **41** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit •S, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteellä **41** on myös auramaista rakennetta ja silläkin havaittiin lasermittauksissa todella pieni SHG -signaali. Trijodidit ovat koordinoituneet ketjujen mukaisesti kuten yhdisteellä **40** (kuva 83).



Kuva 83. Yhdisteen **41** päällekkäiset ketjut ja jodien koordinoituminen. Alkuaineiden värikoodit •S, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteiden **40** ja **41** valitut sidos- ja vuorovaikutuspituudet on esitetty taulukossa 12. Taulukosta nähdään, että yhdisteiden N $\cdots$ N -vuorovaikutuksissa on eroa. Yhdisteen **40** N(1) $\cdots$ N(2) -vuorovaikutus on lyhempi ja lähempänä yhdisteen **37** pituutta, kuin yhdisteen **41** N(3) $\cdots$ N(14) -vuorovaikutus. Sidospituuteen todennäköisesti vaikuttaa rikin määrä yhdisteessä, sillä yhdisteessä **41** pyridiinit sitoutuvat vain yhden rikin kautta. Yhdisteen **40** S1–S2 -sidon on samaa pituusluokkaa aiemmin mainittujen kanssa S–S -sidosten kanssa.

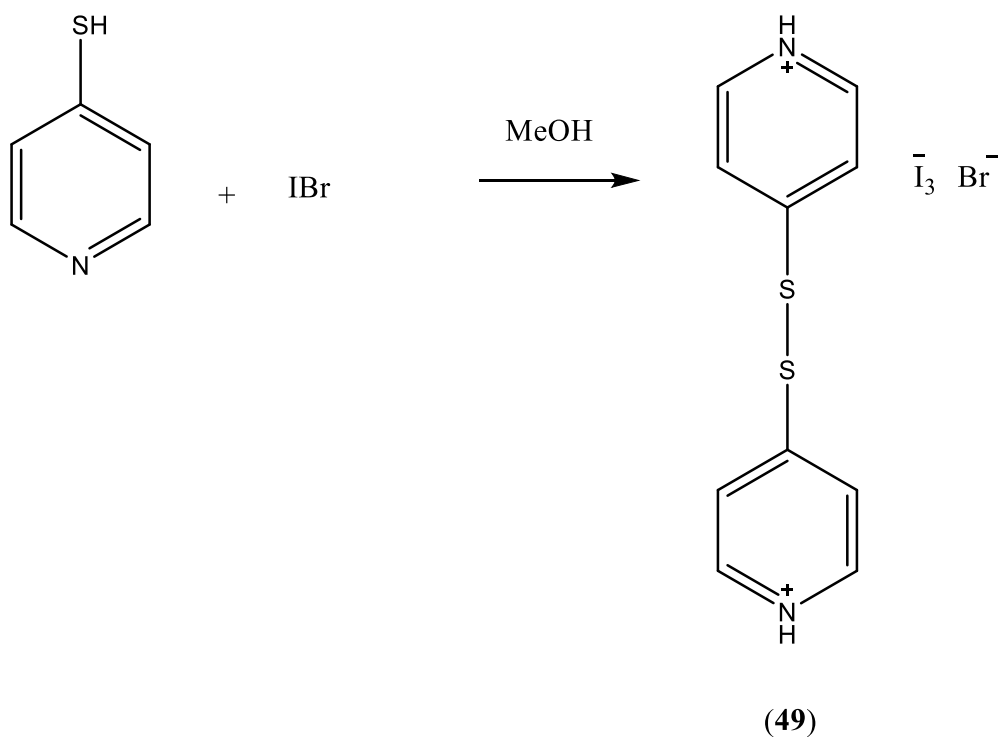
Taulukko 12. Yhdisteen **29** valikoituja sidos- ja vuorovaikutuspituuksia.

Yhdiste	Sidos/vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>40</b>	N(1) $\cdots$ N(2)	2.669	-0.431
<b>40</b>	S(1)–S(2)	2.038	
<b>41</b>	N(3) $\cdots$ N(14)	2.760	-0.340

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

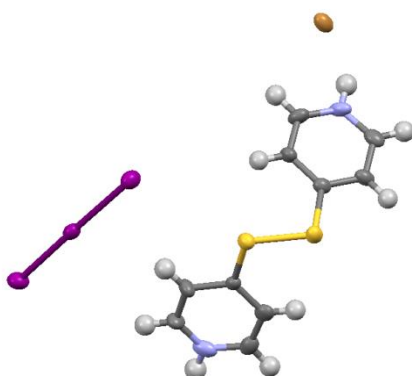
<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

### 8.3.4 4-merkaptopyridiinin ja jodibromidin yhdisteet



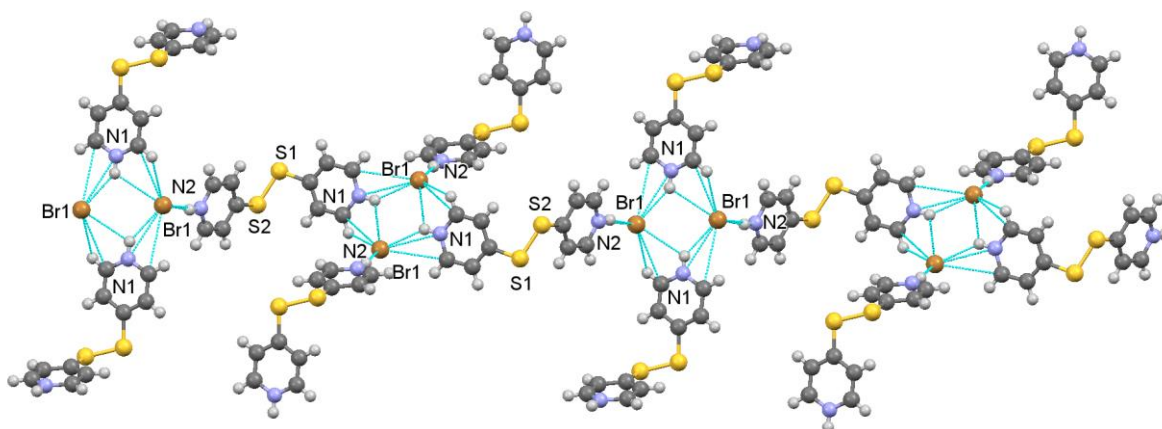
#### Reaktio 12

Yhdiste  $[2(4\text{-S-C}_5\text{H}_4\text{NH})(\text{I}_3)(\text{Br})]$  (49) valmistettiin reaktion 12 mukaan. Yhdisteen asymmetrinen yksikkö koostuu  $\text{Br}^-$ -anionista, trijodidista ja protonoituneesta 4,4-dipyridiinidisulfidista (kuva 84). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/n$ .



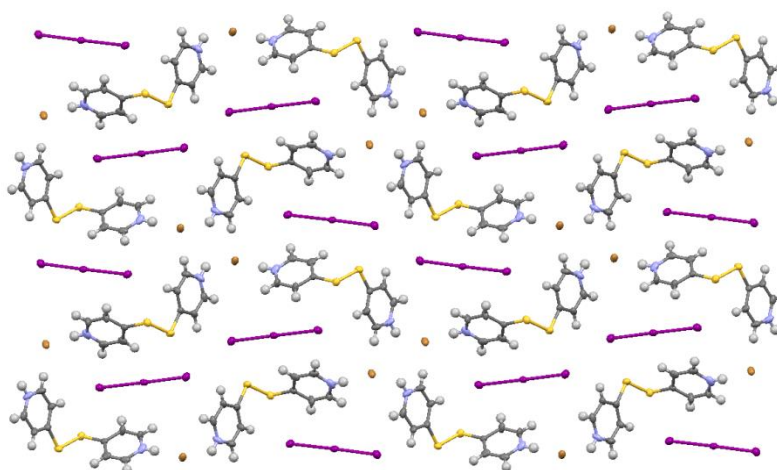
Kuva 84. Yhdisteen 49 asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit •S, •Br, •I, •N, •C, •H.

Yhdiste **49** ei muodosta oikein kunnollisia ketjuja vaan ennemmin 2D -verkoston, kun N(2) ja N(1) -tyyppien sekä bromianionien muodostamat vuorovaikutukset menevät vuoronperään vastakkaisiin suuntiin (kuva 85).



Kuva 85. Yhdisteen **49** muodostamat ketju. Alkuaineiden värikoodit •S, •Br, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteen **49** pakkautumisesta nähdään vielä selkeämmin verkostoa. Yhdisteessä kaksi trijodidia koordinoituu neljän 4,4-dipyridiinidisulfidin keskelle (kuva 86). Yhdisteellä ei ole auramaista pakkautumista mihinkään suuntaan ja 4,4-dipyridiinidisulfidin pyridiinin dipolimomentit kumoavat toisiaan, joten yhdisteen lasermittauksissa ei havaittu SHG -signaalia.



Kuva 86. Yhdisteen **49** pakkautuminen kideakselin *bc* -tasossa. Alkuaineiden värikoodit •S, •Br, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteen **49** valitut sidos- ja vuorovaikutuspituudet on esitetty taulukossa 13. Taulukosta nähdään, että yhdisteiden N $\cdots$ Br -vuorovaikutusten välillä on pientä eroa, joka johtuu bromien koordinoitumisesta. N(1) $\cdots$ Br(1) -vuorovaikutuksessa bromi on sitoutunut sivuun N(1) -typestä ja tämän takia se muodostaa myös vuorovaikutuksia typen viereisen hiilen kanssa. N(2) $\cdots$ Br(1) -vuorovaikutuksessa bromi on sitoutunut lähes kohtisuoraan N2 -typeä kohtaan, joten sen vuorovaikutuksen pituuskin on lyhempi. Yhdisteen **49** N $\cdots$ Br -vuorovaikutukset ovat pidempiä, kuin yhdisteellä **29**. Erot yhdisteiden **49** ja **29** välillä johtuvat bromeihin kohdistuvien vuorovaikutusten määrästä. Yhdisteen **49** S(1)–S(2) -sidon on samanpituisen yhdisteen **24** kanssa.

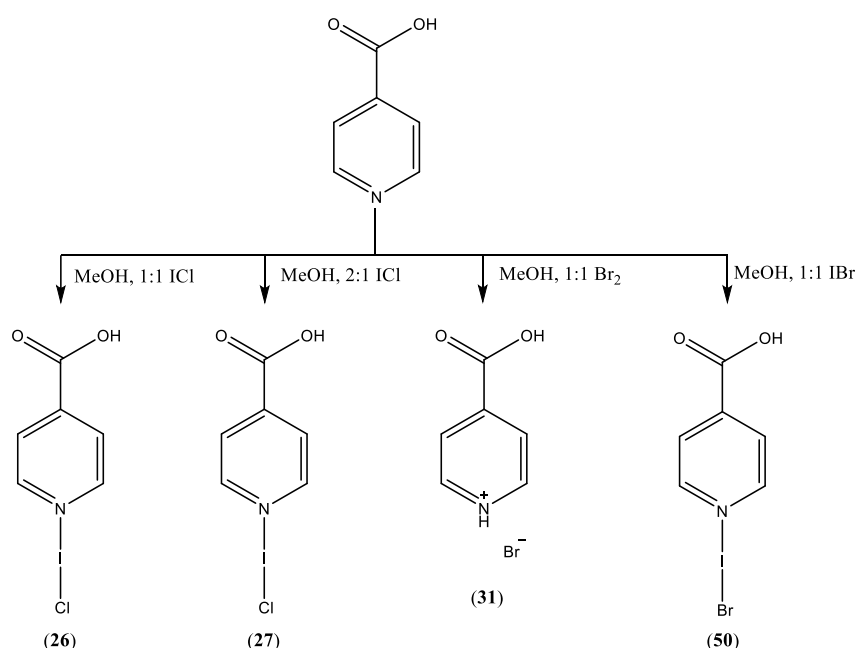
Taulukko 13. Yhdisteen **49** valikoituja sidos- ja vuorovaikutussidospituuksia.

Yhdiste	Sidos	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>49</b>	N(1) $\cdots$ Br(1)	3.276	-0.124
<b>49</b>	N(2) $\cdots$ Br(1)	3.224	-0.176
<b>49</b>	S(1)–S(2)	2.039	

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

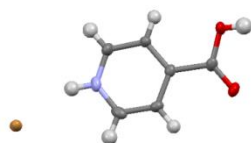
## 8.4 Dihalogenien ja isonikotiinihapon yhdisteet



Reaktio 13.

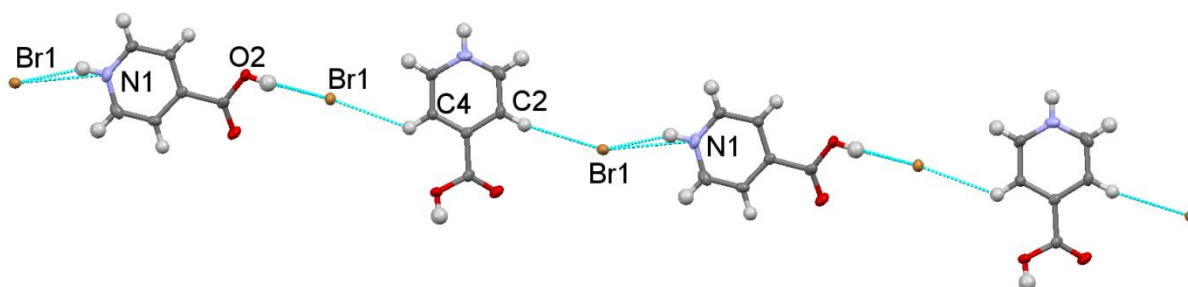
Yhdisteet [(4-COOH-1-ICl-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)] (**26**), [(4-COOH-1-ICl-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)] (**27**), [(4-COOH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(Br)] (**31**) ja [(4-COOH-1-IBr-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)] (**50**) valmistettiin reaktion 13 mukaisesti.

Yhdisteen **31** asymmetrinen yksikkö muodostuu isonikotiinihaposta ja Br<sup>-</sup> -anionista (kuva 87). Isonikotiininkin tapauksessa bromi ei kompleksoidu pyridiinirenkaaseen, vaan se pysyy ionimuodossa. Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/n$ .



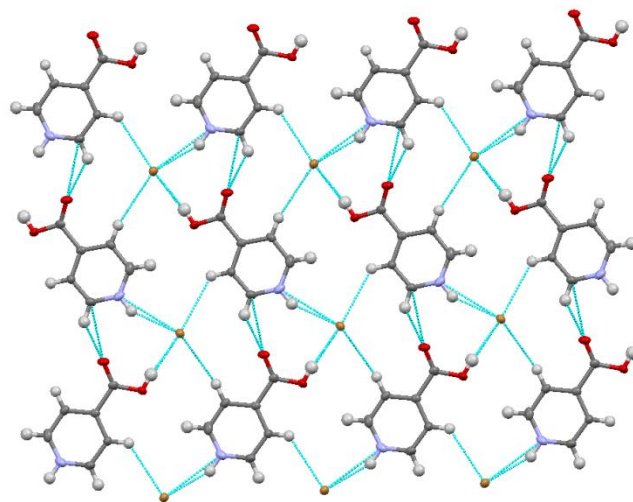
Kuva 87. Yhdisteen **31** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •O, •N, •C, •H.

Yhdiste **31** muodostaa ketjuja, kun O(2) -happi ja C(4):n vety muodostavat vuorovaikutuksia Br(1)- bromin kanssa. Ketju jatkuu, kun C(2) -hiilen vety muodostaa sidoksen edelleen Br(1) -bromin kanssa, joka taas vuorovaikuttaa protonoituneen pyridiinitypen kanssa (kuva 88). Ketjun dipolimomentit menevät hieman ristiin, joten ketjujen polaarisuus ei ole optimaalista SHG -ominaisuuksien kannalta.



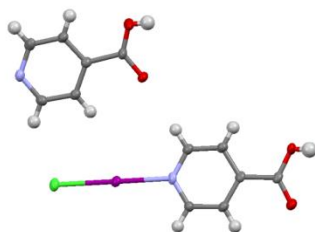
Kuva 88. Yhdisteen **31** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •O, •N, •C, •H.

Muodostuneet ketjut kuitenkin menevät ristiin ja ne muodostavat tasoja, joissa neljän isonikotiinihapon keskellä on yksi  $\text{Br}^-$  -anioni, joka vuorovaikuttaa kaikkien neljän isonikotiinihapon kanssa (kuva 89). Yhdisteen dipolimomentit ovat suuntautuneet paremmin, kun yhdistettä tarkastellaan tasossa yksittäisen ketjun sijaan. Päällekkäiset tasot menevät vastakkaisiin suuntiin. Yhdisteelle havaittiin todella pieni SHG -signaali sen lasermittauksissa.



Kuva 89. Yhdisteen **31** bromien koordinoituminen. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •O, •N, •C, •H.

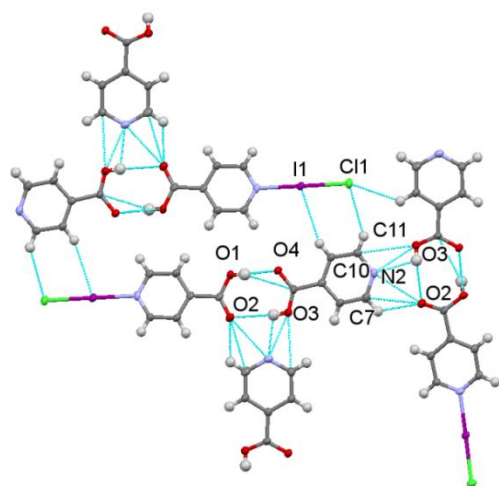
Yhdisteen **26** asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta isonikotiinihaposta, joista toisen pyridiinityypin on sitoutunut jodikloridi (kuva 90). Vapaa pyridiinityppi ei myöskään ole protonoitunut toisin kuin Yhdisteen **31** kohdalla. Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/n$ .



Kuva 90. Yhdisteen **26** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

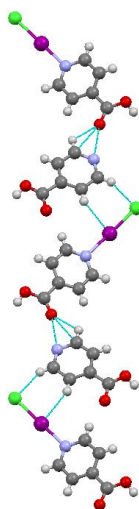


Halogeenillisen ja halogeenittömän isonikotiinihapon happopääät vuorovaikuttavat keskenään, mutta ne eivät kuitenkaan ketjuudu, sillä happopääät vuorovaikuttavat myös ristikkäissuuntaisen pyridiinitypen kanssa (kuva 91). ICl -osa vuorovaikuttaa myös viereisten pyridiinirenkaitten vetyjen kanssa.



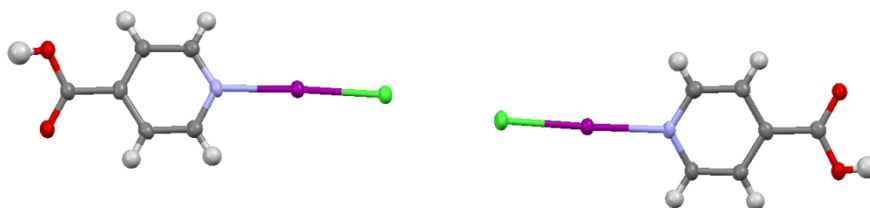
Kuva 91. Yhdisteen **26** vuorovaikutukset. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdiste **26** muodostaa polaarisia ketjuja *bc* -tasossa, kun karboksyliryhmän happi muodostaa vuorovaikutuksia isonikotiinihapon pyridiinitypen kanssa ja isonikotiinihapon pyridiinirengas muodostaa vuorovaikutuksia seuraavan molekyylin halogeenien kanssa (kuva 92). Vierekkäiset ketjut menevät vastapäisiin suuntiin. Yhdisteen lasermittauksissa havaittiin todella pieni signaali.



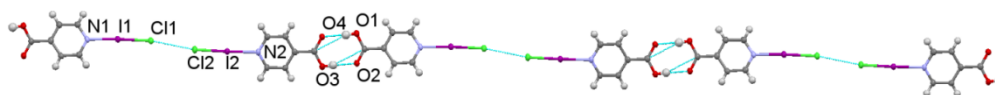
Kuva 92. Yhdisteen **26** koordinoituminen a-akselin suuntaisesti. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdiste **27** valmistettiin, kuten **26**, mutta tällä kertaa jodikloridia oli stoikiometrisesti kaksinkertainen määrä. Jodikloridin lisäys näkyy selvästi asymmetrisessä yksikössä, jossa nyt kumpaankin isonikotiinihappoon on sitoutunut jodikloridi (kuva 93). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/c$ .



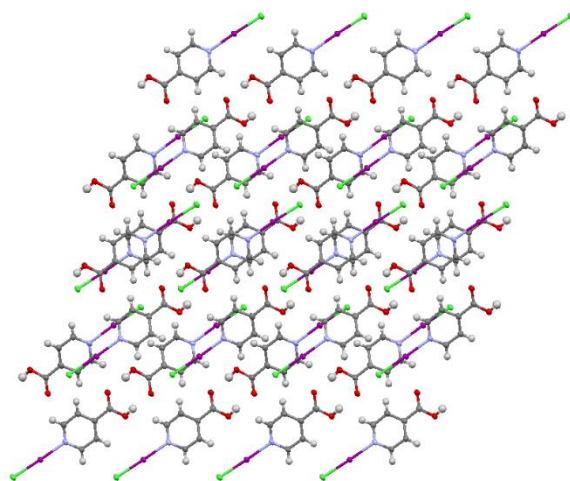
Kuva 93. Yhdisteen **27** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

Nämä hännät vaikuttavat koordinaatioon ja yhdiste muodostaa ketjuja, kun jodikloridit ja happopäät vaikuttavat keskenään (kuva 94). Peräkkäisten molekyylien dipolimomentit kumoavat toisiaan, joten ketjujen polaarisuus ei todennäköisesti ole suotuisaa SHG:n kannalta. Yhdisteelle havaittiin todella pieni SHG -signaali lasermittauksissa.



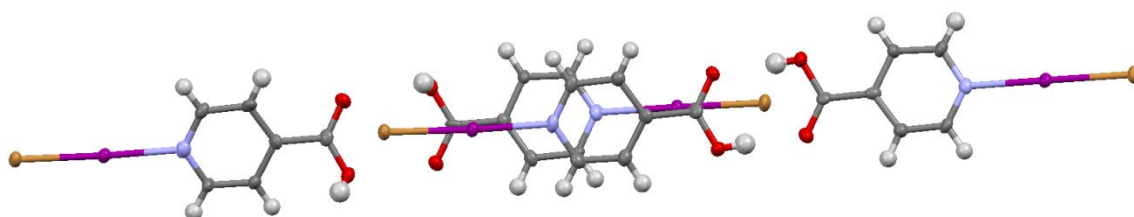
Kuva 94. Yhdisteen **27** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdisteen pakkautumisesta nähdään, että ketjujen muodostamat tasot eivät pakkaudu suoraan päällekkäin, vaan ne menevät limittäin (kuva 95).



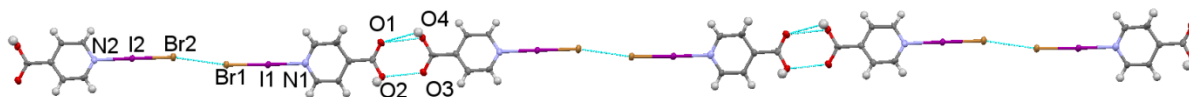
Kuva 95. Yhdisteen **27** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit: •Cl, •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdisteen **50** asymmetrinen yksikkö koostuu neljästä isonikotiinihaposta, joihin kaikkiin on halogeenisitoutunut IBr -dihalogeeni. Asymmetrinen yksikkö on siis samantapainen **27** -yhdisteen kanssa (kuva 96). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/c$ .



Kuva 96. Yhdisteen **50** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: Br, •I, •O, •N, •C, •H.

Myös yhdisteen **50** muodostamat ketjut ovat hyvin samanlaisia yhdisteen **27** kanssa. Tässäkin yhdisteessä halogeenihännät vuorovaikuttavat keskenään, kuten myös happoryhmät (kuva 97). Yhdisteelle havaittiin todella pieni SHG -signaali lasermittauksissa.



Kuva 97. Yhdisteen **50** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit: Br, •I, •O, •N, •C, •H.

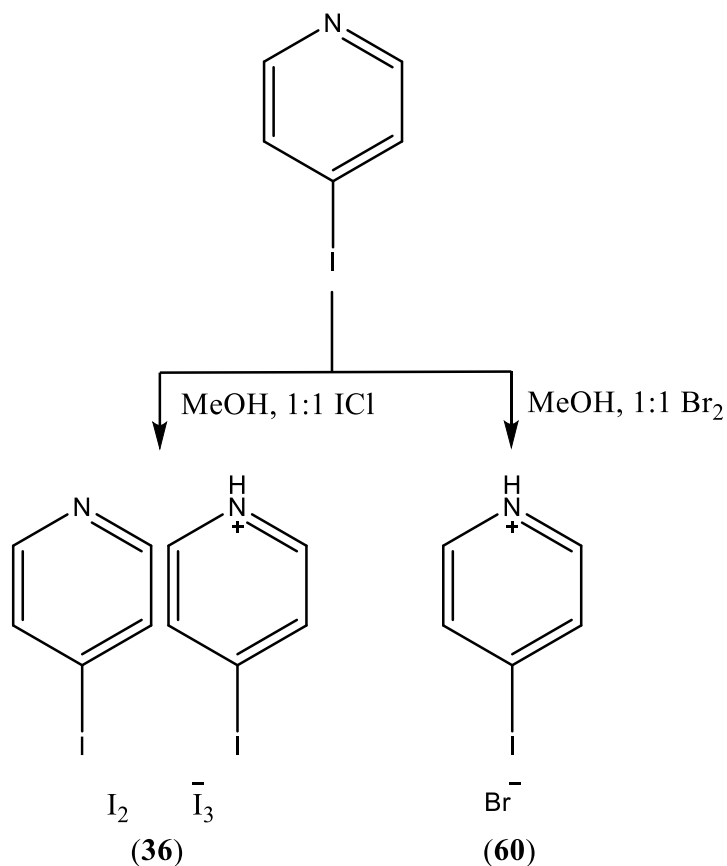
Yhdisteiden **26**, **27**, **31** ja **50** valitut vuorovaikutus- ja sidospituudet on esitetty taulukossa 14. Yhdisteen **31** sidokset ovat samanpituisia samantyyppisen kirjallisuudessa raportoidun yhdisteen kanssa.<sup>91</sup> Yhdisteen **26** O(1) ⋯O(4) -vuorovaikutus on lyhyempi kuin yhdisteen **27** vastaavat vuorovaikutukset, joka johtuu **26** yhdisteen happi-happi vuorovaikutuksiin vaikuttavasta isonikotiinihaposta. Isonikotiinihapo vetää yhdisteen **26** O(2)⋯O(3) -vuorovaikutusta itseään kohti ja näin se lyhentää O(1) ⋯O(4) -vuorovaikutusta. Jodikloridihäntien jodi-typin sidosten pituudet menevät seuraavassa järjestyksessä: **22** < **26** < **27** I(1)-N(1) < **27** I(2)-N(2). Sidosten pituuserot perustuvat jodiin kohdistuviin vuorovaikutuksiin. Jodi-kloori -sidosten järjestys on vuorostaan päinvastainen. Kirjallisuudesta löytyvien samantyyppisten yhdisteiden sidospituudet ovat lähimpänä yhdisteen **26** sidospituuksia pyridiiniin sitoutuneiden jodikloridien osalta.<sup>92</sup> Yhdisteen **50** happi-happi -sidokset ovat samaa kokoluokkaa yhdisteen **27** kanssa, koska ne sitoutuvat samantyyppisesti. Yhdisteen **50** happi-happi -sidoksiin ei myöskään vuorovaikuta toista ryhmää toisin kuin yhdisteen **26** kohdalla. Yhdisteen **50** jodibromidihännän sidospituudet ovat samanpituisia samantyyppisen molekyylin kirjallisuusarvojen kanssa.<sup>92</sup>

Taulukko 14. **26**, **27**, **31** ja **50** -yhdisteiden valikoituja vuorovaikutus- ja sidospituuksia.

Yhdiste	Sidos/vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>31</b>	O(2)···Br(1)	3.119	-0.251
<b>31</b>	N(1)···Br(1)	3.245	-0.155
<b>26</b>	O(1)···O(4)	2.482	-0.558
<b>26</b>	O(2)···N(2)	2.960	-0.110
<b>26</b>	O(3)···N(2)	2.614	-0.456
<b>26</b>	I(1)–N(1)	2.290	
<b>26</b>	I(1)–Cl(1)	2.511	
<b>27</b>	Cl(1)···Cl(2)	3.367	-0.133
<b>27</b>	O(1)···O(4)	2.625	-0.415
<b>27</b>	O(2)···O(3)	2.629	-0.411
<b>27</b>	I(1)–N(1)	2.307	
<b>27</b>	I(2)–N(2)	2.338	
<b>27</b>	I(1)–Cl(1)	2.498	
<b>27</b>	I(2)–Cl(2)	2.475	
<b>50</b>	O(1)···O(4)	2.637	-0.403
<b>50</b>	O(2)···O(3)	2.627	-0.413
<b>50</b>	Br(2)···Br(1)	3.381	-0.319
<b>50</b>	I(1)–N(1)	2.354	
<b>50</b>	I(1)–Br(1)	2.638	

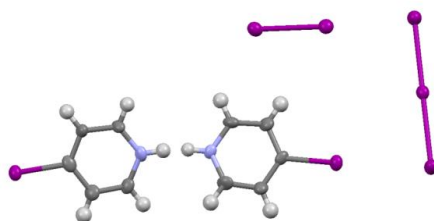
<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

## 8.5 Dihalogeenien ja 4-jodopyridiinin yhdisteet



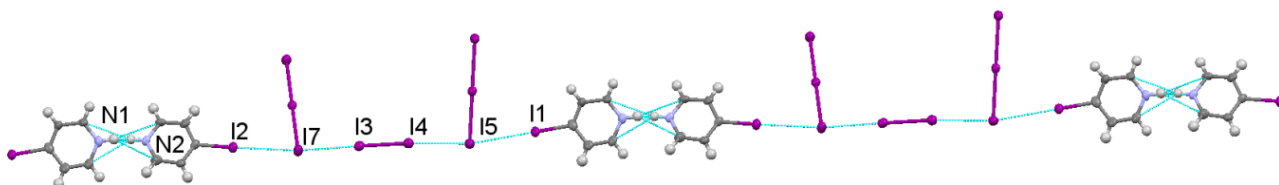
Reaktio 14.

Yhdisteet [(4-I-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH)(I<sub>2</sub>)(I<sub>3</sub>)] (**36**), ja [(4-I-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH)(Br)] (**60**) valmistettiin reaktion 14 mukaan. Yhdisteen **36** asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta 4-jodopyridiinistä, dijodidista ja trijodidista (kuva 98). Yksikideröntgendiffraktion perusteella molemmat 4-jodopyridiinit ovat protonoituneet, mutta varaustasapainon toiminnan perusteella protonilla on puolimiehitys niin kuin yhdisteellä **37**. Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/c$ .



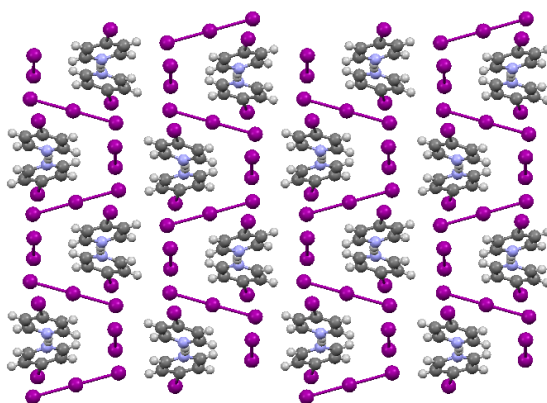
Kuva 98. Yhdisteen **36** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •I, •N, •C, •H.

Yhdiste **36** muodostaa ketjun tapaista rakennetta, kun kaksi jodopyridiiniä vuorovaikuttavat keskenään pyridiinipäitten kautta ja ne sitoutuvat jodien kautta muihin jodopyridiinipareihin (kuva 99).



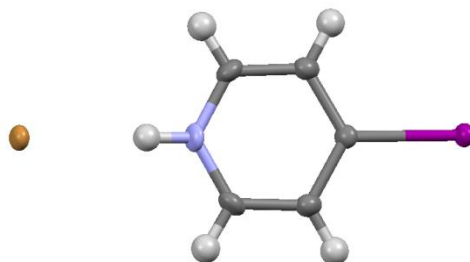
Kuva 99. Yhdisteen **36** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit: •I, •N, •C, •H.

Yhdisteen **36** pakkautumisesta nähdään, kuinka jodit ovat koordinoituneet 4-jodopyridiiniparien ympärille (kuva 100). Selvien ketjujen puutos ja toistensa dipolimomentit kumoavat 4-jodopyridiini parit näkyvät SHG -ominaisuuksien puutteena, joten yhdisteellä ei havaittu SHG -signaalia laserilla mitattaessa.



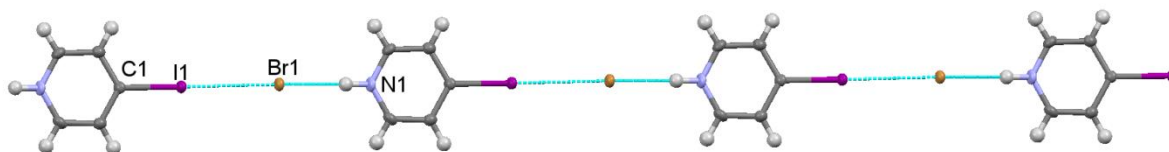
Kuva 100. Yhdisteen **36** jodien koordinoituminen kideakselien *bc* -tasossa. Alkuaineiden värikoodit: •I, •N, •C, •H.

Yhdisteen **60** asymmetrinen yksikkö koostuu 4-jodopyridiinistä ja  $\text{Br}^-$  -anionista (kuva 101). Pyridiinityppi on protonoitunut tässäkin yhdisteessä. Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä  $P2_1/m$ .



Kuva 101. Yhdisteen **60** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •I, •N, •C, •H.

Yhdiste muodostaa tässä työssä haettuja polaarisia ketjuja juuri kuten haluttiin. Ketjut muodostuvat  $\text{I}(1)\cdots\text{Br}(1)\cdots\text{N}(1)$  -vuorovaikutusten avulla (kuva 102).

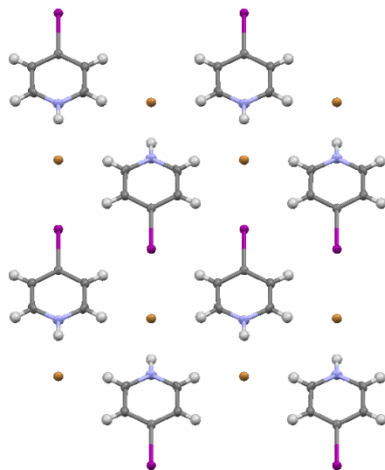


Kuva 102. Yhdisteen **60** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •I, •N, •C, •H.

Pakkautumisesta nähdään, että vierekkäiset ketjut menevät vastakkaisiin suuntiin ja anioniset bromit ovat pakkautuneet neljän aminopyridiinin väliin (kuva 103). Hyvän mallisesta ketjusta



ja pakkautumisesta huolimatta yhdisteelle havaittiin vain todella pieni SHG -signaali lasermittauksissa.



Kuva 103. Yhdisteen **60** pakkautuminen *bc* -tasossa. Alkuaineiden värikoodit: •Br, •I, •N, •C, •H.

Yhdisteiden **36** ja **60** valitut vuorovaikutus pituudet on esitetty taulukossa 15. Yhdisteen **36** N(1)⋯N(2) -vuorovaikutus on hieman lyhyempi verrattuna yhdisteen **37** N(1)⋯N(3) -vuorovaikutukseen, joten yhdisteen **36** 4-jodopyridiinien protonilla on todennäköisesti puolimiehitys. Yhdisteen **37** aminopäät vuorovaikuttavat kahden jodin kanssa, kun taas yhdisteen **36** jodipäät vuorovaikuttavat yhden jodin kanssa. Yhdisteen **37** useammat vuorovaikutukset todennäköisesti vetävät aminopyridiinejä toisistaan kauemmaksi. Yhdisteen jodi-jodi -vuorovaikutukset ovat välillä 3.420 -3.704 Å, joten vuorovaikutuksia voidaan pitää polyjodidien sekundäärisinä sidoksina.<sup>93</sup> Yhdisteen **60** N(1)⋯Br(1) -vuorovaikutus on varsin lyhyt verrattaessa muihin samantyyppisiin vuorovaikutuksiin. Lähimpänä yhdisteen **60** vuorovaikutuksen pituutta on yhdiste **29**, jonka N(1)⋯Br(2) -vuorovaikutus on vielä lyhyempi. Yhdisteiden **60** ja **29** typpi-bromi -vuorovaikutusten lyhyys johtuu bromiin kohdistuvien muiden vuorovaikutusten heikkoudesta ja vähäisestä määrästä, esim. yhdisteen **31** tapauksessa bromiin vuorovaikuttaa myös karboksyyliiryhmä. Yhdisteen **60** tapauksessa toinen bromiin kohdistuva vuorovaikutus on 4-jodopyridiinin jodi, jonka vuorovaikutuspituus on pidempi kuin pyridiinin typen.

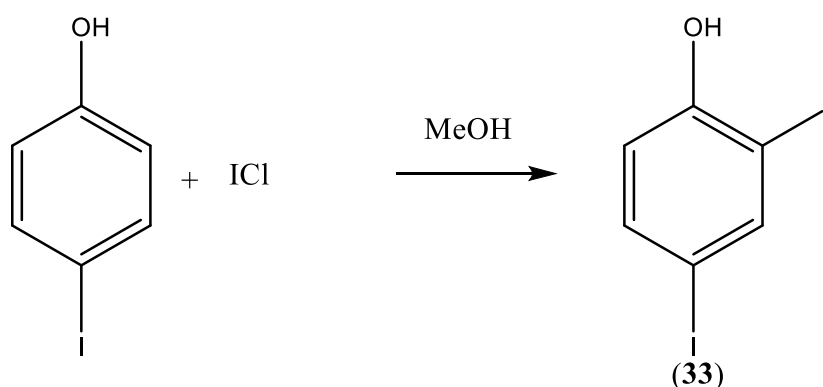
Taulukko 15. Yhdisteiden **36** ja **60** valikoituja vuorovaikutuspituuksia.

Yhdiste	Vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>36</b>	N(1)···N(2)	2.650	-0.450
<b>36</b>	I(2)···I(7)	3.624	-0.336
<b>36</b>	I(7)···I(3)	3.420	-0.540
<b>36</b>	I(4)···I(5)	3.416	-0.544
<b>36</b>	I(5)···I(1)	3.704	-0.256
<b>60</b>	N(1)···Br(1)	3.169	-0.231
<b>60</b>	I(1)···Br(1)	3.330	-0.500

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

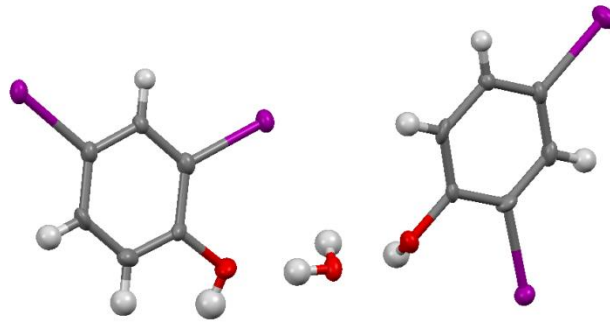
<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

### 8.6 4-jodofenyylin ja jodikloridin yhdiste



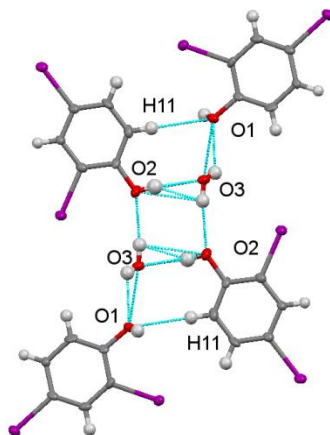
Reaktio 15.

Yhdiste [(1,3-I-4-OH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)+(H<sub>2</sub>O)] (**33**) valmistettiin reaktion 15 mukaisesti. Yhdisteen asymmetrinen yksikkö koostuu vesi molekyylistä ja kahdesta jodofenyylistä, joiden C5-hiileen on sitoutunut jodi (kuva 104). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä monokliinisessä avaruusryhmässä *C2/m*.



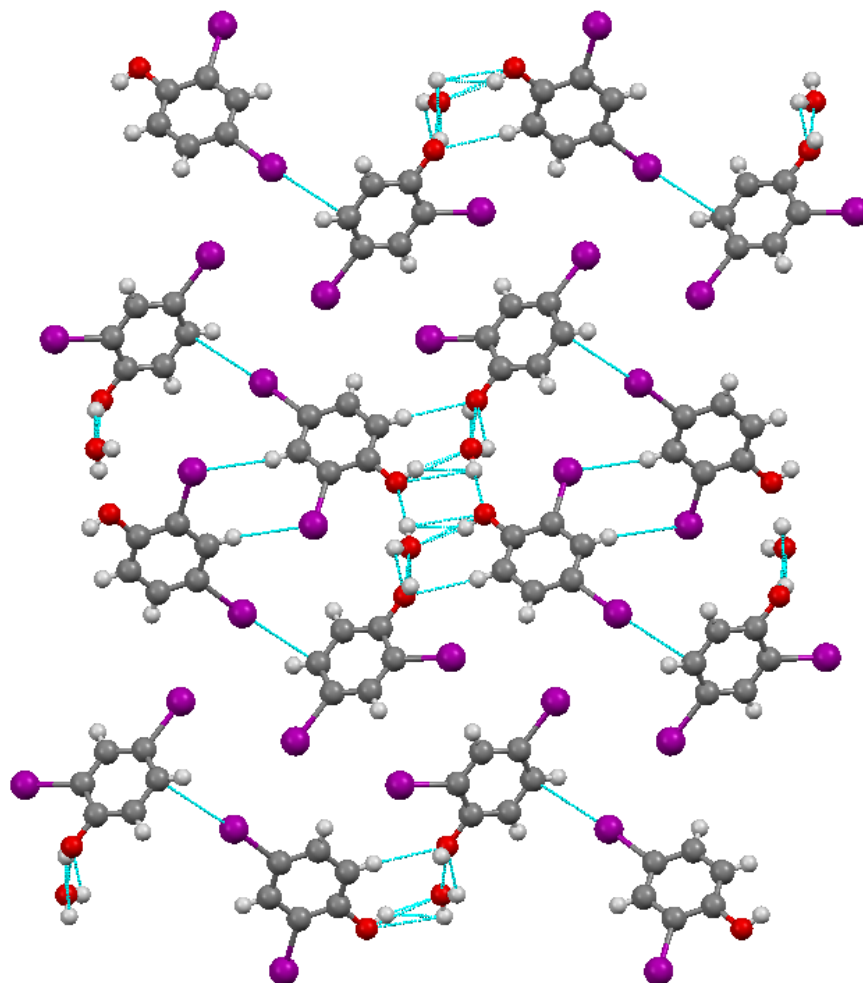
Kuva 104. Yhdisteen **33** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •C, •H.

Yhdiste **33** muodostaa OH -päiden avulla samanlaisia vesikanavia, kuten yhdiste **19** (kuva 105).



Kuva 105. Yhdisteen **33** muodostama vesikanava. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •C, •H.

Yhdisteellä **33** on myös samanlaista ketjuuntumista, kuin Yhdisteellä **19** (kuva 106). Ketjujen dipolimomentit ovat huonosti rytmittyneet, joten yhdisteellä ei havaittu lasermittauksessa SHG -ominaisuuksia.



Kuva 106. Yhdisteen **33** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •C, •H.

Yhdisteen **33** valitut vuorovaikutuspituudet on taulukossa 16. Yhdisteen **33** happi-happi -vuorovaikutukset ovat samaa kokoluokkaa kirjallisuudesta löytyvän samantyyppisen vuorovaikutuksen kanssa.<sup>94</sup> Yhdisteen koordinoituminen on samantyyppistä yhdisteen **19** kanssa, mutta vuorovaikutuspituudet ovat yhdisteellä **33** lyhempiä koska happi-happi -vuorovaikutukset ovat voimakkaampia kuin typpi-happi.

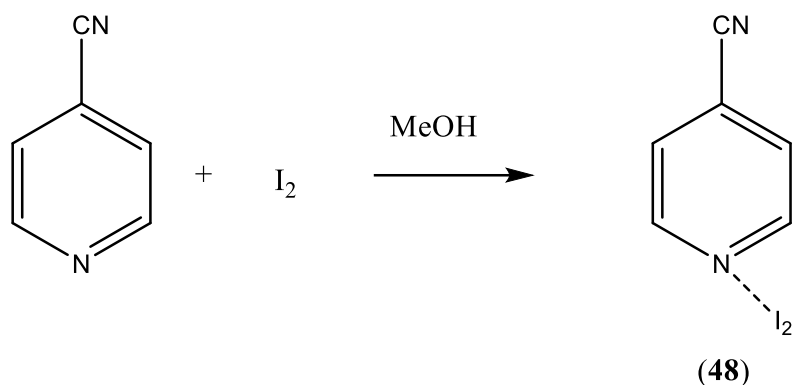
Taulukko 16. Yhdisteen **33** valikoituja vuorovaikutuspituuksia.

Yhdiste	Vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys -vdw <sup>b</sup>
<b>33</b>	O(2)⋯O(3)	2.773	-0.267
<b>33</b>	O(1)⋯O(3)	2.687	-0.353

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

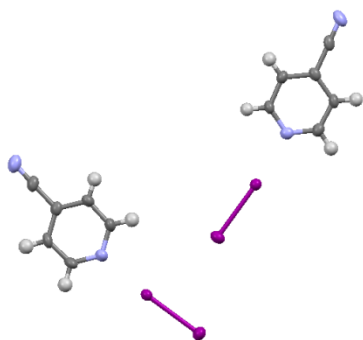
<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

## 8.7 4-syanopyridiinin ja alkuaine jodin yhdiste



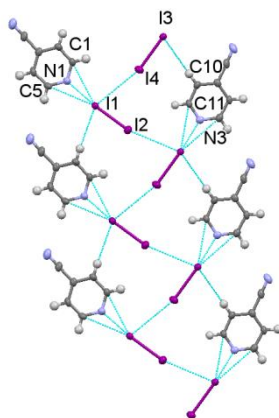
Reaktio 16.

Yhdiste  $[(4\text{-CN-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{I}_2)]$  (**48**) valmistettiin reaktion 16 mukaisesti. Yhdisteen asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta 4-syanopyridiini yksiköstä ja kahdesta dijodidista (kuva 107). Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä trikliinisessä avaruusryhmässä *P*-1.



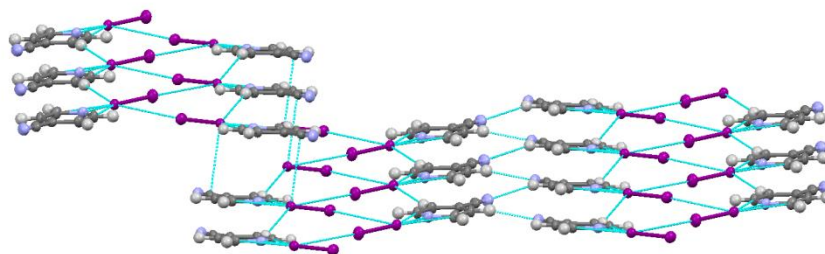
Kuva 107. Yhdisteen **48** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdiste **48** ei muodosta polaarisia ketjuja, mutta sillä esiintyy auramaista rakennetta. Auramaisuus syntyy, kun 4-pyridiinihiilinitraattien väliin koordinoituneet dijodidit muodostavat kanavia, ja 4-pyridiinihiilinitraatit niiden ympärillä ovat samansuuntaisia (kuva 108).



Kuva 108. Yhdisteen **48** jodien koordinoituminen. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •N, •C, •H.

Yhdisteen pakkautumisesta nähdään, että samalla tasolla olevat aurat menevät samaan suuntaan, mutta päällekkäiset tasot menevät eri suuntiin (kuva 109). Laserilla mitattaessa yhdisteellä havaittiin todella pieni SHG -signaali.



Kuva 109. Yhdisteen **48** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •N, •C, •H.

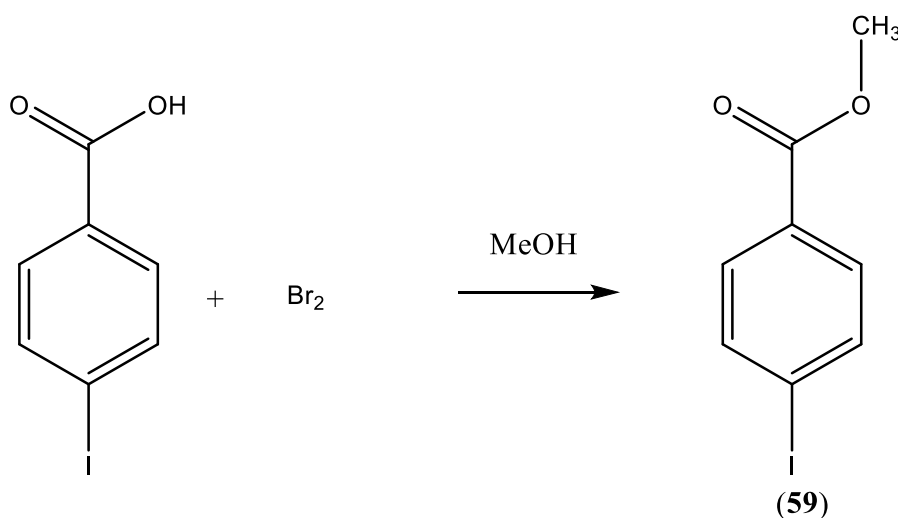
Yhdisteen **48** valitut vuorovaikutuspituudet on esitetty taulukossa 17. Yhdisteen **48** Dijodien väliset vuorovaikutukset ovat liian pitkiä, että niitä voitaisiin pitää sekundäärisinä sidoksina.<sup>93</sup> Typpi-jodi -vuorovaikutukset ovat lyhyitä, sillä pyridiinitypen vieressä olevat hiilet myös vuorovaikuttavat dijodin kanssa ja näin lyhentävät vuorovaikutusta. Yhdisteessä on erikoista, että syano-ryhmä ei muodosta vuorovaikutuksia ollenkaan.

Taulukko 17. Yhdisteen **48** valikoituja vuorovaikutuspituuksia.

Yhdiste	Vuorovaikutus	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys -vdw <sup>b</sup>
<b>48</b>	I(1)⋯I(4)	3.880	-0.080
<b>48</b>	I(2)⋯I(3)	3.848	-0.112
<b>48</b>	I(1)⋯N(1)	2.534	-0.996
<b>48</b>	I(3)⋯N(3)	2.536	-0.994

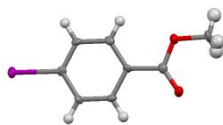
<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

## 8.8 Dihalogeenien ja 4-jodobentsoehapon yhdisteet



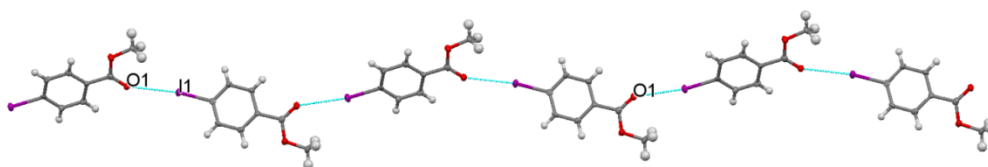
Reaktio 17.

Yhdiste [(1-I-4-COOCH<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] (**59**), syntetisoitiin reaktion 17 mukaisesti. Yhdisteen asymmetrinen yksikkö koostuu yhdestä metyyli-4-jodobentsoaatista, jossa COOH -ryhmän protoni on korvautunut metyyli -ryhmällä (kuva 110). Yhdisteen lähes identtinen kiderakenne oli jo aikaisemmin ratkaistu ja sen CSD -tietokannan koodi on FORGOI.<sup>95</sup> Yhdiste kiteytyy sentrosymmetrisessä ortorombisessa avaruusryhmässä *Pbca*.



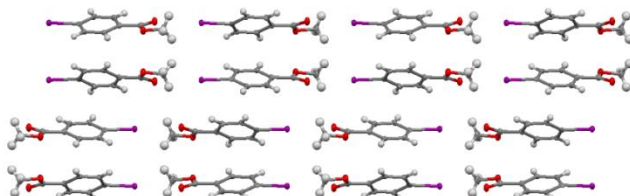
Kuva 110. Yhdisteen **59** asymmetrinen yksikkö. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •C, •H.

Yhdiste muodostaa polaarisia ketjuja O(1)⋯I(1) -vuorovaikutusten avulla (kuva 111). Ketjujen dipolimomentitkin ovat toisiaan tukevia SHG -ominaisuuksien kannalta.



Kuva 111. Yhdisteen **59** muodostama ketju. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •C, •H.

Yhdisteen **59** pakkautumisesta nähdään, että päällekkäiset ketjut muodostavat pareja ja päällekkäiset parit menevät vastakkaisiin suuntiin (kuva 112). Lasermittauksissa yhdisteellä ei havaittu SHG -signaalia.



Kuva 112. Yhdisteen **59** pakkautuminen. Alkuaineiden värikoodit: •I, •O, •C, •H.



Yhdisteen **59** valittu vuorovaikutus on esitetty taulukossa 18. Yhdisteen **59** O(1)⋯I(1) -vuorovaikutus on hieman lyhyempi, kuin CSD -tietokannassa FORGOI -koodilla olevan yhdisteen O(1)⋯I(1) -vuorovaikutus.<sup>95</sup>

Taulukko 18. Yhdisteen **59** valikoitu vuorovaikutuspituus.

Yhdiste	Sidos	Etäisyys (Å) <sup>a</sup>	Etäisyys-vdw <sup>b</sup>
<b>59</b>	O(1)⋯I(1)	3.133	-0.367

<sup>a</sup>Mercury -ohjelman ilmoittama etäisyys

<sup>b</sup>vdw tarkoittaa atomien van der Waals -säteiden summaa, arvot myös Mercurysta

## 9 Kokeellisen osan yhteenveto

Jodaattia ja bromaattia sisältävistä reaktioista saatiin kiderakenteet vain yhdisteille **2** ja **11**, mikä on harmi sillä varsinkin jodaatit ovat lupaava ja tutkittu yhdisteryhmä SHG -materiaalien kannalta. Saatujen reaktiotuotteiden epävakaisuudesta ja räjähdysherkkyydestä olisi mielenkiintoista saada lisää tietoa.

Dihalogeenejä sisältävät reaktiot tuottivat todella monimuotoisia yhdisteitä. Eniten uusia rakenteita tuottivat 4-merkaptopyridiinin ja 4-aminopyridiinin reaktiot. Ainostaan 4-hydroksipyridiinin ja 4-jodoaniliinin reaktioille ei saatu yksikideröntgendiffraktion avulla määritettyä kiderakennetta.

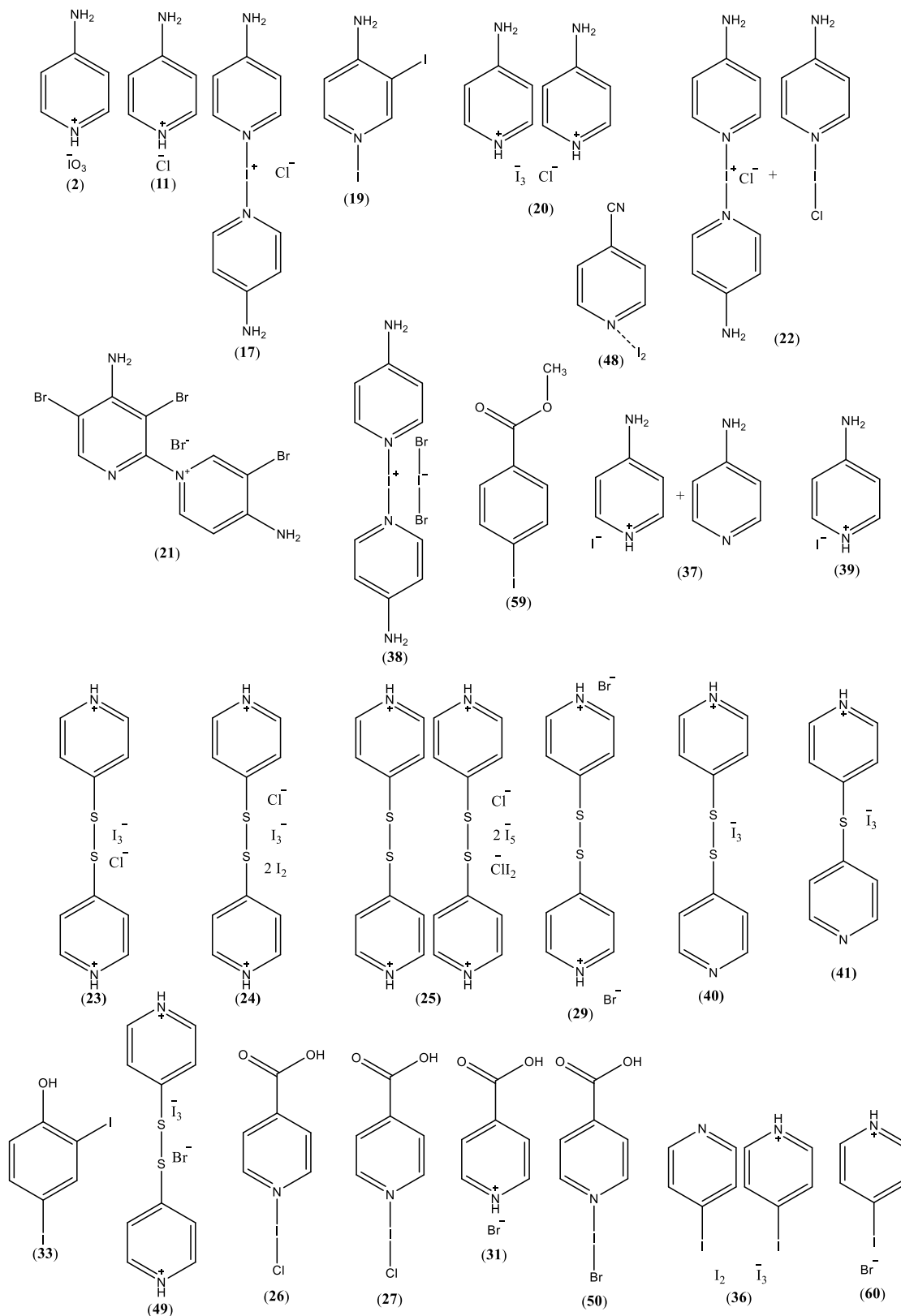
Yhdisteistä parhaiten ketjuja, joissa molekyylien dipolimomentit vahvistavat toisiaan, muodosti yhdiste **60**. Myös muutkin yhdisteet muodostivat samansuuntaisia ketjuja, mutta niissä polarisaatioon jäi vielä toivomisen varaa. Yhdisteet eivät kuitenkaan tuottaneet kuin vain todella pienen SHG -signaalin ja osa ei sitäkään. Ainakin yksi syy yhdisteiden huonoihin SHG -ominaisuuksiin on niiden sentrosymmetrisyys. Kaikki mitatut yhdisteet kiteytyivät sentrosymmetrisissä avaruusryhmissä. Avaruusryhmän sentrosymmetrisyys ei suoraan sulje pois yhdisteen SHG -ominaisuuksia, mutta sitä yritetään välttää kehittäessä uusia NLO -materiaaleja. Tulevaisuudessa kannattaa kiinnittää huomiota yhdisteen sentrosymmetrisyyteen parempaa huomiota uusia NLO-yhdisteitä tutkittaessa.

Vaikka yhdisteillä ei juuri ollut SHG -ominaisuuksia, saatiin työssä paljon tietoa orgaanisten yhdisteiden ja halogeenien välisistä vuorovaikutuksista ja reaktioista. Yhdisteistä varsinkin yhdiste **22** oli erikoinen, sillä se on sekä molekylaarinen, että ioninen.

Koska työn tavoitteena oli valmistaa reaktiosarjoja eri molekyyileillä, ei yhdisteitä jatkojalostettu. Jatkojalostus ei ainakaan SHG -ominaisuuksien suhteen vaikuta kannattavalta, vaan tutkittaviksi yhdisteiksi kannattaisi valita vähemmän sentrosymmetrisiä vaihtoehtoja. Halogeenikemian kannalta työntulokset ovat varmasti mielenkiintoisia ja voivat avata uusia suuntia halogeenikemian tutkimuksessa.

## 10 Valmistetut yhdisteet

Kuvassa 113 on esitetty työssä valmistetut yhdisteet.



Kuva 113. Työssä valmistetut yhdisteet.

## 11 Synteesiohjeet

### 11.1 Jodaatti ja bromaatti yhdisteet

Spektrien merkinnät:  $^1\text{H}$  NMR: s = singletti, d = dubletti, t = tripletti ja m = multiplletti.

#### 11.1.1 Yhdisteen 1 synteesi

**1** eli KTP -yhdistettä varten valmistettiin 5 ml 1,7 M  $\text{TiCl}_4$  vesiliuosta ja 5 ml 10 M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  -vesiliuosta.  $\text{TiCl}_4$ :n lisääminen veteen oli kiiwas. Liuokset yhdistettiin lisäämällä  $\text{TiCl}_4$  -liuos  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  -liuokseen magneettisekoittajalla sekoittaen. Liuosten yhdistämisestä saatiin vaaleahko geeli. Lähes kaikki geeli siirrettiin teflon vuorattuun pommiin, joka laitettiin  $200\text{ }^\circ\text{C}$  asteiseen uuniin neljäksi päiväksi. Neljän päivän jälkeen pommi viilennettiin huoneenlämpöön  $40\text{ }^\circ\text{C/h}$  nopeudella. Uuni ei kuitenkaan alle sadan asteen jälkeen enää viilentynyt tarpeeksi nopeasti ja se otettiin pois päältä  $80\text{ }^\circ\text{C}$  kohdalla ja annettiin viilentyä huoneen lämpöön yön aikana. Viilentyneestä pommista saatiin valkea sakka 6,55 g saannolla.

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

#### 11.1.2 Yhdisteen 2 synteesi

Yhdisteen **2** synteesiä varten punnittiin 70,4 mg 4-aminopyridiiniä ja 132,2 mg jodihappoa. Aminopyridiini liuotettiin dikloorimetaaniin ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml dikloorimetaania ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu jodihappo. Jodihappo ei kuitenkaan 30 min jälkeen huoneenlämmössä liennut.

Dikloorimetaani poistettiin vakuuminjaston avulla ja liuottimeksi vaihdettiin metanoli. Yhdisteet liukenivat hyvin metanoliin ja väritöntä liuosta lämmitettiin  $50\text{ }^\circ\text{C}$  öljyhauteessa 3,5 h. Metanoli poistettiin vakuuminjaston avulla ja jäljelle jäi valkea sakka (keltaruskea rinkula sakan ylälaidassa). Saannoksi punnittiin 160,8 mg (79 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 8):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 4.20-4.24 [3H, m], 7.52-7.54 [2H, m], 7.69-7.72 [2H, m].

### 11.1.3 Yhdisteen 3 synteesi

Yhdisteen **3** synteisiä varten punnittiin 80,0 mg 4-aminobentsonitriiliä ja 120,9 mg jodihappoa. aminobentsonitriili liuotettiin metanoliin ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml metanolia ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu jodihappo. Kolvia lämmitettiin öljyhauteessa 4,5 h 50 °C asteessa. Aluksi väritön liuos muuttui tumman violetiksi. Lämmityksen jälkeen liuotin poistettiin vakuuminjastolla ja jäljelle jäi tumman violetti, mutta todella heterogeeninen sakka. Saannoksi punnittiin 145,5 mg (72 % teoreettisesta saannosta). Näytepurkin korkki värjäytyi violetiksi todennäköisesti jodikaasusta.

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 8): <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 30°C, 300 MHz, PPM): 6.66-6.85 [1H, d], 6.77-6.80 [1H, d], 7.37-7.43 [2H, t], 7.95-7.95 [1h, d].

### 11.1.4 Yhdisteen 4 synteesi

Yhdisteen **4** synteisiä varten punnittiin 86,5 mg nitroaniliinia ja 112,7 mg jodihappoa. Nitroaniliini liuotettiin metanoliin ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml metanolia ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu jodihappo. Kolvia lämmitettiin öljyhauteessa 5 h 50 °C asteessa. Aluksi keltainen liuos muuttui ruskeaksi. Lämmityksen jälkeen liuotin poistettiin vakuuminjastolla ja jäljelle jäi keltaoranssi, mutta todella heterogeeninen sakka. Saannoksi punnittiin 164,3 mg (82 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 9): <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 30°C, 300 MHz, PPM): 3.50 [s], 4.21-4.24 [m], 7.27 [s], 7.52-7.55 [m], 7.70-7.72 [m], n. 8.01 [m], 8.57-7.58 [m].

### 11.1.5 Yhdisteen 5 synteesi

Yhdisteen **5** synteisiä varten punnittiin 72,4 mg 4-merkaptopyridiiniä ja 128,9 mg jodihappoa. 4-merkaptopyridiini liuotettiin metanoliin ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml metanolia ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu jodihappo. Kolvia lämmitettiin öljyhauteessa 3,5 h 50 °C asteessa. Aluksi vihreä liuos muuttui tumman ruskeaksi. Lämmityksen jälkeen liuotin poistettiin vakuuminjastolla ja jäljelle jäi heterogeeninen keltaruskea sakka. Sakka räjähti, kun sitä raaputettiin kolvista punnitusta varten. Kolviin syntyi

oranssia kaasua ja kolvi värjäytyi tumman violetiksi. Violetti aines liuotettiin metanoliin ja asetoniin ja liuokset jätettiin haihtumaan dekantterilaseihin. Namusta saatiin sakkaa punnittua 7,5 mg.

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 9):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 4.21-4.24 [1H, m], 7.52-7.54 [2H, m], 7.69-7.72 [2H, m]

### 11.1.6 Yhdisteen 6 synteesi

Yhdisteen 6 synteesiä varten punnittiin 112,7 mg 4-jodianiliinia ja 90,6 mg jodihappoa. 4-jodianiliinia liuotettiin metanoliin ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml metanolia ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu jodihappo. Kolvia lämmitettiin öljyhauteessa 4,5 h  $50^\circ\text{C}$  asteessa. Aluksi keltainen liuos muuttui ruskeaksi. Lämmityksen jälkeen liuotin poistettiin vakuuminjastolla ja jäljelle jäi tumman violetti sakka. Sakkaa saatiin kolvista 62,4 mg (31 % teoreettisesta saannosta), ennen kuin kovemmin kolviin kiinni jäänyt sakka räjähti, kun sitä raaputettiin kovempaa. Kolviin syntyi oranssia kaasua ja kolvi värjäytyi tumman violetiksi.

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä koska tuote räjähti.

### 11.1.7 Yhdisteen 7 synteesi

Yhdisteen 7 synteesiä varten punnittiin 62,7 mg 4-aminopyridiiniä ja 139,4 mg kaliumjodaattia. 4-aminopyridiini liuotettiin metanoliin ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml metanolia ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu kaliumjodaatti. Kolvia lämmitettiin öljyhauteessa  $60^\circ\text{C}$  asteessa, mutta kaliumjodaatti ei liennut. Kolviin lisättiin 20 ml ionivaihdettua vettä ja kaliumjodaatin liuennettua liuosta lämmitettiin 2,5 h  $60^\circ\text{C}$  asteessa. Liuos oli koko lämmityksen ajan väritön. Ennen liuottimen poistoa reaktio liuoksesta otettiin näytteet kiteytyskokeita varten. Liuottimet poistettiin vakuuminjastolla ja jäljelle jäi valkea sakka saannolla 92,9 mg (46 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

### 11.1.8 Yhdisteen 8 synteesi

Yhdisteen **8** synteisiä varten punnittiin 62,7 mg 4-aminopyridiiniä ja 139,1 mg kaliumjodaattia. 4-aminopyridiini liuotettiin ionivaihdettuun veteen ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml ionivaihdettua vettä ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnitti kaliumjodaatti. Väritöntä liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä 1 h. Vesi poistettiin vakuuminlinjastolla ja jäljelle jäi valkea sakka saannolla 158,4 mg (78 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

### 11.1.9 Yhdisteen 9 synteesi

Yhdisteen **9** synteisiä varten punnittiin 71,9 mg 4-aminopyridiiniä ja 127,2 mg kaliumbromaattia. 4-aminopyridiini liuotettiin metanoliin ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml metanolia ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnitti kaliumjodaatti. Kolvia lämmitettiin öljyhauteessa 50 °C asteessa, mutta kaliumjodaatti ei liuennut. Kolviin lisättiin 20 ml ionivaihdettua vettä ja kaliumjodaatin liuennettua liuosta lämmitettiin 1,5 h 50 °C asteessa. Liuos oli koko lämmityksen ajan väritön. Ennen liuottimen poistoa reaktio liuoksesta otettiin näytteet kiteytyskokeita varten. Liuottimet poistettiin vakuuminlinjastolla ja jäljelle jäi valkea sakka saannolla 120,1 mg (60 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

### 11.1.10 Yhdisteen 10 synteesi

Yhdisteen **10** synteisiä varten punnittiin 72,7 mg 4-aminopyridiiniä ja 127,9 mg kaliumbromaattia. 4-aminopyridiini liuotettiin ionivaihdettuun veteen ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml ionivaihdettua vettä ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnitti kaliumjodaatti. Väritöntä liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä 1 h. Vesi poistettiin vakuuminlinjastolla ja jäljelle jäi valkea sakka saannolla 171,5 mg (85 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

### 11.1.11 Yhdisteen 11 synteesi

Punnittiin 319,2 mg 4-aminopyridiiniä ja 181,5 mg ammoniumkloridia. Reagenssit liuotettiin veteen ja lisättiin 100 ml reaktiokolviin. Liuosta sekoitettiin 1 h huoneen lämmössä ja tunnin jälkeen pipetoitiin kertakäyttöpipetin paksun osan verran pois NMR -mittausta varten. Loppu reaktioliuos sekoittui vielä 1,5 h ja tämän jälkeen vesi poistettiin vakuuissa. Saatiin valkea sakka saannolla 311,4 mg (70 % teoreettisesta saannosta).

Yhdisteen **11** synteesiä varten punnittiin 96,2 mg aiemmin valmistettua protonoitua 4-aminopyridiiniä ja 158,8 mg kaliumjodaattia. Protonoitu 4-aminopyridiini liuotettiin ionivaihdettuun veteen ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml ionivaihdettua vettä ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu kaliumjodaatti. Väritöntä liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä 2,5 h. Ennen liuottimen poistoa reaktio liuoksesta otettiin näytteet kiteytyskokeita varten. Vesi poistettiin vakuuilmijastolla ja jäljelle jäi valkea sakka saannolla 144,2 mg (64 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 10):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 6.51-6.49 [3H, m] 6.86-6.84 [2H, d], 7.99-7.97 [2H, d].

### 11.1.12 Yhdisteen 12 synteesi

Yhdisteen **12** synteesiä varten punnittiin 117,5 mg aiemmin valmistettua protonoitua 4-aminopyridiiniä ja 149,8 mg kaliumbromaattia. Protonoitu 4-aminopyridiini liuotettiin ionivaihdettuun veteen ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml ionivaihdettua vettä ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu kaliumbromaatti. Väritöntä liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä 1,5 h. Vesi poistettiin pyöröhaihduttimella, mutta sakka värjäytyi violetiksi likaisen pyöröhaihduttimen takia. Väri kuitenkin hävisi, kun sakka pestiin metanolilla. Alkuperäisen sakan saanto oli 136,9 mg (60 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.



### 11.1.13 Yhdisteen 13 synteesi

Yhdisteen **13** synteesiä varten punnittiin 81,9 mg aiemmin valmistettua protonoitua 4-aminopyridiiniä ja 104,8 mg kaliumbromaattia. Protonoitu 4-aminopyridiini liuotettiin ionivaihdettuun veteen ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 20 ml ionivaihdettua vettä ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu kaliumbromaatti. Väritöntä liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä 1 h. Ennen liuottimen poistoa liuoksesta otettiin näytteet kiteytyskokeita varten. Vesi poistettiin vakuumissa ja jäljelle jäi valkea sakka 104,7 mg saannolla (65 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

### 11.1.14 Yhdisteen 14 synteesi

Punnittiin 210,8 mg 4-jodianiliinia ja se liuotettiin 15 ml DCM:n 100 ml reaktiokolvissa. Saatiin violetti liuos. Liuokseen lisättiin tipoitain vetykloridia ja ulos sakkasi vaalean violettiä sakkaa. Kun tippoja lisätessä ei näyttänyt muodostuvan sakkaa, annettiin sakanneen liuoksen sekoittua vielä tunti. Sakka suodatettiin ja pestiin DCM:llä,  $\text{Et}_2\text{O}$ :lla ja heksaanilla. Saannoksi saatiin 138,8 mg (60 % teoreettisesta saannosta).

Yhdisteen **14** synteesiä varten punnittiin 100,5 mg aiemmin valmistettua protonoitua 4-jodoaniliinia ja 98,2 mg kaliumjodaattia. Protonoitu 4-jodoaniliini liuotettiin ionivaihdettuun veteen ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 10 ml ionivaihdettua vettä ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu kaliumjodaatti. Kaliumjodaatin liuettua muodostui vaalean violetti sakka. Sakka suodatettiin, mutta kun sitä pestiin ionivaihdetulla vedellä sakka liukeni.

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

### 11.1.15 Yhdisteen 15 synteesi

Punnittiin 505,5 mg 4-jodianiliinia ja se liuotettiin 15 ml DCM:n 100 ml reaktiokolvissa. Saatiin violetti liuos. Liuokseen lisättiin tipoitain vetykloridia ja ulos sakkasi vaalean violettiä sakkaa. Kun tippoja lisätessä ei näyttänyt muodostuvan sakkaa, annettiin sakanneen liuoksen sekoittua

vielä tunti. Sakka suodatettiin ja pestiin DCM:llä, Et<sub>2</sub>O:lla ja heksaanilla. Saannoksi saatiin 573,8 mg (98 % teoreettisesta saannosta).

Yhdisteen **15** synteesiä varten punnittiin 128,6 mg aiemmin valmistettua protonoitua 4-jodoaniliinia ja 109,4 mg kaliumjodaattia. Protonoitu 4-jodoaniliini liuotettiin ionivaihdettuun veteen ja liuos siirrettiin 100 ml kolviin. Kolviin lisättiin vielä 10 ml ionivaihdettua vettä ja magneettisekoittajalla sekoittaen punnittu kaliumjodaatti. Kaliumjodaatin liuettua muodostui vaalean violetti sakka. Sakka suodatettiin, mutta tällä kertaa se jätettiin pesemättä. Saannoksi tuli 94,3 mg (45 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle ei mitattu <sup>1</sup>H NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

### 11.1.16 Yhdisteen 16 synteesi

Yhdisteen **16** synteesiä varten punnittiin 146,9 mg aiemmin valmistettua protonoitua 4-jodoaniliinia ja 96,9 mg kaliumbromaattia. Protonoitu 4-jodoaniliini liuotettiin 10 ml ionivaihdettua vettä 100 ml kolvissa. Saatiin haalean violettiliuos. Kun mukaan lisättiin kaliumbromaattia, alkoi ulos sakata tummaa sakkaa ja liuos muuttui punaiseksi. Liuos tummeni koko 2 h sekoituksen ajan huoneenlämmössä. Vesi poistettiin vakuuissa ja jäljelle jäi tumman ruskea sakka. Sakka saatiin raaputettua irti namusta, mutta kolvissa ollut sakka räjähti kun sitä yritettiin ottaa irti spaattelilla.

Tuotteelle ei mitattu <sup>1</sup>H NMR spektriä, koska se räjähti

### 11.1.17 Yhdisteen 17 synteesi

Yhdisteen **17** synteesiä varten punnittiin 97,5 mg 4-aminopyridiiniä ja se liuotettiin 5ml tetrahydrofuraaniin (THF). Liuos jäädytettiin 0°C asteeseen jäähauteella ja siihen lisättiin 4 tippaa jodikloridia. Aluksi väritön liuos muuttui keltaiseksi. Jodikloridi lisäyksen jälkeen yhdistettä sekoitettiin tunti jäähauteessa ja 30 min huoneen lämmössä. Sekoituksen aikana sakka tummeni oranssin keltaiseksi. THF poistettiin vakuuilla ja jäljelle jäi heterogeeninen ruskea/oranssi/keltainen sakka saannolla 160,3 mg (62 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 10): <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 30°C, 300 MHz, PPM): 5.39-5.42 [2H, m], 6.64-6.66 [2H, d], 8.03-8.05 [2H, d].

### 11.1.18 Yhdisteen 18 synteesi

Yhdisteen **18** synteisiä varten punnittiin 94,1 mg 4-aminopyridiiniä ja se liuotettiin 5ml THF:ää. Liuos jäähdytettiin 0°C asteeseen jäähauteella ja siihen lisättiin vähäinen määrä alkuaine bromia. Aluksi väritön liuos muuttui keltaiseksi. Yhdistettä sekoitettiin vielä 1 h jäähauteessa, jonka jälkeen THF poistettiin vakuumilla. jäljelle jäi keltainen sakka, joka muuttui huoneenlämmössä tahmeaksi. Sakan saannoksi tuli 96,5 mg (38 % teoreettisesta saannosta) ja se jätettiin kuivumaan, mutta se ei koskaan kiinteytynyt.

Tuotteelle ei mitattu <sup>1</sup>H NMR spektriä, koska yhdiste jäi öljyksi.

### 11.1.19 Yhdisteen 19 synteesi

Yhdisteen **19** synteisiä varten punnittiin 97,8 mg 4-aminopyridiiniä ja se liuotettiin 5ml DCM. Aminopyridiini liukeni DCM:ään vain osittain. Liuos jäähdytettiin 0°C asteeseen jäähauteella ja siihen lisättiin 8 tippaa jodikloridia. Aluksi väritön liuos ja sakka muuttuivat ruskeaksi ja sitten liuos tumman punaiseksi. Jodikloridi lisäyksen jälkeen yhdistettä sekoitettiin tunti jäähauteessa. Sekoituksen aikana liuos muuttui tummanpunaiseksi. Kolvi nostettiin huoneenlämpöön ja sekoitusta jatkettiin 1 h. Huoneenlämmössä liuos ja sakka muuttuivat oranssiksi. DCM poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi ruskea sakka saannolla 144,2 mg (55 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 11): <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 30°C, 300 MHz, PPM): 5.72-5.74 [1H, m], 6.55 [1H, m], 6.82-6.84 [2H, d], 7.92-7.94 [2H, d], 8.07 [1H, m].

### 11.1.20 Yhdisteen 20 synteesi

Yhdisteen **20** synteisiä varten punnittiin 94,1 mg 4-aminopyridiiniä ja se liuotettiin 5ml DCM. Aminopyridiini liukeni DCM:ään vain osittain. Liuokseen lisättiin 10 tippaa jodikloridia kolvin ollessa jäähauteessa. Aluksi väritön liuos ja sakka muuttuivat ruskeaksi ja sitten liuos tumman punaiseksi. 5 min päästä kolvi nostettiin huoneen lämpöön ja liuoksen annettiin sekoittua 3,5 h. DCM poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi heterogeeninen harmaan ruskea sakka saannolla 210,9 mg (82 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 11):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 6.55-6.57 [2H, m], 6.83-6.85 [2H, d], 7.91-7.95 [2H, d], 10.66-11.09 [1H, t].

### 11.1.21 Yhdisteen 21 synteesi

Yhdisteen **21** synteisiä varten punnittiin 93,9 mg 4-aminopyridiiniä ja se liuotettiin 5ml DCM:ää. Aminopyridiini liukeni DCM:ään vain osittain. Liuos jäähdytettiin  $0^\circ\text{C}$  asteeseen jäähauteella ja siihen lisättiin ”loraus” alkuaine bromia. Liuoksesta sakkasi keltaoranssi sakka. Yhdistettä sekoitettiin vielä 5 min, jonka jälkeen seos nostettiin huoneenlämpöön. Sakka tummeni sekoituksen aikana. DCM poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi oranssi sakka saannolla 161,5 mg (64 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 12):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): n. 6.07 [2H, m], n. 6.59 [5H, m], 6.84-6.87 [4H, d], n. 7.02 [1H, d], n. 7.93 [1H, d], 8.07-8.09 [1H, d], n. 8.31 [1H, d].

### 11.1.22 Yhdisteen 22 synteesi

Yhdisteen **22** synteisiä varten punnittiin 95,1 mg 4-aminopyridiiniä ja se sekoitettiin 5 ml DCM, johon aminopyridiini liukeni huonosti. Lisättiin vielä 1 ml ICl standardiliuosta jäähauteessa, jolloin muodostui keltaista väriä, joka kuitenkin tummeni oranssin kautta punaiseksi, kun standardiliuosta lisättiin enemmän. Reaktioseos nostettiin jäähauteesta ja sen annettiin sekoittua huoneenlämmössä 2h. DCM poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi heterogeeninen keltainen/oranssi/ruskea sakka saannolla 111,5 mg (43 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 12):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): n. 5.72 [1H, m], n. 5.82 [1H, m], n. 6.57 [2H, m], n. 6.81 [1H, m], n. 7.96 [1H, m], n. 8.06 [2H, m].

### 11.1.23 Yhdisteen 23 synteesi

Yhdisteen **23** synteesiä varten punnittiin 113,3 mg 4-merkaptopyridiiniä ja se sekoitettiin 8 ml DCM. Mukaan lisättiin tipoitain 1ml 1 M ICl standardiliuosta. Saatiin ruskea sakka punaisessa liuoksessa. Seoksen annettiin sekoittua 1,5 h huoneenlämmössä, jonka aikana liuoksen väri vaaleni. Liuos dekantoitiin pasteur -pipetillä pois ja ruskea sakka jätettiin kuivumaan. Sakan saannoksi tuli 193,4 mg(70 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 13):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 7.98-8.00 [1H, d], 8.08-8.10 [4H, d], 8.53-8.55 [4H, d], 8.63-8.65 [1H, d].

### 11.1.24 Yhdisteen 24 synteesi

Yhdisteen **24** synteesiä varten punnittiin 111,7 mg 4-merkaptopyridiiniä ja se liuotettiin 5 ml MeOH. Mukaan lisättiin tipoitain 1ml 1 M ICl standardiliuosta. Saatiin mustan harmaa sakka punaisessa liuoksessa. Seoksen annettiin sekoittua 2 h huoneenlämmössä. Liuos dekantoitiin pasteur -pipetillä pois ja mustan harmaa sakka jätettiin kuivumaan. Sakan saannoksi tuli 129,3 mg (47 % teoreettisesta saannosta). Dekantoitu liuos jätettiin haihtumaan dekanterilasiin ja siihen muodostui mustia/punaisia kiteitä.

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 13):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): n. 7.99 [1H, d], 8.09-8.11 [8H, d], n. 8.53 [8H, d], n. 8.63 [1H, d].

### 11.1.25 Yhdisteen 25 synteesi

Yhdisteen **25** synteesiä varten punnittiin 113,7 mg 4-merkaptopyridiiniä ja se liuotettiin 5 ml MeOH. Mukaan lisättiin tipoitain 2 ml 1M ICl standardiliuosta. Saatiin keltainen liuos, joka värjäytyi ajan myötä tummemmaksi. Liuoksen annettiin sekoittua 3,5 h huoneenlämmössä. Liuottimet poistettiin vakuuilla ja jäljelle jäi musta sakka saannolla 288,3 mg (66 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 14):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): n. 8.02 [1H, d], 8.09-8.12 [3H, d], n. 8.54 [3H, d], n. 8.65 [1H, d].

### 11.1.26 Yhdisteen 26 synteesi

Yhdisteen **26** synteisiä varten punnittiin 123,6 mg isonikotiinihappoa ja se lisättiin 5 ml metanolia, johon se ei kuitenkaan liuennut. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M ICl standardiliuosta. Liuos ja sakka värjäytyivät oranssin keltaiseksi. Seosta sekoitettiin 3 h huoneenlämmössä, jonka aikana sakka ja liuos vaalenivat. Liuottimet poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi heterogeeninen lähinnä vaalean ruskea sakka saannolla 188,9 mg (66 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 14):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 8.06-8.08 [2H, d], 8.84-8.86 [2H, d]

### 11.1.27 Yhdisteen 27 synteesi

Yhdisteen **27** synteisiä varten punnittiin 122,7 mg isonikotiinihappoa ja se lisättiin 5 ml metanolia, johon se ei kuitenkaan liuennut. Mukaan lisättiin vielä 2 ml 1 M ICl standardiliuosta. Liuos ja sakka värjäytyivät oranssin keltaiseksi. Seosta sekoitettiin 3 h huoneenlämmössä, jonka aikana sakka ja liuos vaalenivat. Liuottimet poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi heterogeeninen lähinnä vaalean ruskea sakka saannolla 232,0 mg (82 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 15):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 8.15-8.17 [2H, d], 8.85-8.87 [2H, d]

### 11.1.28 Yhdisteen 28 synteesi

Yhdisteen **28** synteisiä varten punnittiin 94,4 mg 4-aminopyridiiniä ja se sekoitettiin 5 ml MeOH:ta. Lisättiin vielä 1 ml 1 M  $\text{Br}_2$  standardiliuosta, jolloin muodostui keltaista väriä, joka kuitenkin tummeni oranssiksi, kun standardiliuosta lisättiin enemmän. Reaktioseos sekoitettiin huoneenlämmössä 2h, jonka jälkeen metanoli poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi oranssi sakka, joka oli märkää. Kolvi ja sakka pestiin kahteen kertaan eetterillä, jolloin sakka kuivui paremmin. Saannoksi tuli 193,6 mg (76 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 15):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): n. 6.65 [4H, m], 6.86-6.88 [4H, d], 7.02-7.08 [1H, m], 7.93-7.97 [4H, t] 8.31-8.39 [1H, t], 11.38-11.81 [2H, t].

### 11.1.29 Yhdisteen 29 synteesi

Yhdisteen **29** synteesiä varten punnittiin 112,3 mg 4-aminopyridiiniä ja se sekoitettiin 5 ml MeOH:ta. Lisättiin vielä 1 ml 1 M  $\text{Br}_2$  standardiliuosta, jolloin muodostui oranssi sakka. Reaktioseos sekoitettiin huoneenlämmössä 2h, jonka jälkeen metanoli poistettiin dekantoimalla erilliseen dekkaan kiteytymään. Jäljelle jäi oranssi sakka, joka oli märkää. Sakan annettiin kuivua dekassa n 1 h. Saannoksi tuli 207,1 mg (76 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 16):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 8.01-8.03[2H, d], 8.07-8.10 [2H, d], n. 8.25 [1H, m], n. 8.57 [2H, d], n. 8.69 [2H, d].

### 11.1.30 Yhdisteen 30 synteesi

Yhdisteen **30** synteesiä varten punnittiin 122,7 mg 4-isonikotiinihappoa ja se sekoitettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M  $\text{Br}_2$  standardiliuosta. Saatiin oranssi sakka, joka 3h sekoituksen aikana huoneenlämmössä sakka liukeni. Liuotin poistettiin vakuumilla ja sakkaa yritettiin pestä eetterillä. Pesussa yhdiste hajosi ja jäljelle jäi valkea sakka.

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä, koska tuote hajosi.

### 11.1.31 Yhdisteen 31 synteesi

Yhdisteen **31** synteesiä varten punnittiin 122,7 mg 4-isonikotiinihappoa ja se sekoitettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M  $\text{Br}_2$  standardiliuosta. Saatiin oranssi sakka, joka 3h sekoituksen aikana huoneenlämmössä sakka liukeni osittain. Liuotin poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi heterogeeninen oranssi sakka saannolla 183,0 mg (65 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 16):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 3.29 [2H, s], n. 8.44 [2H, d], 8.85-8.87 [2H, d].

### 11.1.32 Yhdisteen 32 synteesi

Valmistettiin n. 1 M standardiliuos punnitsemalla 990 mg ICl<sub>3</sub>:a ja sekoittamalla se 6 ml MeOH.

Yhdisteen **32** synteisiä varten punnittiin 95,4 mg 4-hydroksipyridiiniä ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M ICl<sub>3</sub> standardiliuosta ja aluksi väritön liuos muuttui oranssin keltaiseksi. Liuokseen muodostui vaalea sakka. Yhdisteen annettiin sekoittua 1,5 h ja tämän jälkeen metanoli poistettiin vakuamalla. Yhdiste muuttui liuottimen poiston jälkeen ruskeaksi öljyksi, jota pestiin heksaanilla. Heksaanilla pestäessä liuotin muuttui vaalean punaiseksi. Yhdistettä punnittiin 73,5 mg (29 % teoreettisesta saannosta) mutta osa siitä jäi kolviin, jonne lisättiin n 4ml metanolia ja saatiin taas vaalea sakka. Metanoli dekantoitiin pois ja saatiin vaalea sakka saannolla 10,0 mg. Liuotuskokeet ja kiteytyssarjat tehtiin vaaleasta sakasta.

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 17): <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 30°C, 300 MHz, PPM): 7.23-7.25 [2H, d], 8.20-8.22 [2H, d].

### 11.1.33 Yhdisteen 33 synteesi

Yhdisteen **33** synteisiä varten punnittiin 223,1 mg 4-jodofenyylia ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M ICl<sub>3</sub> standardiliuosta. Liuos muuttui värittömästä tumman ruskeaksi. Liuoksen annettiin sekoittua 3 h, jonka jälkeen siitä pipetoitiin osa kiteytyksiä varten. Metanoli poistettiin vakuamalla ja jäljelle jäi ruskea öljy. Öljyyn lisättiin 4 ml THF:a ja se sekoitettiin. Liuosta pipetoitiin 2 ml kiteytyksiä varten ja loput poistettiin vakuamalla. Jäljelle jäänyt vaaleampi öljy sekoitettiin 4ml DCM:ää ja saatu liuos pipetoitiin kiteytyksiä varten.

Tuotteelle ei mitattu <sup>1</sup>H NMR spektriä, koska tuote jäi öljyksi

### 11.1.34 Yhdisteen 34 synteesi

Yhdisteen **34** synteisiä varten punnittiin 219,0 mg 4-jodoaniliinia ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M ICl<sub>3</sub> standardiliuosta. Liuos muuttui violetista



tumman ruskeaksi ja sen annettiin sekoittua 1h, jonka jälkeen metanoli poistettiin vakuumilla. Saatiin ruskea sakka 213,3 mg saannolla (56 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

### 11.1.35 Yhdisteen 35 synteesi

Yhdisteen **35** synteisiä varten punnittiin 248,0 mg 4-jodobentsoehappoa ja se lisättiin 5 ml metanolia, johon se ei kuitenkaan liuennut. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M ICl standardiliuosta, jolloin väritön liuos muuttui keltaoranssiksi ja sakka keltaiseksi. Seoksen annettiin sekoittua 2h, jonka jälkeen liuotin dekantoitiin haihtumaan dekkaan, johon alkoi heti muodostua kiteitä. Sakan saannoksi tuli 75,2 mg (18 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 18):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 7.79-7.82 [2H, d], 7.86-7.88 [2H, d].

### 11.1.36 Yhdisteen 36 synteesi

Yhdisteen **36** synteisiä varten punnittiin 205,0 mg 4-jodoaniliinia ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M ICl standardiliuosta, jonka jälkeen muodostui vaalean harmaa liuos ja vaalea sakkaa. Seoksen annettiin sekoittua 1 h, jonka jälkeen liuotin poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi vaaleankeltainen sakka 235,0 mg saannolla (64 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 18):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 7.94-7.97 [2H, d], 8.31-8.33 [2H, d].

### 11.1.37 Yhdisteen 37 synteesi

Yhdisteen **37** synteisiä varten punnittiin 94,2 mg 4-aminopyridiiniä ja 126,9 mg alkuainejodia. Yhdisteet liuotettiin 5 ml THF ja niiden annettiin sekoittua 2 h, jonka jälkeen liuoksesta otettiin näytteet kiteytyssarjoihin. Liuotin poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi musta sakka 125,6 mg saannolla (57 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 19):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 3.79-3.82 [2H, m], 5.40-5.41 [2H, m], 6.63-6.65 [2H, d], 8.01-8.03 [2H, d].

### 11.1.38 Yhdisteen 38 synteesi

Yhdisteen **38** synteisiä varten punnittiin 95,5 mg 4-aminopyridiiniä ja 202,6 mg I-Br. Yhdisteet liuotettiin 5 ml THF. Saatiin vaalean oranssi liuos, jonka annettiin sekoittua 2 h. Sekoituksen jälkeen otettiin näytteet kiteytyksiä varten. THF poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi oranssi öljy. Öljy pestiin eetterillä, jolloin sakkautui oranssi sakka saannolla 155,3 mg (52 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 19):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 3.25-3.28 [2H, m], n. 5.83 [2H, m], 6.59-6.64 [2H, m], n. 8.03 [2H, d].

### 11.1.39 Yhdisteen 39 synteesi

Yhdisteen **39** synteisiä varten punnittiin 94,7 mg 4-aminopyridiiniä ja 255,0 mg alkuainejodia. Yhdisteet liuotettiin 5 ml THF ja niiden annettiin sekoittua 1 h, jonka jälkeen liuoksesta otettiin näytteet kiteytyssarjoihin. Liuotin poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi musta sakka 227,0 mg saannolla (65 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 20):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): n. 3.28 [4H, m], n. 4.28 [1H, t], n. 5.70 [3H, m], n. 5.83 [2H, d] n. 6.56-6.59 [1H, d], 6.63-6.65 [4H, d], 7.98-8.01 [4H, d], 8.04-8.06 [1H, d].

### 11.1.40 Yhdisteen 40 synteesi

Yhdisteen **40** synteisiä varten punnittiin 111,8 mg 4-merkaptopyridiiniä ja 255,1 mg alkuainejodia, jotka liuotettiin 5 ml metanolia. Saatiin tumma liuos ja sakka, joita sekoitettiin 1 h. Sekoituksen jälkeen liuos pipetoitiin dekkaan ja siitä otettiin näytteet kiteytyssarjoihin. Liuos jätettiin dekkaan haihtumaan. Punainen sakka kuivattiin vakuumissa ja sen saannoksi tuli 102,3 mg (28 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 21):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 7.94-7.97 [2H, d], n. 8.52 [2H, m].

#### 11.1.41 Yhdisteen 41 synteesi

Yhdisteen **41** synteisiä varten punnittiin 110,4 mg 4-merkaptopyridiiniä ja 127,0 mg alkuainejodia, jotka liuotettiin 6 ml metanolia. Saatiin oranssi liuos ja vaalea sakka, joita sekoitettiin 1 h. Sekoituksen jälkeen liuos pipetoitiin dekkaan ja siitä otettiin näytteet kiteytyssarjoihin. Liuos jätettiin dekankterilasiin haihtumaan. Vaalean ruskea sakka kuivattiin vakuuissa ja sen saannoksi tuli 51,9 mg (22 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 21):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 7.65-7.67 [1H, d], 7.95-7.97 [3H, d], n. 8.50 [3H, m], 8.58 -8.60 [1H, d].

#### 11.1.42 Yhdisteen 42 synteesi

Yhdisteen **42** synteisiä varten punnittiin 124,0 mg isonikotiinihappoa ja 253,0 mg alkuainejodia. Yhdisteet liuotettiin 5 ml metanolia, mutta osa isonikotiinihaposta ei liuennut. Saatiin tumman ruskea liuos, jonka annettiin sekoittua 3 h. Liuotin dekantoitiin pois ja jäljelle jäi valkea sakka 64,9 mg saannolla. Liuotin osa kuivattiin myös vakuuissa ja saatiin musta sakka 123,0 saannolla. Sakkojen yhteismassa oli 187,9 mg (50 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 21):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): n. 7.94 [2H, d], n. 8.76 [2H, d].

#### 11.1.43 Yhdisteen 43 synteesi

Yhdisteen **43** synteisiä varten punnittiin 95,8 mg 4-hydroksipyridiiniä ja 253,4 mg alkuainejodia ja ne liuotettiin 5 ml metanolia. Saatiin musta liuos, johon alkoi muodostua vähän vaaleaa sakkaa. Liuosta sekoitettiin 3 h, jonka jälkeen metanoli poistettiin vakuuilla ja jäljelle jäi tumman vihreä sakka saannolla 202,7 mg (58 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 22):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 3.28 [s], 6.22-6.25 [d], 6.74-6.76 [2H, d], n. 7.57 [d], 7.92-7.95 [2H, d], n. 8.10 [s].

#### 11.1.44 Yhdisteen 44 synteesi

Yhdisteen **44** synteesiä varten punnittiin 220,0 mg 4-jodofenolia ja 254,0 mg alkuainejodia, yhdisteet liuotettiin 5 ml metanolia ja saatiin mustakeltainen liuos, joka sekoittui 1,5 h. Metanoli poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi öljymäistä sakkaa. Yhdiste pestiin eetterillä ja pentaanilla ja saatiin musta/ruskea sakka saannolla 192,1 mg (40 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 22):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 6.63-6.66 [2H, d], n. 7.11 [1H, m], n. 7.57 [d], 7.49-7.52 [2H, d].

#### 11.1.45 Yhdisteen 45 synteesi

Yhdisteen **45** synteesiä varten punnittiin 220,1 mg 4-jodoaniliinia ja 256,8 mg alkuainejodia. Yhdisteet liuotettiin 5 ml metanolia ja saatiin musta liuos, jota sekoitettiin 1 h. Sekoituksen jälkeen pipetoitiin näytteet kiteytyksiä varten. Metanoli poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi musta öljy, jota pestiin eetterillä ja pentaanilla. Öljy ei kuitenkaan sakkautunut, vaan se liuotettiin ensin 2 ml THF:ää, josta pipetoitiin 1 ml kiteytyksiin. Loput kuivattiin vakuumilla ja öljy liuotettiin vielä 4 ml asetonitriliä ja se käytettiin kokonaan kiteytyksiin.

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä, koska se oli öljynä.

#### 11.1.46 Yhdisteen 46 synteesi

Yhdisteen **46** synteesiä varten punnittiin 248,9mg 4-jodobentsoehappoa ja 255,5 mg alkuainejodia. Yhdisteet liuotettiin 5 ml metanolia, jolloin saatiin tumma liuos oranssilla sakalla. Yhdisteiden annettiin sekoittua 1 h, jonka jälkeen liuotin pipetoitiin pois ja saatiin valkea/harmaa sakka saannolla 129,0 mg (26 % teoreettisesta saannosta). Liuotin kuivattiin vakuumissa ja jäljelle jäi lähinnä alkuainejodia.

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 23):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 3.45 [s], 7.72-7.74 [2H, d], 7.87-7.90 [2H, d].

### 11.1.47 Yhdisteen 47 synteesi

Yhdisteen **47** synteisiä varten punnittiin 205,8 mg 4-jodopyridiiniä ja 254,5 mg alkuainejodia. Yhdisteet liuotettiin 5 ml metanolia ja saatiin musta liuos. Liuoksen annettiin sekoittua 1h, jonka aikana sakkasi ruskea sakka. Liuotin dekantoitiin erilliseen dekkaan haihtumaan ja saatiin ruskea sakka 220,8 mg saannolla (48 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 23):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 3.28 [s], 5.45 [s], 7.77-7.79 [2H, d], 8.24-8.26 [2H, d].

### 11.1.48 Yhdisteen 48 synteesi

Yhdisteen **48** synteisiä varten punnittiin 104,9 mg 4-syanopyridiiniä ja 254,0 mg alkuainejodia. Yhdisteet liuotettiin 5 ml metanolia ja saatiin musta liuos. Liuoksen annettiin sekoittua 1 h, jonka jälkeen liuotin poistettiin vakuamalla. Saatiin oranssi sakka saannolla 193,2 mg (54 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 24):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 5.45 [s], 7.64-7.66 [2H, d], 8.78-8.80 [2H, d].

### 11.1.49 Yhdisteen 49 synteesi

Yhdisteen **49** synteisiä varten punnittiin 111,8 mg 4-merkaptopyridiiniä ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M IBr standardiliuosta ja saatiin oranssi liuos, johon muodostui oranssia sakkaa. Sakan annettiin sekoittua 30 min, jonka jälkeen liuotin dekantoitiin erilliseen dekkaan haihtumaan. Saatiin oranssi sakka 293,2 mg saannolla (92 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 24):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 5.45 [s], 7.91-7.93 [2H, d], 8.51-8.54 [2H, d].

### 11.1.50 Yhdisteen 50 synteesi

Yhdisteen **50** synteesiä varten punnittiin 124,3 mg isonikotiinihappoa ja se yritettiin liuottaa 5 ml metanolia. Yhdiste ei liennut kokonaan. Lisättiin kuitenkin vielä 1 ml 1 M IBr standardia ja tällöin liuos muuttui oranssiksi ja sakka keltaiseksi. Annettiin sekoitusta 1h, jonka jälkeen liuotin dekantoitiin pois ja jäljelle jäi keltainen sakka 94,5 mg saannolla. Dekantoitu liuotin kuivattiin vakuumilla ja saatiin ruskea/keltainen sakka saannolla 78,6 mg (29 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 25):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 5.45 [s], 8.08-8.10 [2H, d], 8.82-8.84 [2H, d].

### 11.1.51 Yhdisteen 51 synteesi

Yhdisteen **51** synteesiä varten punnittiin 95,6 mg 4-hydroksipyridiiniä ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Lisättiin 1 ml 1 M IBr standardiliuosta ja saatiin oranssiliuos, johon alkoi muodostua keltaista sakkaa. Liuotin dekantoitiin pois ja sakka kuivattiin vakuumissa. Sakka oli kuitenkin öljyyntyvää ja sen saannoksi tuli vain 38,7 mg (13 % teoreettisesta saannosta). Liuotin kuivattiin vakuumissa ja saatiin tumma öljy. Öljy pestiin eetterillä ja pentaanilla, mutta se ei sakannut. Öljystä tehtiin kiteytykset.

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 25):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 3.65 [t], 5.45 [s], 6.33 [m], 7.02-7.04 [2H, d], 7.26 [d], 7.63 [m], 8.14-8.16 [2H, d].

### 11.1.52 Yhdisteen 52 synteesi

Yhdisteen **52** synteesiä varten punnittiin 220,1 mg 4-jodoaniliinia ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Lisättiin vielä 1 ml 1 M IBr standardiliuosta ja liuos muuttui mustan keltaiseksi. Sekoitettiin 1h ja poistettiin liuotin vakuumilla. Saatiin öljymäinen tuote, joka sakkasi kun sitä pestiin 2 x 1 ml pentaanilla. Saanto: 252,8 mg (59 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä sen huonon liukoisuuden vuoksi.

### 11.1.53 Yhdisteen 53 synteesi

Yhdisteen **53** synteesiä varten punnittiin 220,1 mg 4-jodofenolia ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Saatiin vaalean punainen liuos, joka muuttui tumman keltaiseksi, kun lisättiin 1 ml 1 M IBr standardiliuosta. Liuoksen annettiin sekoittua 1 h, jonka jälkeen liuotin poistettiin vakuamalla. Saatiin tumma öljy, joka pestiin pentaanilla ja eetterillä, mutta pesut eivät auttaneet yhdistettä sakkautumaan. Yhdistettä yritettiin myös pakastaa pentaanin kanssa ilman tulosta. Lopulta tehtiin kiteytyssarjat suoraan öljystä.

Tuotteelle ei mitattu  $^1\text{H}$  NMR spektriä, koska se jäi öljyksi.

### 11.1.54 Yhdisteen 54 synteesi

Yhdisteen **54** synteesiä varten punnittiin 247,0 mg 4-jodobentsoehappoa ja se yritettiin liuottaa 5 ml metanolia, johon se ei liuennut. Mukaan lisättiin 1 ml 1 M IBr standardiliuosta, joka värjäsi sakan ja liuoksen keltaoranssiksi. Seoksen annettiin sekoittua 1h, jonka jälkeen liuotin dekantoitiin pois ja saatiin keltainen sakka 96,0 mg saannolla. Sakka vaaleni kuivuessaan. Liuos kuivattiin vielä vakuudessa ja saatiin vaalean oranssi sakka 57,8 mg saannolla. Sakkojen yhteismassa oli 153.9 mg (34 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 26):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 3.65 [t], 5.45 [s], 6.97 [m], 7.09 -7.12 [m], 7.72-7.74 [2H, d], 7.87-7.90 [2H, d], n. 9.51 [1H, m].

### 11.1.55 Yhdisteen 55 synteesi

Yhdisteen **55** synteesiä varten punnittiin 205,4 mg 4-jodopyridiiniä ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Saatiin ruskehtava liuos, joka muuttui keltaiseksi kun lisättiin 1 ml 1 M IBr standardia. Liuoksen annettiin sekoittua 1 h, jonka jälkeen liuotin poistettiin vakuamalla ja jäljelle jäi keltainen sakka saannolla 335,5 mg (81 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 26):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 300 MHz, PPM): 3.65 [t], 5.45 [s], 7.20 [1H, m], 7.93 -7.95 [2H, d], 8.28-8.29 [2H, d].

### 11.1.56 Yhdisteen 56 synteesi

Yhdisteen **56** synteesiä varten punnittiin 95,5 mg 4-hydroksipyridiiniä ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M Br<sub>2</sub> standardiliuosta ja saatiin keltainen liuos, joka alkoi sakkaantumaan. Sekoitettiin liuosta 1h ja liuotin poistettiin vakuumilla, jolloin yhdiste öljyyntyi. Öljy pestiin 2 ml dietyylieetterillä ja pentaanilla, mutta yhdiste oli silti öljymäinen. Yhdisteen kiteytykset tehtiin suoraan spaatteloimalla öljymäistä sakkaa.

Tuotteelle ei mitattu <sup>1</sup>H NMR spektriä, koska se jäi öljyksi.

### 11.1.57 Yhdisteen 57 synteesi

Yhdisteen **57** synteesiä varten punnittiin 220,9 mg 4-jodofenolia ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M Br<sub>2</sub> standardia ja väritön liuos muuttui keltaiseksi. Liuosta sekoitettiin 1 h, jonka jälkeen metanoli poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi keltainen öljy. Öljy pestiin 2 ml dietyylieetterillä ja 2 ml pentaanilla, mutta pesujen jälkeen yhdiste oli edelleen öljy. Öljy liuotettiin MeCN ja THF ja niistä tehtiin kiteytyssarjat.

Tuotteelle ei mitattu <sup>1</sup>H NMR spektriä, koska se jäi öljyksi.

### 11.1.58 Yhdisteen 58 synteesi

Yhdisteen **58** synteesiä varten punnittiin 220,0 mg 4-jodoaniliinia ja se sekoitettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin vielä 1 ml 1 M Br<sub>2</sub> standardia, jolloin liuos muuttui keltaisen vihreäksi ja alkoi muodostua harmaata sakkaa. Liuosta sekoitettiin 2 h, jonka jälkeen liuotin poistettiin vakuumilla ja jäljelle jäi vihreänharmaa sakka 329,8 mg saannolla (87 % teoreettisesta saannosta). NMR -spektristä kuitenkin nähtiin, että oli tapahtunut bromaus joten lopputuotetta ei prosessoitu pidemmälle.

Tuotteelle mitattiin <sup>1</sup>H NMR spektri (liite 27) ja siinä oli n. 30 piikkiä välillä 0-8.23 ppm.



### 11.1.59 Yhdisteen 59 synteesi

Yhdisteen **59** synteisiä varten punnittiin 248,5 mg 4-jodobentsoehappoa ja se yritettiin liuottaa 5 ml metanolia, johon se ei liuennut. Mukaan lisättiin 1 ml 1 m Br<sub>2</sub> standardiliuosta, joka värjäsi sakan ja liuoksen keltaoranssiksi. Seoksen annettiin sekoittua 1h, jonka jälkeen liuotin dekantoiitiin pois erilliseen dekkaan kuivumaan ja saatiin keltainen sakka 122,2 mg saannolla (30 % teoreettisesta saannosta). Sakka vaaleni kuivuessaan.

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 27): <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 30°C, 300 MHz, PPM): 2.52-2.53 [m], 7.71 -7.74 [2H, d], 7.86-7.89 [2H, d].

### 11.1.60 Yhdisteen 60 synteesi

Yhdisteen **60** synteisiä varten punnittiin 205,2 mg 4-jodopyridiiniä ja se liuotettiin 5 ml metanolia. Mukaan lisättiin 1 ml 1 M Br<sub>2</sub> standardia ja saatiin keltaoranssiluos keltaisella sakalla. Liuoksen annettiin sekoittua 1 h, jonka jälkeen liuotin dekantoiitiin dekkaan haihtumaan ja jäljelle jäi keltaoranssi sakka saannolla 131,0 mg (36 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteelle havaitut signaalit (liite 28): <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 30°C, 300 MHz, PPM): 7.71 -7.74 [2H, d], 7.87-7.90 [2H, d]. n. 9.51 [1H, m]

## Kirjallisuusluettelo

1. E. Garmire, Nonlinear optics in daily life, *Optics express*. **2013**, 21(25), 30532-30544.
2. S. Sun ja L.R. Dalton, *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices*, CRC Press, 2008.
3. M.M. Fejer, G. Magel, D.H. Jundt ja R.L. Byer, Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances, *IEEE J. Quant. Electron.* **1992**, 28(11), 2631-2654.
4. S. Kurtz ja T. Perry, A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39(8), 3798-3813.
5. R. Belt, G. Gashurov ja Y. Liu, KTP as a harmonic generator for Nd: YAG lasers, *Laser Focus*. **1985**, 21(10), 110-124.
6. E. Cariati, M. Pizzotti, D. Roberto, F. Tessore ja R. Ugo, Coordination and organometallic compounds and inorganic–organic hybrid crystalline materials for second-order non-linear optics, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1210-1233.
7. S.K. Yesodha, C.K.S. Pillai ja N. Tsutsumi, Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29(1), 45-74.
8. H. Ra, K.M. Ok ja P.S. Halasyamani, Combining Second-Order Jahn– Teller Distorted Cations to Create Highly Efficient SHG Materials: Synthesis, Characterization, and NLO Properties of BaTeM<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M= Mo6 or W6 ), *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(26), 7764-7765.
9. J. Jerphagnon ja S. Kurtz, Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41(4), 1667-1681.
10. T. Manaka ja M. Iwamoto, Optical second-harmonic generation measurement for probing organic device operation, *Light Sci.* **2016**, 5(3), e16040.
11. M. Pauley ja C. Wang, Hyper-Rayleigh scattering measurements of nonlinear optical chromophores at 1907 nm, *Chem. phys. lett.* **1997**, 280(5), 544-550.
12. EU Commission, Report on Critical Raw materials for the EU, *Retrieved April*. **2014**, 30 2015.
13. S.R. Kumar, R. Srineevasan ja R. Ravisankar, Synthesis, growth, and structural, optical, mechanical, electrical properties of a new inorganic nonlinear optical crystal: Sodium manganese tetrachloride (SMTc), *J. Taibah Univ. for Sci.* **2017**, 11(1), 76-84.
14. P. Becker, Borate materials in nonlinear optics, *Adv Mater.* **1998**, 10(13), 979-992.
15. S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, K. Yamagiwa ja K. Niwa, Processing of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders and thin films through metal alkoxide, *J. Non Cryst. Solids.* **1994**, 178 293-301.

16. C. Chen, T. Sasaki, R. Li, Y. Wu, Z. Lin, Y. Mori, Z. Hu, J. Wang, G. Aka ja M. Yoshimura, *Nonlinear optical borate crystals: Principals and applications*, John Wiley & Sons, 2012.
17. J. Liebertz ja S. Stähr, Zur tieftemperaturphase von BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Z. Kristallog.* **1983**, 165(1-4), 91-94.
18. D. Xue ja S. Zhang, Structure and non-linear optical properties of β-Barium Borate, *Acta Cryst.* **1998**, 54(5), 652-656.
19. R. Fröhlich, Crystal structure of the low-temperature form of BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Z. Kristallog.* **1984**, 168(1-4), 109-112.
20. C. Chen, T. Sasaki ja R. Li, *Nonlinear Optical Borate Crystals : Principals and Applications*, John Wiley & Sons, Incorporated, Somerset, 2012.
21. C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li ja S. Lin, New nonlinear-optical crystal: LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, *JOSA B.* **1989**, 6(4), 616-621.
22. S. Radaev, B. Maximov, V. Simonov, B. Andreev ja V. D'yakov, Deformation density in lithium triborate, LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, *Acta Cryst.* **1992**, 48(2), 154-160.
23. F. Pan, G. Shen, R. Wang, X. Wang ja D. Shen, Growth, characterization and nonlinear optical properties of SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> crystals, *J. Cryst. Growth.* **2002**, 241(1-2), 108-114.
24. Y.S. Oseledchik, A. Prosvirnin, A. Pisarevskiy, V. Starshenko, V. Osadchuk, S. Belokry, N. Svitanko, A. Korol, S. Krikunov ja A. Selevich, New nonlinear optical crystals: strontium and lead tetraborates, *Opt. Mater.* **1995**, 4(6), 669-674.
25. A. Perloff ja S. Block, The crystal structure of the strontium and lead tetraborates, SrO. 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO. 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Acta Cryst.* **1966**, 20(2), 274-279.
26. L. Rukang, The interpretation of UV absorption of borate glasses and crystals, *J. Non Cryst. Solids.* **1989**, 111(2-3), 199-204.
27. A. Tressaud ja K.R. Poeppelmeier, *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials: Progress in Fluorine Science Series*, Elsevier, 2016.
28. Z. Lin, X. Jiang, L. Kang, P. Gong, S. Luo ja M. Lee, First-principles materials applications and design of nonlinear optical crystals, *J. Phys. D.* **2014**, 47(25), 253001.
29. C. Chen, G. Wang, X. Wang ja Z. Xu, Deep-UV nonlinear optical crystal KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> - discovery, growth, optical properties and applications, *Applied Physics B.* **2009**, 97(1), 9-25.
30. L. Mei, X. Huang, Y. Wang, Q. Wu, B. Wu ja C. Chen, Crystal structure of KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, *Z. Kristallog.* **1995**, 210 93-95.
31. S. Wang, N. Ye, W. Li ja D. Zhao, Alkaline beryllium borate NaBeB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> and ABe<sub>2</sub>B<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (A= K, Rb) as UV nonlinear optical crystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(25), 8779-8786.

32. Y. Song, M. Luo, F. Liang, C. Lin, N. Ye, G. Yan ja Z. Lin, Experimental and ab initio studies of  $\text{Cd}_5(\text{BO}_3)_3\text{Cl}$ : the first cadmium borate chlorine NLO material with isolated  $\text{BO}_3$  groups, *Dalton Trans.* **2017**, 46(44), 15228-15234.
33. W. Cai ja A. Katrusiak, Structure of the high-pressure phase IV of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), *Dalton Trans.* **2013**, 42(4), 863-866.
34. Z. Lin, Z. Wang, C. Chen ja M. Lee, Mechanism of linear and nonlinear optical effects of KDP and urea crystals, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118(5), 2349-2356.
35. M. Shirsat, S. Hussaini, N. Dhumane ja V. Dongre, Influence of lithium ions on the NLO properties of KDP single crystals, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43(7), 756-761.
36. V. Kannan, R. Bairava Ganesh, R. Sathyalakshmi, N. Rajesh ja P. Ramasamy, Influence of  $\text{La}_3$  ions on growth and NLO properties of KDP single crystals, *Cryst. Res. Technol.* **2006**, 41(7), 678-682.
37. S. Hussaini, N. Dhumane, G. Rabbani, P. Karmuse, V. Dongre ja M. Shirsat, Growth and high frequency dielectric study of pure and thiourea doped KDP crystals, *Cryst. Res. Technol.* **2007**, 42(11), 1110-1116.
38. J. West, XXVI. A quantitative X-ray Analysis of the Structure of Potassium Dihydrogen Phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). *Z. Kristallog.* **1930**, 74(1-6), 306-332.
39. F. Zumsteg, J. Bierlein ja T. Gier,  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$ : a new nonlinear optical material, *J. Appl. Phys.* **1976**, 47(11), 4980-4985.
40. T.Y. Fan, C. Huang, B. Hu, R.C. Eckardt, Y. Fan, R.L. Byer ja R. Feigelson, Second harmonic generation and accurate index of refraction measurements in flux-grown  $\text{KTiOPO}_4$ , *Appl. Opt.* **1987**, 26(12), 2390-2394.
41. H. Vanherzeele, J.D. Bierlein ja F. Zumsteg, Index of refraction measurements and parametric generation in hydrothermally grown  $\text{KTiOPO}_4$ , *Appl. Opt.* **1988**, 27(16), 3314-3316.
42. W. Risk, J. Baumert, G. Bjorklund, F. Schellenberg ja W. Lenth, Generation of blue light by intracavity frequency mixing of the laser and pump radiation of a miniature neodymium: yttrium aluminum garnet laser, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 52(2), 85-87.
43. J.D. Bierlein, A. Ferretti, L.H. Brixner ja W.Y. Hsu, Fabrication and characterization of optical waveguides in  $\text{KTiOPO}_4$ , *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 50(18), 1216-1218.
44. G.D. Stucky, M.L. Phillips ja T.E. Gier, The potassium titanyl phosphate structure field: a model for new nonlinear optical materials, *Chem. mater.* **1989**, 1(5), 492-509.
45. I. Tordjman, R. Masse ja J. Guitel, Structure cristalline du monophosphate  $\text{KTiPO}_5$ , *Z. Kristallog.* **1974**, 139(1-6), 103-115.
46. M. Schmidt, B. Ewald, Y. Prots, R. Cardoso-Gil, M. Armbrüster, I. Loa, L. Zhang, Y. Huang, U. Schwarz ja R. Kniep, Growth and characterization of  $\text{BPO}_4$  single crystals, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, 630(5), 655-662.

47. Z. Li, Z. Lin, Y. Wu, P. Fu, Z. Wang ja C. Chen, Crystal growth, optical properties measurement, and theoretical calculation of  $\text{BPO}_4$ , *Chem. mater.* **2004**, 16(15), 2906-2908.
48. P. Yu, L. Wu, L. Zhou ja L. Chen, Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals:  $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{X}$  (X= Cl, Br), *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 136(1), 480-487.
49. C. Hu ja J. Mao, Recent advances on second-order NLO materials based on metal iodates, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 288 1-17.
50. V. Dmitriev, G. Gurzadyan ja D. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, (1999), *Springer Series in Optical Sciences, Springer, Berlin, ISBN 3540653945*.
51. X. Xu, B. Yang, C. Huang ja J. Mao, Explorations of new second-order nonlinear optical materials in the ternary rubidium iodate system: Noncentrosymmetric  $\beta\text{-RbIO}_3(\text{HIO}_3)_2$  and centrosymmetric  $\text{Rb}_3(\text{IO}_3)_3(\text{I}_2\text{O}_5)(\text{HIO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$ , *Inorg. Chem.* **2014**, 53(3), 1756-1763.
52. D. Phanon, B. Bentría, D. Benbental, A. Mosset ja I. Gautier-Luneau, New potential materials for infrared nonlinear optics. Preparation, characterisation and optical transparency of monometallic and bimetallic iodates, *Solid state sci.* **2006**, 8(12), 1466-1472.
53. D.W. Lee, S.B. Kim ja K.M. Ok,  $\text{ZnIO}_3(\text{OH})$ : a new layered noncentrosymmetric polar iodate–hydrothermal synthesis, crystal structure, and second-harmonic generating (SHG) properties, *Dalton Trans.* **2012**, 41(27), 8348-8353.
54. X. Xu, C. Hu, B. Li, B. Yang ja J. Mao,  $\alpha\text{-AgI}_3\text{O}_8$  and  $\beta\text{-AgI}_3\text{O}_8$  with large SHG responses: polymerization of  $\text{IO}_3$  groups into the  $\text{I}_3\text{O}_8$  polyiodate anion, *Chem. Mater.* **2014**, 26(10), 3219-3230.
55. D. Phanon ja I. Gautier-Luneau, Promising material for infrared nonlinear optics:  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  salt containing an octaoxotriiodate (V) anion formed from condensation of  $[\text{IO}_3]^-$  ions, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46(44), 8488-8491.
56. S.D. Nguyen, J. Yeon, S. Kim ja P.S. Halasyamani,  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ : a new polar iodate that exhibits an aurivillius-type  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_2$  layer and a large SHG response, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(32), 12422-12425.
57. Z. Cao, Y. Yue, J. Yao, Z. Lin, R. He ja Z. Hu,  $\text{Bi}_2(\text{IO}_4)(\text{IO}_3)_3$ : A New Potential Infrared Nonlinear Optical Material Containing  $[\text{IO}_4]_3^-$  Anion, *Inorg. Chem.* **2011**, 50(24), 12818-12822.
58. L. Bindi, M. Welch, P. Bonazzi, G. Pratesi ja S. Menchetti, The crystal structure of seeligerite,  $\text{Pb}_3\text{IO}_4\text{Cl}_3$ , a rare Pb-I-oxychloride from the San Rafael mine, *Mineral. Mag.* **2008**, 72(3), 771-783.
59. T. Hu, L. Qin, F. Kong, Y. Zhou ja J. Mao,  $\text{Ln}_3\text{Pb}_3(\text{IO}_3)_{13}(\mu^3\text{-O})(\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd})$ : New Types of Second-Order Nonlinear Optical Materials Containing Two Types of Lone Pair Cations, *Inorg. Chem.* **2009**, 48(5), 2193-2199.

60. C. Sun, C. Hu ja J. Mao, PbPt (IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O): a new polar material with two types of stereoactive lone-pairs and a very large SHG response, *Chem. Comm.* **2012**, 48(35), 4220-4222.
61. Y. Suffren ja I. Gautier-Luneau, Titanyl Iodate—A Promising Material for Infrared Nonlinear Optics Showing Structural Similarities with KTP, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012(27), 4264-4267.
62. B. Yang, C. Hu, X. Xu, C. Sun, J. Zhang ja J. Mao, NaVO<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O): a unique layered material produces a very strong SHG response, *Chem. Mater.* **2010**, 22(4), 1545-1550.
63. R.E. Sykora, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, D.M. Wells ja T.E. Albrecht-Schmitt, New one-dimensional vanadyl iodates: hydrothermal preparation, structures, and NLO properties of A [VO<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](A= K, Rb) and A [(VO)<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>](A= NH<sub>4</sub>, Rb, Cs), *Chem. mater.* **2002**, 14(6), 2741-2749.
64. C. Sun, C. Hu, X. Xu, B. Yang ja J. Mao, Explorations of new second-order nonlinear optical materials in the potassium vanadyl iodate system, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(14), 5561-5572.
65. C. Huang, C. Hu, X. Xu, B. Yang ja J. Mao, Tl(VO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: a new polar material with a strong SHG response, *Dalton Trans.* **2013**, 42(19), 7051-7058.
66. C. Sun, C. Hu, X. Xu, J. Ling, T. Hu, F. Kong, X. Long ja J. Mao, BaNbO(IO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>: a new polar material with a very large SHG response, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(27), 9486-9487.
67. X. Chen, L. Zhang, X. Chang, H. Xue, H. Zang, W. Xiao, X. Song ja H. Yan, LiMoO<sub>3</sub>(IO<sub>3</sub>): A new molybdenyl iodate based on WO<sub>3</sub>-type sheets with large SHG response, *J. Alloys Compounds.* **2007**, 428(1-2), 54-58.
68. C. Sun, C. Hu, X. Xu ja J. Mao, Polar or Non-Polar? Syntheses, crystal structures, and optical properties of three new palladium (II) iodates, *Inorg. Chem.* **2010**, 49(20), 9581-9589.
69. C. Huang, C. Hu, X. Xu, B. Yang ja J. Mao, Explorations of a Series of Second Order Nonlinear Optical Materials Based on Monovalent Metal Gold (III) Iodates, *Inorg. Chem.* **2013**, 52(19), 11551-11562.
70. J. Gao, S. Li, J. Li ja L.D. Sanjeewa, Hydrothermal preparation, structure and characterizations of noncentrosymmetric LiZnO(IO<sub>3</sub>), *Solid State Sci.* **2013**, 25 130-133.
71. P. Li, C. Hu, X. Xu, R. Wang, C. Sun ja J. Mao, Explorations of new second-order nonlinear optical materials in the KI-III-IV-O systems, *Inorg. Chem.* **2010**, 49(10), 4599-4605.
72. X. Liu, G. Li, Y. Hu, M. Yang, X. Kong, Z. Shi ja S. Feng, Hydrothermal synthesis and crystal structure of polar and nonpolar compounds in indium iodate family, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8(7), 2453-2457.

73. H.S. Nalwa ja S. Miyata, *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*, CRC press, 1996.
74. C. Dewey Jr, W. Cook Jr, R. Hodgson ja J. Wynne, Frequency doubling in  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  to 217.3 nm, *Appl. Phys. Lett.* **1975**, 26(12), 714-716.
75. Y. Namba, M. Katagiri ja M. Nakatsuka, Single point diamond turning of KDP inorganic nonlinear optical crystals for laser fusion, *J. Jpn. Soc. Precis. Eng.* **1998**, 64 1487-1491.
76. Z. Otwinowski ja W. Minor, [20] Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode, *Methods enzymol.* **1997**, 276, 307-326.
77. Agilent, CrysAlis PRO, Yarnton, Oxfordshire, England, **2014**.
78. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A. Howard ja H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42(2), 339-341.
79. G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Cryst.* **2008**, 64(1), 112-122.
80. I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson ja R. Taylor, New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures, *Acta Cryst.* **2002**, 58(3), 389-397.
81. C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler ja J.v.d. Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography.* **2006**, 39(3), 453-457.
82. C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J.v. Streek ja P.A. Wood, Mercury CSD 2.0–new features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41(2), 466-470.
83. S. Haussühl ja J. Schreuer, Crystal structure, thermal expansion and elastic properties, *Zeitschrift für Kristallographie.* **1996**, 211 903-907.
84. J.A. Cowan, J.A. Howard, M.A. Leech ja I.D. Williams, Bis (4-aminopyridinium) 2, 5-dioxidobenzoquinone dihydrate, *Acta Cryst.* **2001**, 57(7), o563-o565.
85. T. Okitsu, S. Yumitate, K. Sato, Y. In ja A. Wada, Substituent effect of bis (pyridines) iodonium complexes as iodinating reagents: control of the iodocyclization/oxidation process, *Chem.- Eur. J.* **2013**, 19(16), 4992-4996.
86. T. Okitsu, S. Yumitate, K. Sato, Y. In ja A. Wada, Substituent effect of bis (pyridines) iodonium complexes as iodinating reagents: control of the iodocyclization/oxidation process, *Chem.- Eur. J.* **2013**, 19(16), 4992-4996.
87. T. Seethalakshmi, P. Venkatesan, R.J. Butcher, M. Nallu ja P. Kaliannan, 1-Allyl-4-aminopyridinium bromide, *Acta Cryst.* **2006**, 62(10), o4730-o4731.

88. G.J. Reiss ja P.B. Leske, The twinned crystal structure of bis ((4-aminopyridin-1-ium) iodide triiodide,  $C_{20}H_{28}I_8N_8$ , *Z.Kristallog.* **2014**, 229(4), 452-454.
89. X. Lin, M. Chen, H. Liu, J. Xu, P. Li, S. Jin ja G. Xie, Synthesis and Crystal Structure of di-p-Methylpyridinium-p-methylpyridinidinium Hexatungstate, *Chem. Res. Chin. Univ.* **1999**, 15(3), 205-210.
90. E. Vaganova, E. Wachtel, H. Rozenberg, V. Khodorkovsky, G. Leitus, L. Shimon, S. Reich ja S. Yitzchaik, Photolysis of 4, 4'-Dithiodipyridine Produces cyclo-Octasulfur Molecules: A Basis for Au/S<sub>8</sub> Microcrystalline Systems, *Chem. mater.* **2004**, 16(21), 3976-3979.
91. S. Irrera ja G. Portalone, First X-ray diffraction and quantum chemical study of proton-acceptor and proton-donor forms of 5-carboxylcytosine, the last-discovered nucleobase, *J. Mol. Struct.* **2013**, 1050 140-150.
92. R.H. Jones, K.S. Knight, W.G. Marshall, J. Clews, R.J. Darton, D. Pyatt, S.J. Coles ja P.N. Horton, Colossal thermal expansion and negative thermal expansion in simple halogen bonded complexes, *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, 16(2), 237-243.
93. P.H. Svensson ja L. Kloo, Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems, *Chem. Rev.* **2003**, 103(5), 1649-1684.
94. H. Yuge, Y. Noda ja T. Iwamoto, Variations in Catenation Behavior in Aromatic Guest Clathrates Containing Rigid Host Entities *p*-Xylylenediamine (*p*-xda) and Tetracyanonickelate (II) Linking Octahedral Cadmium (II) in [Cd(*p*-xda)<sub>n</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>] Host (n= 1, 1.5, or 2) and the Related Complex [Cd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(*p*-xda)Ni(CN)<sub>4</sub>], *Inorg. Chem.* **1996**, 35(7), 1842-1848.
95. C. Brock, Intermolecular interactions in the structure of methyl 4-iodobenzoate, *Acta Cryst.* **1987**, 43(9), 1784-1786.



## Liitteet

- LIITE 1 Kristallografinen data yhdisteelle **2** ja **11**.
- LIITE 2 Kristallografinen data yhdisteille **17**, **19**, **20** ja **22**.
- LIITE 3 Kristallografinen data yhdisteille **21**, **37** ja **38**.
- LIITE 4 Kristallografinen data yhdisteille **23**, **24**, **25** ja **29**.
- LIITE 5 Kristallografinen data yhdisteelle **40**, **41**, **48** ja **49**.
- LIITE 6 Kristallografinen data yhdisteille **33**, **36**, **59** ja **60**.
- LIITE 7 Kristallografinen data yhdisteille **26**, **27**, **31** ja **50**.
- LIITE 8 Yhdisteiden **2** ja **3** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 9 Yhdisteiden **4** ja **5** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 10 Yhdisteiden **11** ja **17** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 11 Yhdisteiden **19** ja **20** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 12 Yhdisteiden **21** ja **22** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 13 Yhdisteiden **23** ja **24** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 14 Yhdisteiden **25** ja **26** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 15 Yhdisteiden **27** ja **28** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 16 Yhdisteiden **29** ja **31** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 17 Yhdisteiden **32** ja **34** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 18 Yhdisteiden **35** ja **36** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 19 Yhdisteiden **37** ja **38** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 20 Yhdisteiden **39** ja **40** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 21 Yhdisteiden **41** ja **42** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 22 Yhdisteiden **43** ja **44** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 23 Yhdisteiden **46** ja **47** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 24 Yhdisteiden **48** ja **49** <sup>1</sup>H NMR -spektrit
- LIITE 25 Yhdisteiden **50** ja **51** <sup>1</sup>H NMR -spektrit

- LIITE 26 Yhdisteiden **54** ja **55**  $^1\text{H}$  NMR -spektrit
- LIITE 27 Yhdisteiden **58** ja **59**  $^1\text{H}$  NMR -spektrit
- LIITE 28 Yhdisteen **60**  $^1\text{H}$  NMR -spektri

Kristallografinen data yhdisteelle **2** ja **11**.

Yhdiste	<b>2</b>	<b>11</b>
Empiirinen kaava	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> OCl
Moolimassa	273.90	148.59
Kidejärjestelmä	monokliininen	trikliininen
Avaruusryhmä	P 2/n	P -1
<i>a</i> , Å	13.85851(15)	7.3001(4)
<i>b</i> , Å	6.69241(7)	9.4544(5)
<i>c</i> , Å	18.9533(2)	22.5898(13)
<i>a</i> , deg	90	88.701(5)
<i>b</i> , deg	91.1663(9)	87.401(4)
<i>γ</i> , deg	90	67.504(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1757.50(3)	1438.97(14)
<i>Z</i>	8	8
<i>T</i> °C	-150	-150
$\rho_{calc}$ , g/cm <sup>3</sup>	2.070	1.372
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	5.1977	10.3953
Kiteen koko, mm <sup>3</sup>	0.097 x 0.05 x 0.023	0.301 x 0.142 x 0.094
F(000)	1040	624
$\theta$ alue, °	3.86 - 76.57	3.89 - 75.97
Kerätyt heijastukset	26335	5041
Riippumattomat heijastukset	3715	4078
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0389	0.0230
Heijastuksia, joille $I > 2\sigma(I)$	3468	3609
R1 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0302	0.0544
wR2(koko data)	0.0847	0.1540
GOOF	1.080	1.056
Laskennallisten Ja kokeellisten heijastuksien suhde	0.997	0.716
Röntgensäteily	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )

## Kristallografinen data yhdisteille 17, 19, 20 ja 22.

Yhdiste	17	19	20	22
Empiirinen kaava	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> ICI	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>4</sub> I <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> CIN <sub>4</sub> I <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
Moolimassa	350.59	711.84	606.40	607.05
Kidejärjestelmä	tetragonaalinen	monokliininen	monokliininen	monokliininen
Avaruusryhmä	I 4 <sub>1</sub> /a	I 2/c	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> , Å	21.8040(4)	25.3066(7)	10.9751(2)	9.6491(3)
<i>b</i> , Å	21.8040(4)	4.36527(9)	14.2307(2)	15.3835(4)
<i>c</i> , Å	29.3486(7)	30.1608(7)	10.8629(2)	15.0693(4)
<i>a</i> , deg	90	90	90	90
<i>b</i> , deg	90	93.785(2)	99.9093(19)	104.918(3)
<i>γ</i> , deg	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	13952.8(6)	3324.60(14)	1671.30(6)	2161.46(10)
<i>Z</i>	40	8	4	4
<i>T</i> °C	-150	-150	-150	-150
$\rho_{calc}$ , g/cm <sup>3</sup>	1.669	2.844	1.911	1.865
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	10.3953	5.1977	5.1977	5.1977
Kiteen koko, mm <sup>3</sup>	0.244 x 0.158 x 0.09	0.194 x 0.071 x 0.025	0.149x 0.137x 0.069	0.211 x 0.122 x 0.079
F(000)	6800	2560	1112	1160
$\theta$ alue, °	3.440 - 25.026	3.501- 76.297	4.089- 76.696	4.181 - 76.983
Kerätyt heijastukset	14663	284	3713	4339
Riippumattomat heijastukset	6139	3423	3374	4339
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0246	0.0439	0.0395	0.0420
Heijastuksia, joille $I > 2\sigma(I)$	5256	3262	3076	3759
R1 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0282	0.0413	0.0459	0.0475
wR2(koko data)	0.0641	0.1074	0.1221	0.1279
GOOF	1.045	1.074	1.034	1.013
Laskennallisten Ja kokeellisten heijastuksien suhde	0.995	0.997	0.993	0.995
Röntgensäteily	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)

Kristallografinen data yhdisteille **21**, **37** ja **38**.

Yhdiste	<b>21</b>	<b>37</b>	<b>38</b>
Empiirinen kaava	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> IN <sub>4</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
Moolimassa	521.86	316.14	601.86
Kidejärjestelmä	trikliininen	monokliininen	monokliininen
Avaruusryhmä	P -1	P 2 <sub>1</sub> /c	C 2/m
<i>a</i> , Å	6.8282(3)	10.0255(2)	9.3947(4)
<i>b</i> , Å	7.6798(3)	9.2345(2)	31.1004(10)
<i>c</i> , Å	14.0915(7)	13.8150(3)	9.0302(3)
<i>a</i> , deg	97.872(4)	90	90
<i>b</i> , deg	95.892(4)	96.6167(19)	108.373(5)
<i>γ</i> , deg	97.606(4)	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	720.03(6)	1270.49(5)	2503.94(18)
<i>Z</i>	2	4	6
<i>T</i> °C	-150	-150	-150
$\rho_{calc}$ , g/cm <sup>3</sup>	2.407	1.653	2.395
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	5.1977	5.1977	10.3953
Kiteen koko, mm <sup>3</sup>	0.163 x 0.09 x 0.048	0.192 x 0.124 x 0.068	0.151 x 0.069 x 0.022
F(000)	492	616	1656
$\theta$ alue, °	5.882 - 76.838	5.178 - 76.705	5.1360 - 75.3320
Kerätyt heijastukset	3188	4746	4247
Riippumattomat heijastukset	2885	2578	2547
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0190	0.0291	0.0345
Heijastuksia, joille $I > 2\sigma(I)$	2756	2392	2206
R1 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0477	0.0388	0.0548
wR2(koko data)	0.1358	0.1061	0.1589
GOOF	1.053	1.030	1.029
Laskennallisten ja kokeellisten heijastuksien suhde	0.993	0.993	0.991
Röntgensäteily	CuK $\alpha$ ( $\lambda =$ 1.54184)	CuK $\alpha$ ( $\lambda =$ 1.54184)	CuK $\alpha$ ( $\lambda =$ 1.54184)

Kristallografinen data yhdisteille **23**, **24**, **25** ja **29**.

Yhdiste	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>29</b>
Empiirinen kaava	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClI <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> ClI <sub>9</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ClI <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Moolimassa	679.52	1622.19	1019.17	382.14
Kidejärjestelmä	ortorombinen	monokliininen	monokliininen	monokliininen
Avaruusryhmä	Pbcm	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> , Å	4.4188(9)	11.2849(4)	10.21420(14)	33.9433(12)
<i>b</i> , Å	17.974(4)	9.5606(2)	20.1513(3)	5.37562(19)
<i>c</i> , Å	24.499(5)	18.4868(5)	21.7952(3)	14.4059(5)
<i>a</i> , deg	90	90	90	90
<i>b</i> , deg	90	99.746(3)	99.6137(13)	93.975(3)
<i>γ</i> , deg	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1945.9(7)	1965.76(9)	4423.10(11)	2622.27(16)
<i>Z</i>	4	2	8	8
<i>T</i> °C	-103	-150	-150	-150
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> , g/cm <sup>3</sup>	2.320	2.741	3.061	1.936
<i>μ</i> (Cu Kα), mm <sup>-1</sup>	7.9	5.1977	5.1977	5.1977
Kiteen koko, mm <sup>3</sup>	0.16 x 0.08 x 0.02	0.091 x 0.079 x 0.022	0.104 x 0.069 x 0.065	0.296 x 0.069 x 0.036
F(000)	1256	1452	3608	1488
θ alue, °	2.266 - 25.018	4.292 - 76.415	4.114 - 76.243	5.225 - 76.635
Kerätyt heijastukset	9878	6336	14863	4510
Riippumattomat heijastukset	1755	3910	8844	2636
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1315	0.0569	0.0359	0.0299
Heijastuksia, joille <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	1457	3169	7982	2484
R1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.1054	0.0573	0.0535	0.0757
wR2(koko data)	0.2392	0.1618	0.1425	0.1826
GOOF	1.256	1.024	1.037	1.191
Laskennallisten ja kokeellisten heijastuksien suhde	0.996	0.996	0.992	0.990
Röntgensäteily	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)

Kristallografinen data yhdisteelle **40**, **41**, **48** ja **49**.

Yhdiste	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>48</b>	<b>49</b>
Empiirinen kaava	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BrI <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Moolimassa	602.01	569.95	357.91	682.93
Kidejärjestelmä	ortorombinen	monokliininen	trikliininen	monokliininen
Avaruusryhmä	Pbca	P 2 <sub>1</sub> /n	P -1	P 2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> , Å	10.1731(2)	10.967(2)	7.5132(15)	4.8745(10)
<i>b</i> , Å	16.8724(3)	10.299(2)	7.8719(16)	14.727(3)
<i>c</i> , Å	18.1056(4)	13.767(3)	15.473(3)	24.502(5)
<i>a</i> , deg	90	90	86.92(3)	90
<i>b</i> , deg	90	102.14(3)	88.29(3)	94.58(3)
<i>γ</i> , deg	90	90	81.79(3)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3107.72(11)	1520.2(6)	904.2(3)	1753.3(6)
<i>Z</i>	8	4	4	4
<i>T</i> °C	-150	-103	-103	-103
$\rho_{calc}$ , g/cm <sup>3</sup>	2.573	2.490	2.629	2.587
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	5.1977	7.9	7.9	7.9
Kiteen koko, mm <sup>3</sup>	0.157 x 0.064 x 0.055	0.14 x 0.08 x 0.02	0.24 x 0.22 x 0.18	0.4 x 0.1 x 0.06
F(000)	2192	1032	640	1240
$\theta$ alue, °	4.885 - 76.362	2.165 - 25.022	2.618 - 25.019	2.166 - 25.027
Kerätyt heijastukset	6898	11147	6586	10698
Riippumattomat heijastukset	3134	2682	3152	3020
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0505	0.0688	0.0272	0.1678
Heijastuksia, joille ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	2862	2041	2981	2574
R1 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0502	0.0508	0.0244	0.0856
wR2(koko data)	0.1317	0.0918	0.0559	0.2223
GOOF	1.034	1.125	1.134	1.074
Laskennallisten Ja kokeellisten heijastuksien suhde	0.994	0.999	0.988	0.976
Röntgensäteily	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = =0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)

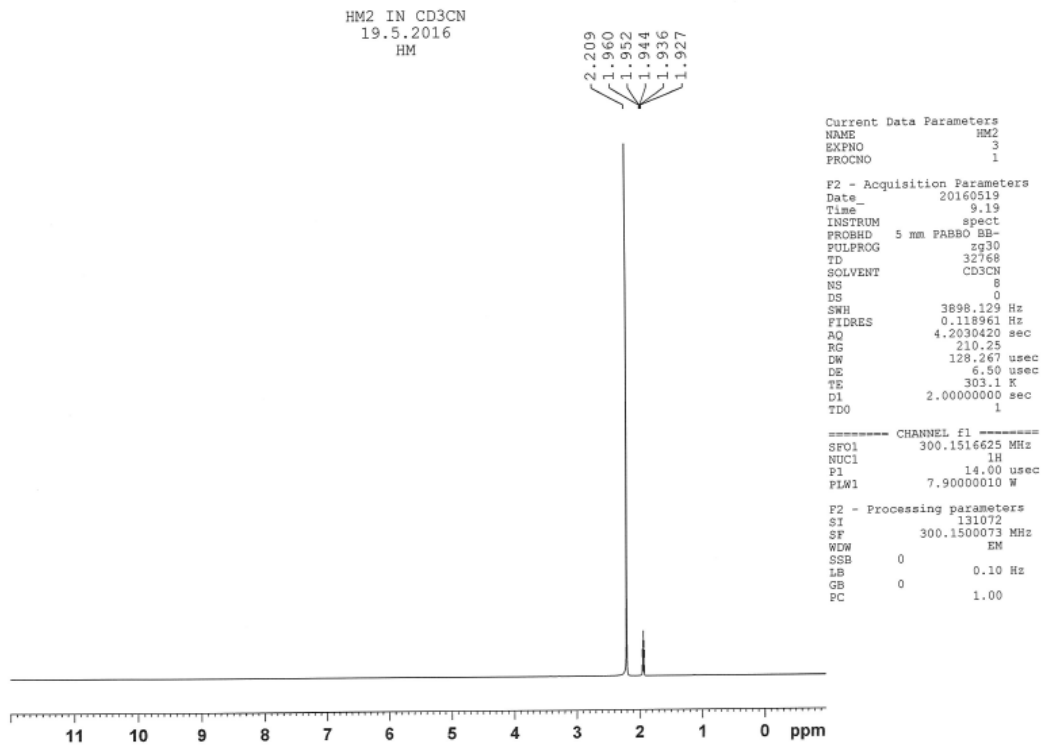
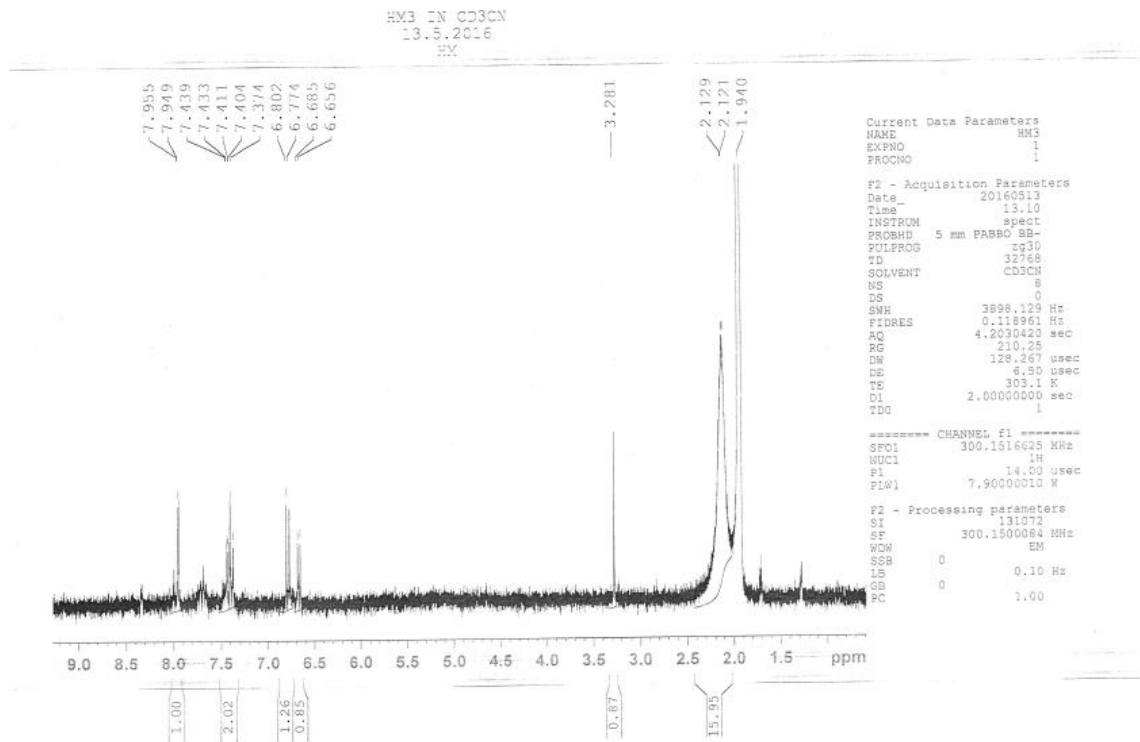
Kristallografinen data yhdisteille **33**, **36**, **59** ja **60**.

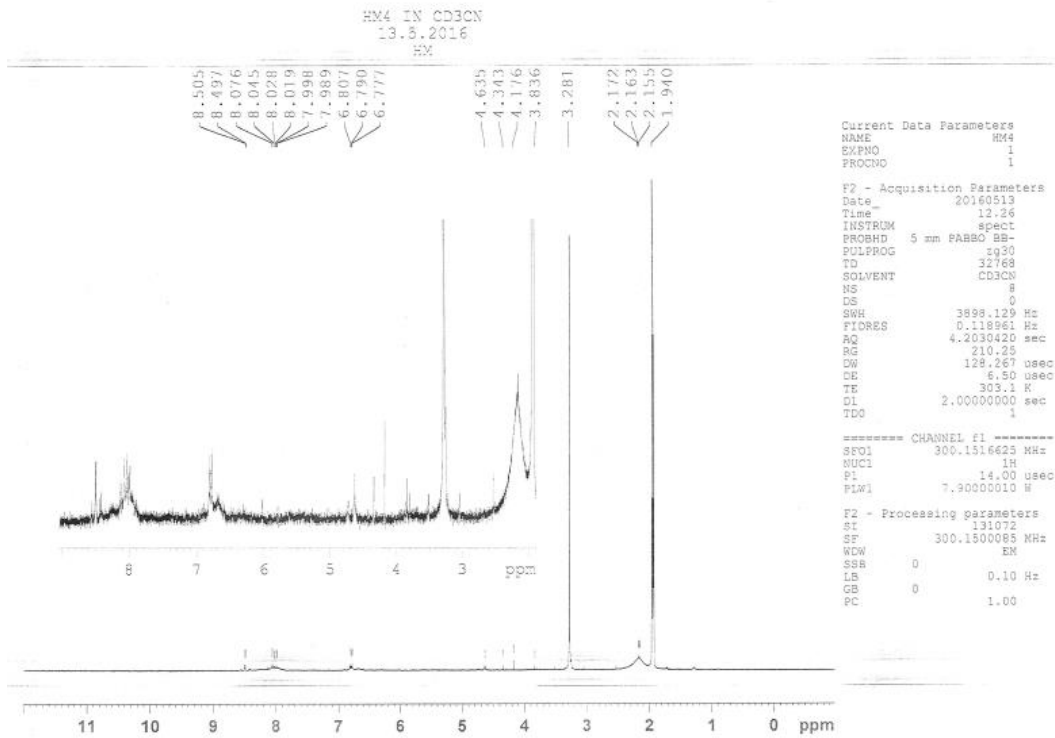
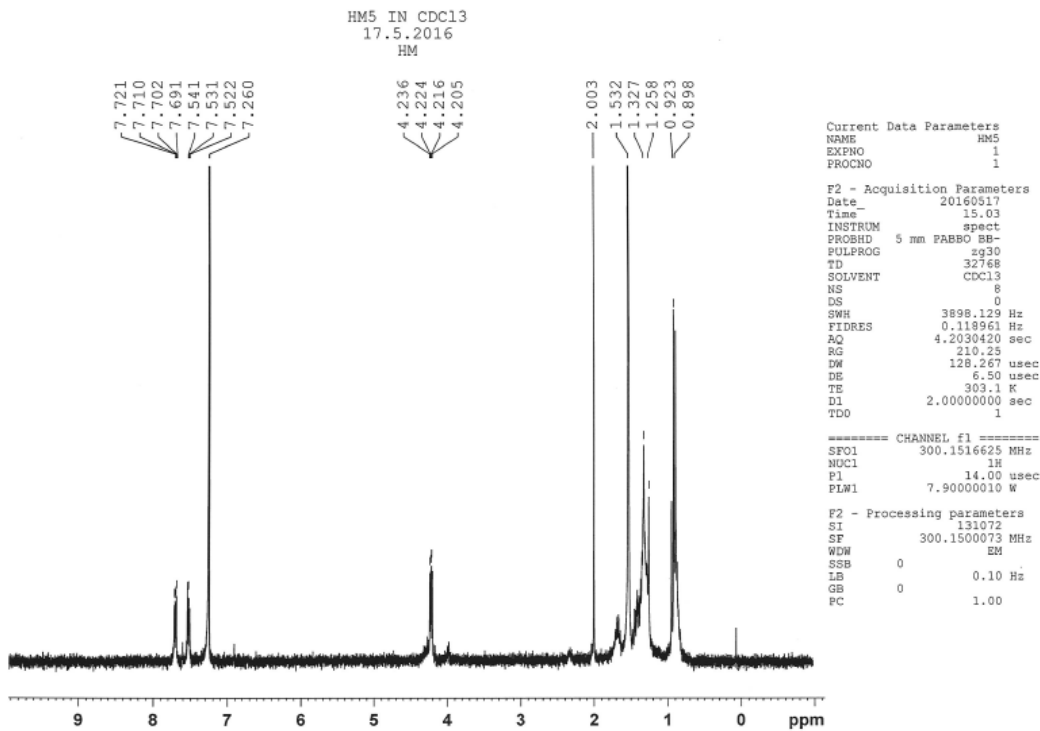
Yhdiste	<b>33</b>	<b>36</b>	<b>59</b>	<b>60</b>
Empiirinen kaava	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> I <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> I <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> IO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> BrIN
Moolimassa	709.80	1045.49	262.04	285.91
Kidejärjestelmä	monokliininen	monokliininen	ortorombinen	monokliininen
Avaruusryhmä	I 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c	Pbca	P 2 <sub>1</sub> /m
<i>a</i> , Å	30.1623(5)	9.7684(5)	14.0713(6)	4.30890(15)
<i>b</i> , Å	4.36615(7)	17.8994(8)	5.8834(3)	8.4892(3)
<i>c</i> , Å	25.3034(5)	12.2747(7)	20.2462(10)	9.9223(4)
<i>a</i> , deg	90	90	90	90
<i>b</i> , deg	93.8103(16)	103.009(5)	90	96.076(3)
<i>γ</i> , deg	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3324.92(10)	2091.14(18)	1676.12(15)	360.91(2)
<i>Z</i>	8	4	8	2
<i>T</i> °C	-150	-150	-150	-150
$\rho_{calc}$ , g/cm <sup>3</sup>	2.836	3.321	2.077	2.631
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	5.1977	5.1977	10.3953	5.1977
Kiteen koko, mm <sup>3</sup>	0.554 x 0.074 x 0.016	0.143 x 0.051 x 0.019	0.2 x 0.18 x 0.12	0.26 x 0.117 x 0.023
F(000)	2544	1816	992	260
$\theta$ alue, °	3.501 - 76.294	4.4090 - 75.4690	3.527 - 25.022	4.481 - 76.051
Kerätyt heijastukset	28192	6570	4173	1279
Riippumattomat heijastukset	3462	4123	1465	792
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1198	0.0755	0.0269	0.0338
Heijastuksia, joille $I > 2\sigma(I)$	3365	3387	1197	781
R1 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0523	0.0949	0.0269	0.0419
wR2(koko data)	0.1414	0.2692	0.0690	0.1089
GOOF	1.061	1.081	1.072	1.102
Laskennallisten Ja kokeellisten heijastuksien suhde	0.998	0.988	0.994	0.997
Röntgensäteily	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)

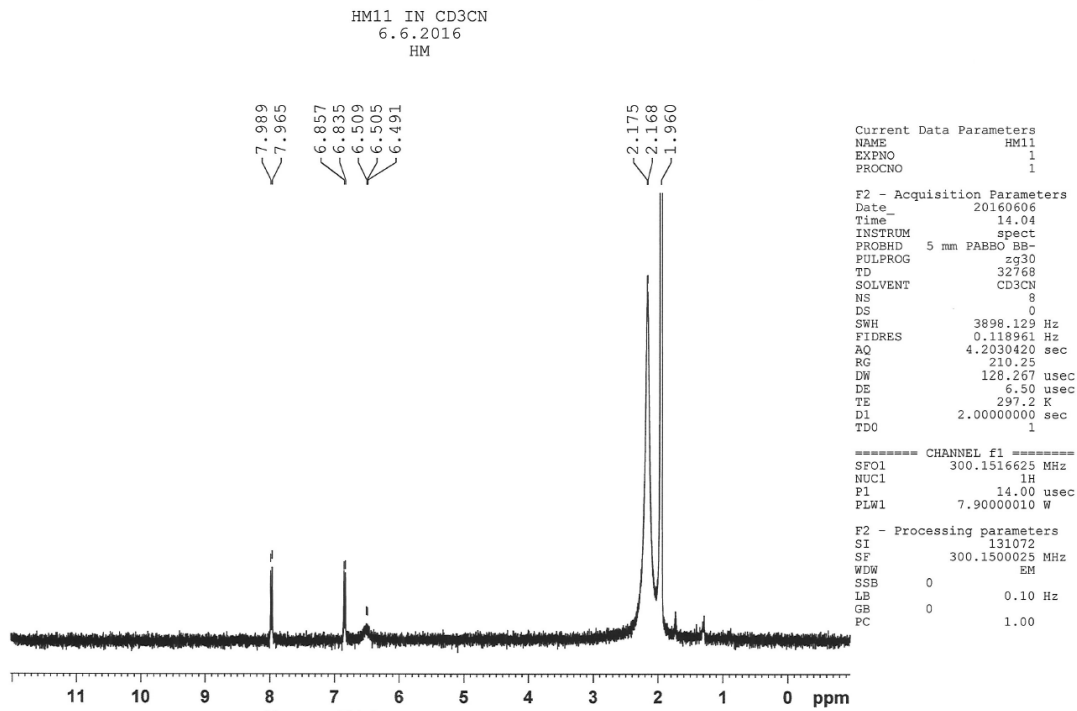
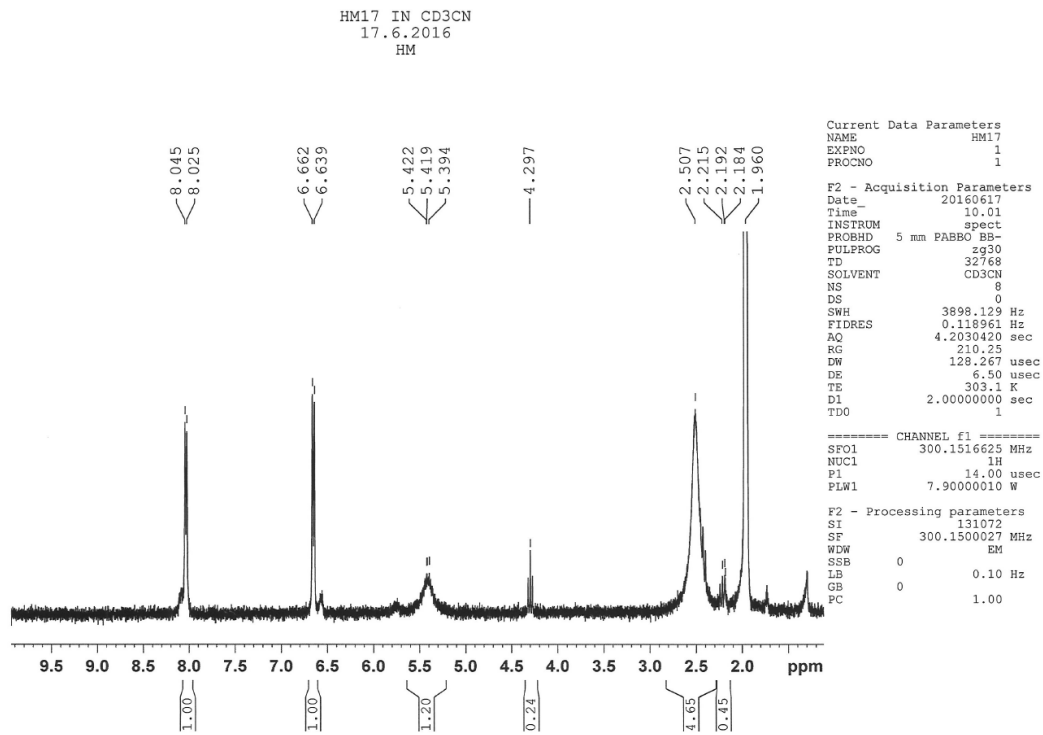


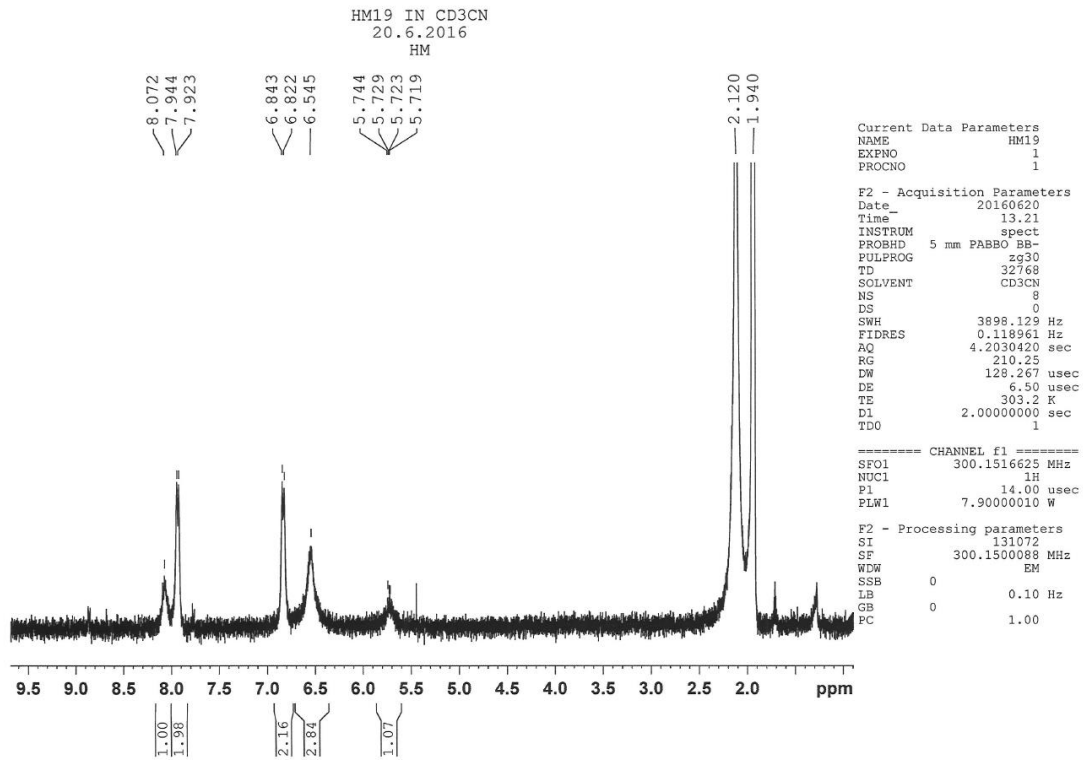
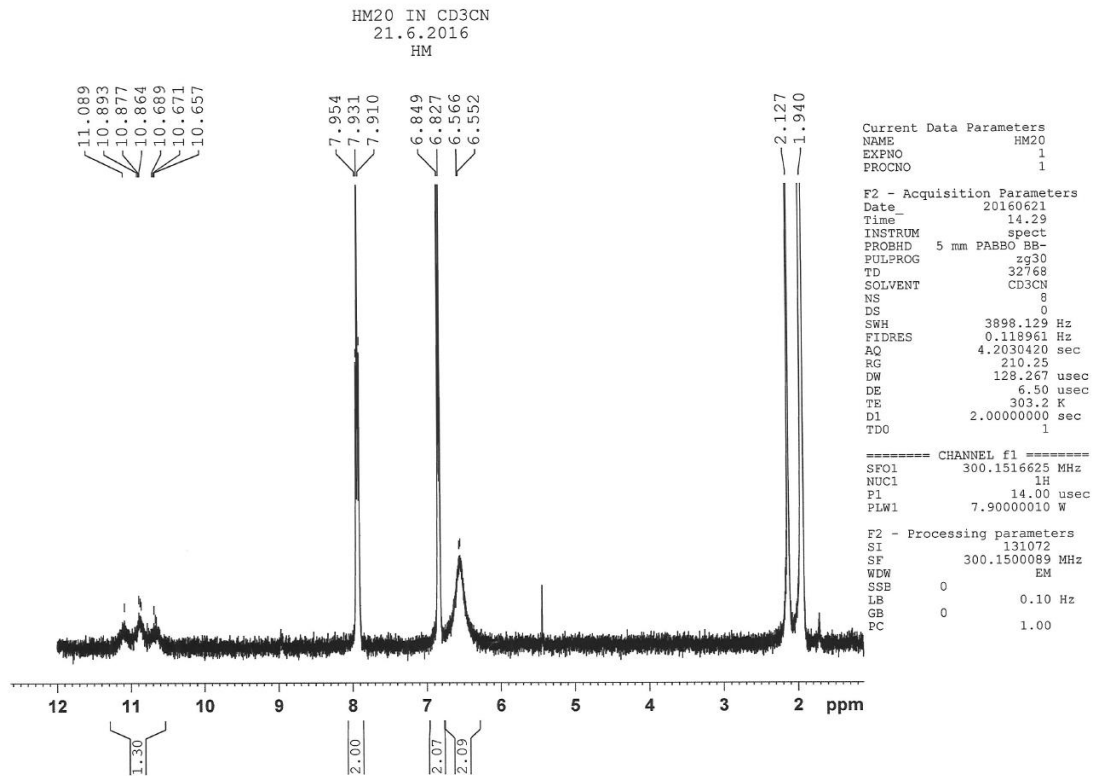
Kristallografinen data yhdisteille **26**, **27**, **31** ja **50**.

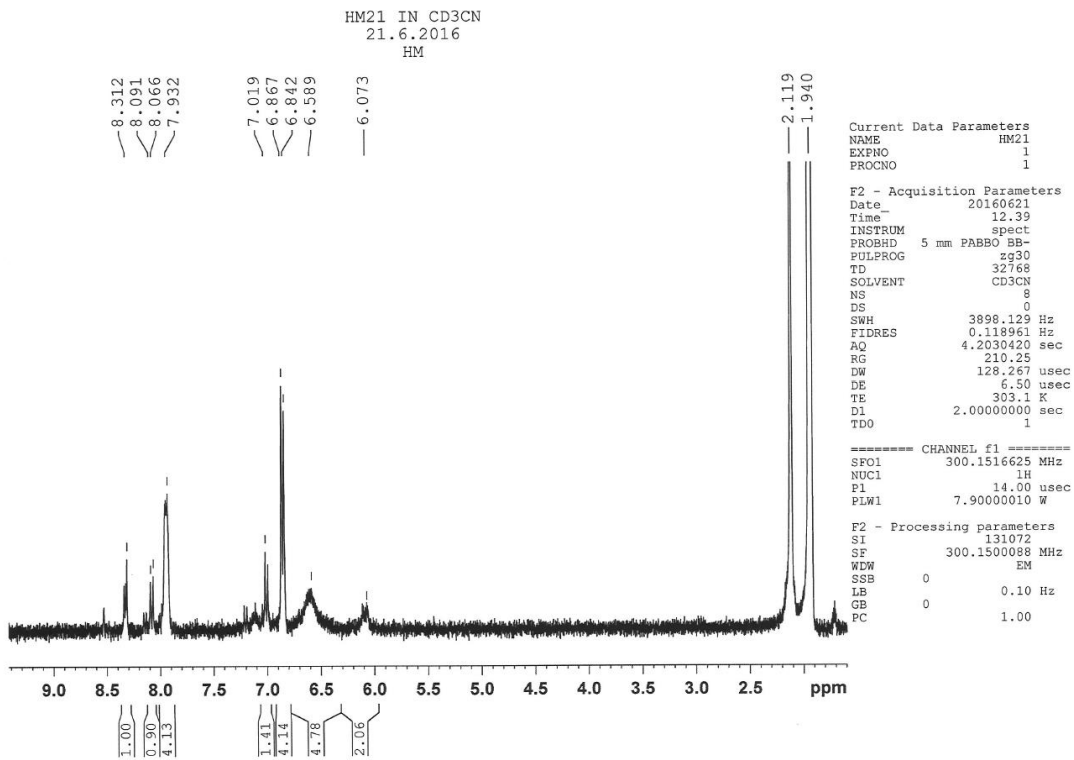
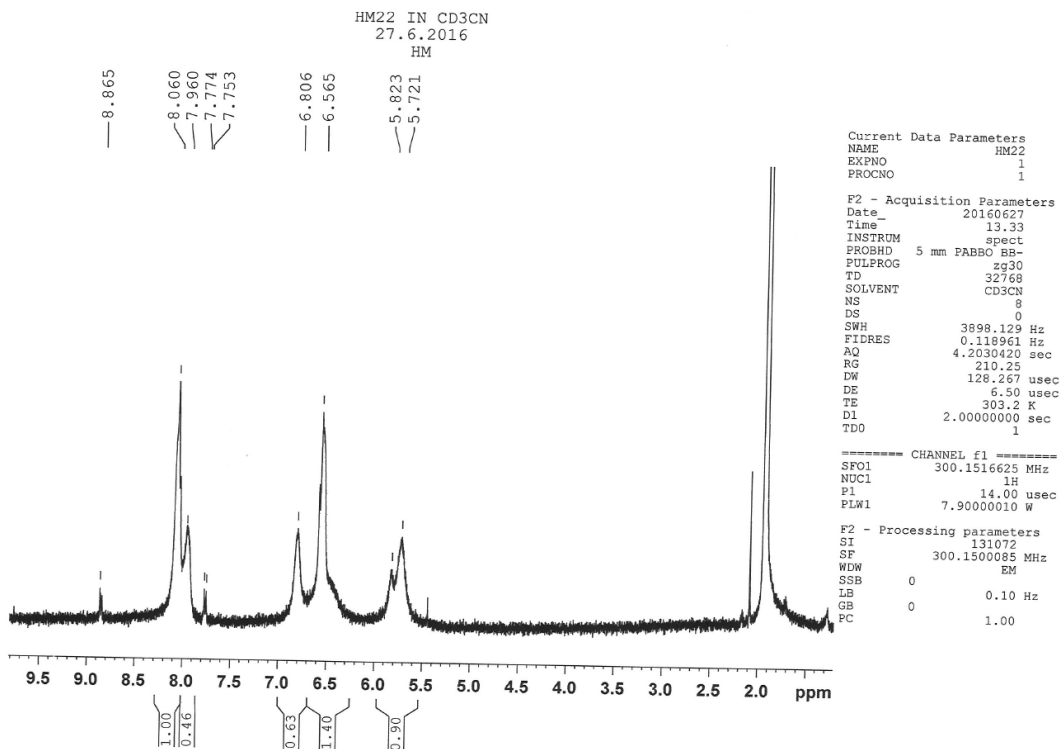
Yhdiste	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>31</b>	<b>50</b>
Empiirinen kaava	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl I N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClINO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Br NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BrINO <sub>2</sub>
Moolimassa	408.57	285.46	204.03	329.92
Kidejärjestelmä	monokliininen	monokliininen	monokliininen	monokliininen
Avaruusryhmä	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> , Å	3.94412(12)	15.1702(3)	7.2137(14)	15.6267(4)
<i>b</i> , Å	13.8066(4)	7.34506(14)	7.3128(15)	14.7356(4)
<i>c</i> , Å	24.5523(7)	15.7501(4)	13.475(3)	15.7982(4)
<i>a</i> , deg	90	90	90	90
<i>b</i> , deg	92.159(3)	108.926(3)	93.74(3)	108.949(3)
<i>γ</i> , deg	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1336.05(7)	1660.09(7)	709.4(2)	3440.70(17)
<i>Z</i>	4	8	4	16
<i>T</i> °C	-150	-150	-103	-150
$\rho_{calc}$ , g/cm <sup>3</sup>	2.031	2.284	1.910	2.548
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	5.1977	5.1977	7.9	10.3953
Kiteen koko, mm <sup>3</sup>	0.326 x 0.056 x 0.029	0.304 x 0.072 x 0.024	0.1 x 0.08 x 0.06	0.129 x 0.063 x 0.036
F(000)	792	1072	400	2432
$\theta$ alue, °	3.603 - 76.678	5.736 - 76.810	3.030 - 25.027	4.1920 - 76.0580
Kerätyt heijastukset	4389	11198	2709	12312
Riippumattomat heijastukset	2664	3442	1253	6907
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0379	0.0642	0.0419	0.0382
Heijastuksia, joille $I > 2\sigma(I)$	2381	3194	1049	5163
R1 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0416	0.0445	0.0386	0.0624
wR2(koko data)	0.1174	0.1229	0.0806	0.1724
GOOF	1.062	1.046	1.123	1.030
Laskennallisten Ja kokeellisten heijastuksien suhde	0.995	0.998	0.993	0.994
Röntgensäteily	CuK $\alpha$ ( $\lambda =$ 1.54184)	CuK $\alpha$ ( $\lambda =$ 1.54184)	MoK $\alpha$ ( $\lambda =$ 0.71073)	CuK $\alpha$ ( $\lambda =$ 1.54184)

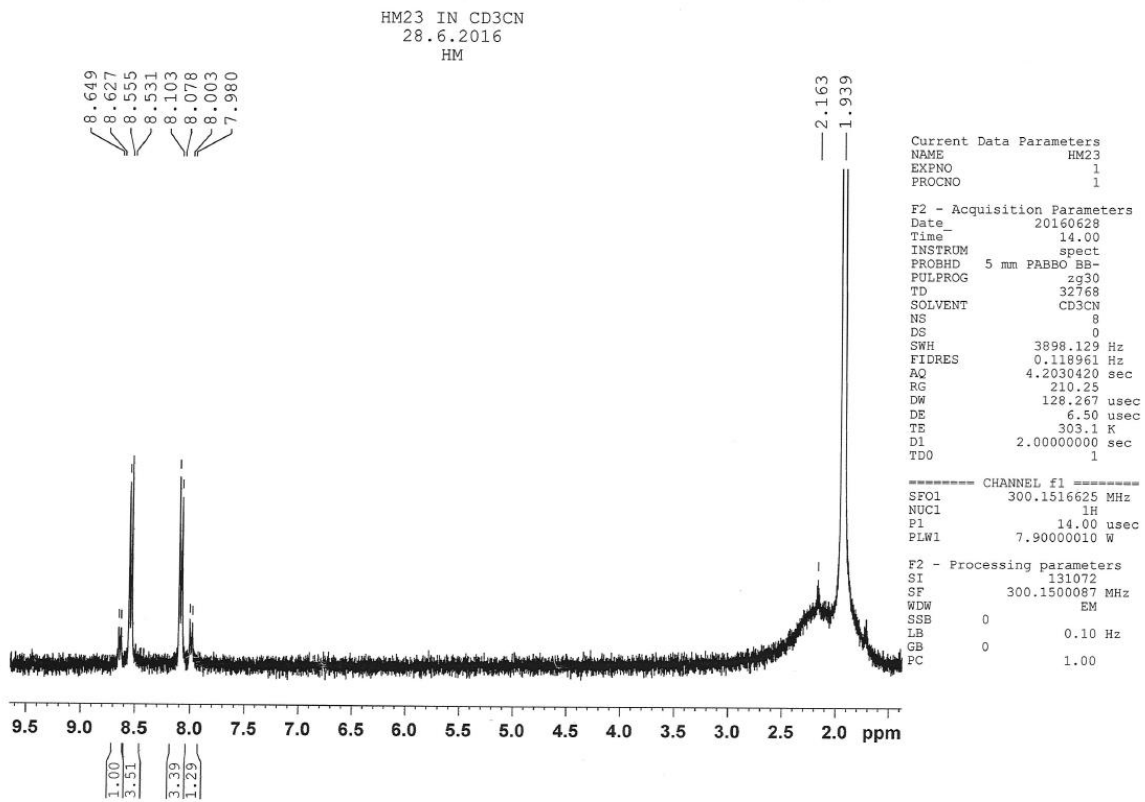
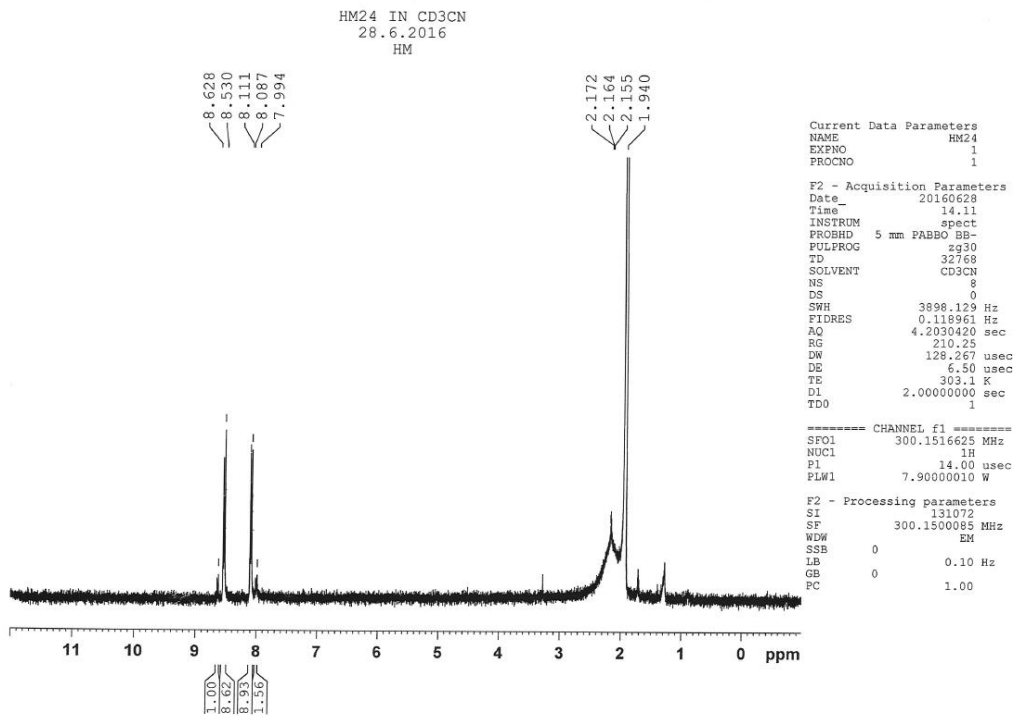
Yhdisteen 2 <sup>1</sup>H NMR -spektri.Yhdisteen 3 <sup>1</sup>H NMR -spektri.

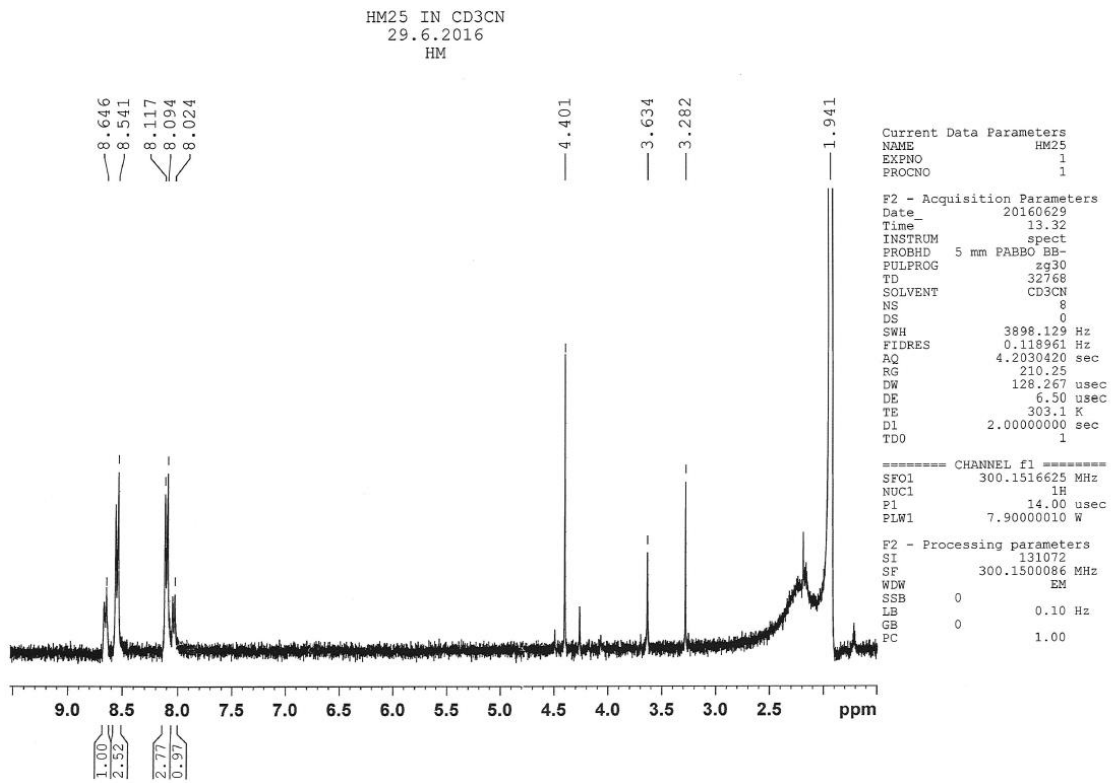
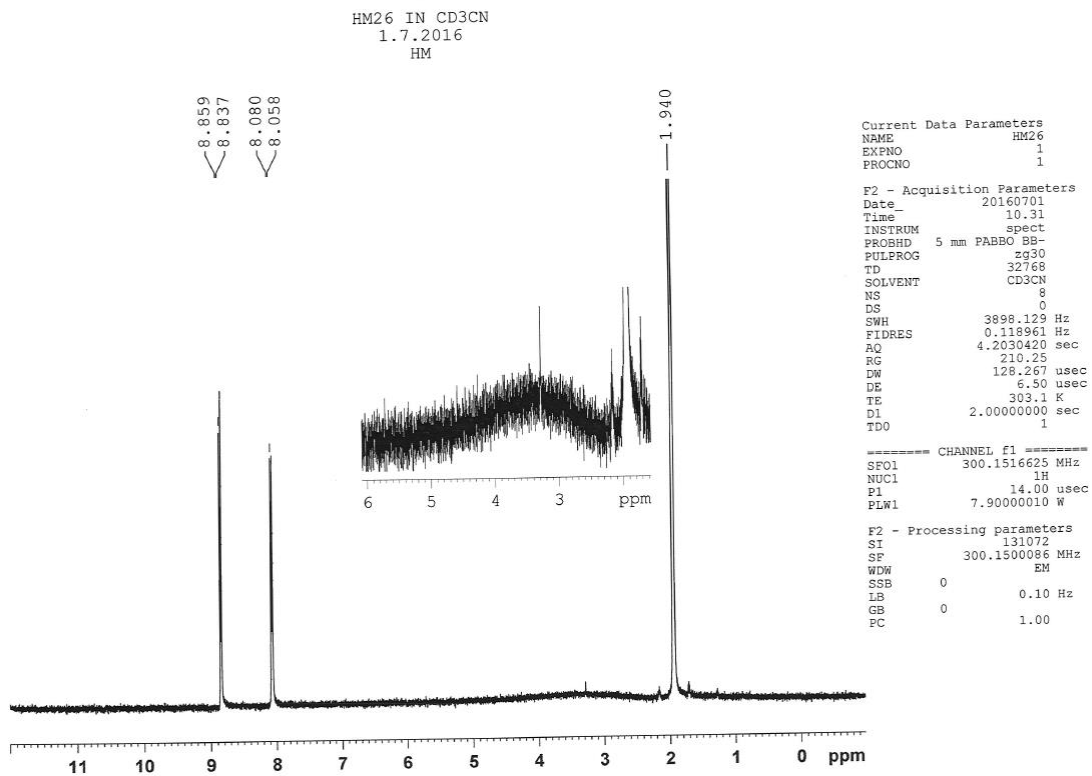
Yhdisteen 4  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen 5  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

Yhdisteen **11**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen **17**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

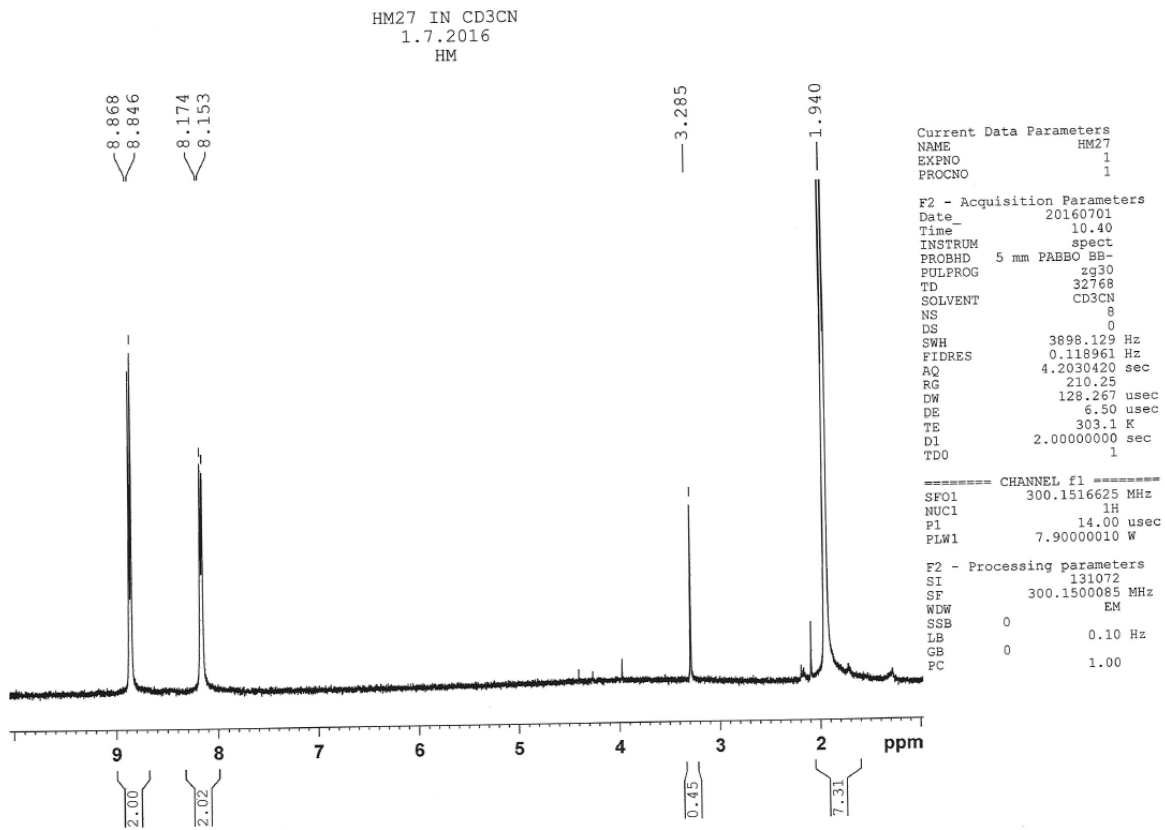
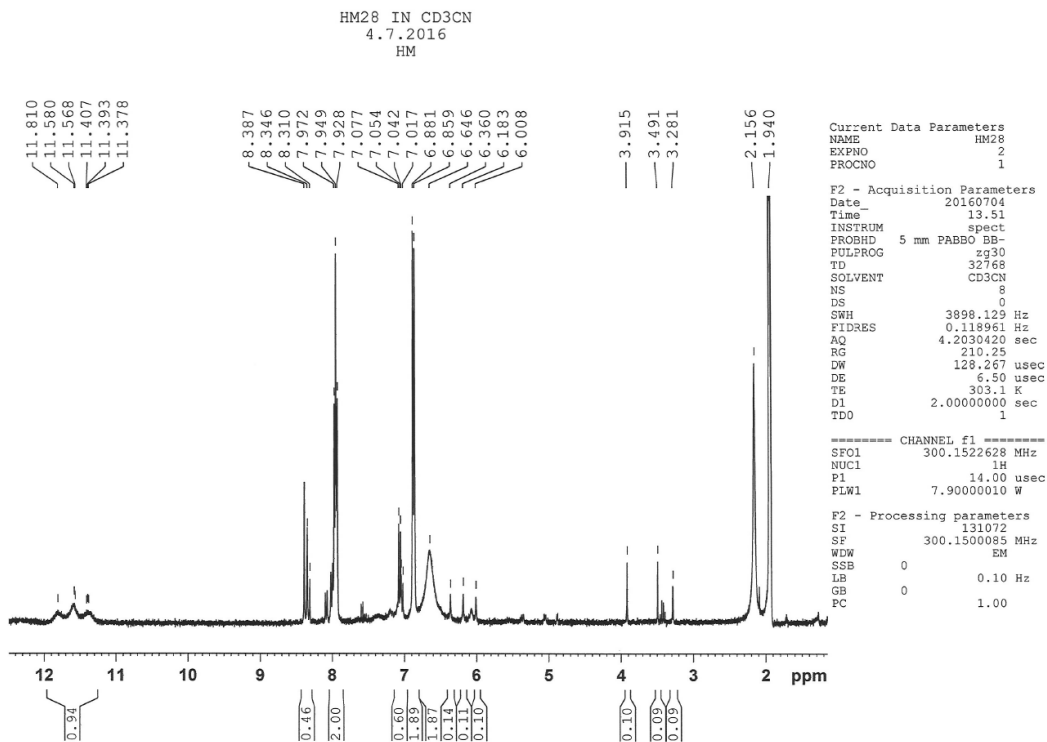
Yhdisteen **19**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen **20**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

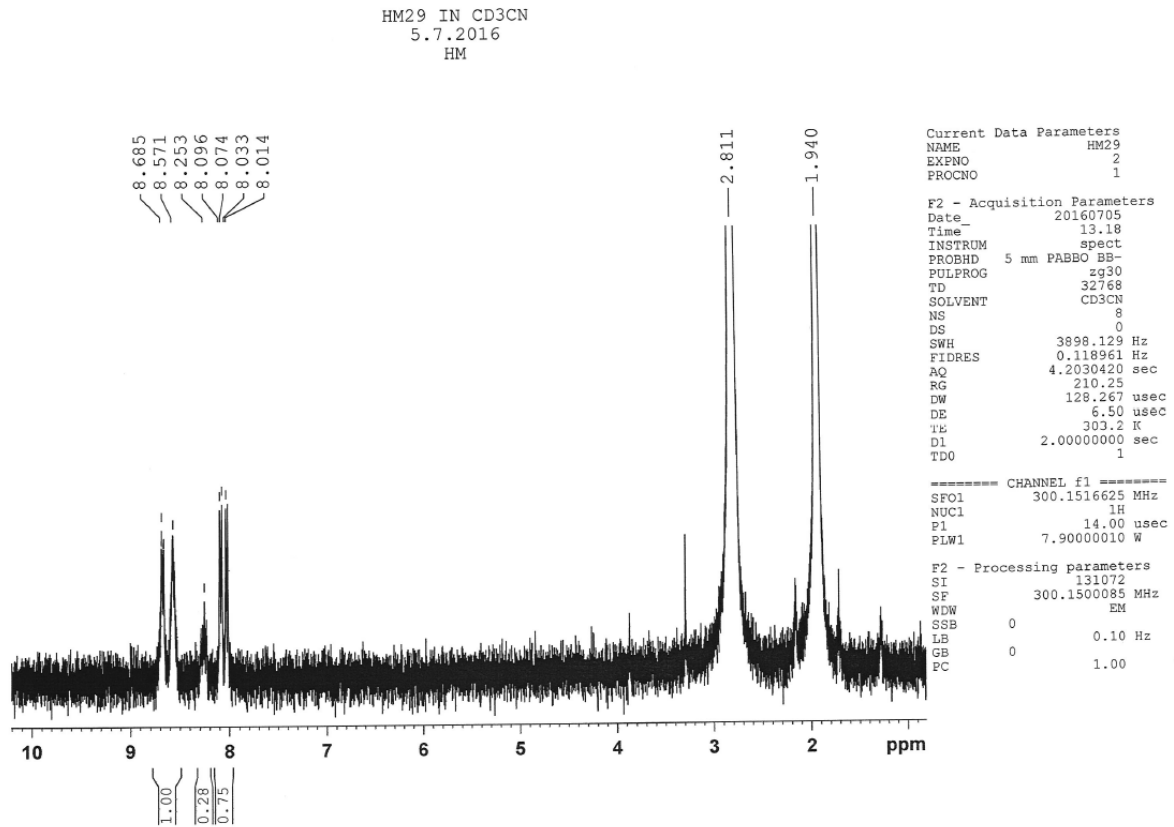
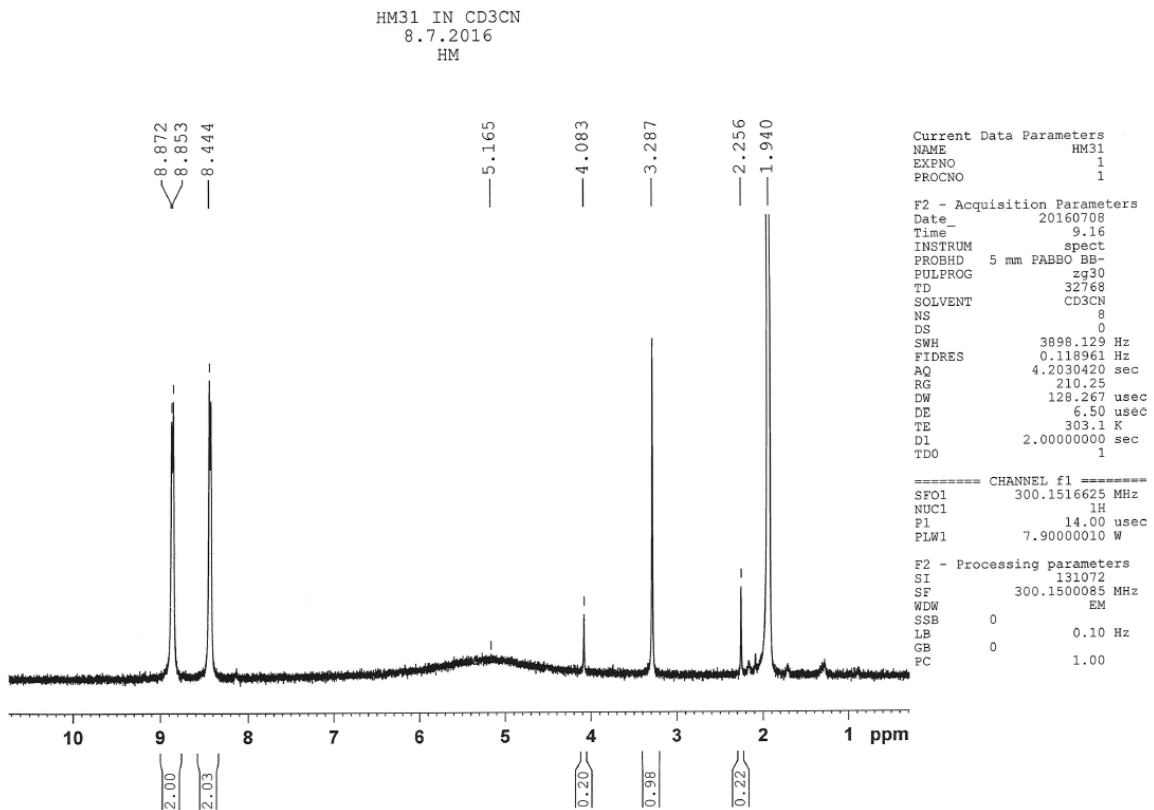
Yhdisteen 21  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen 22  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

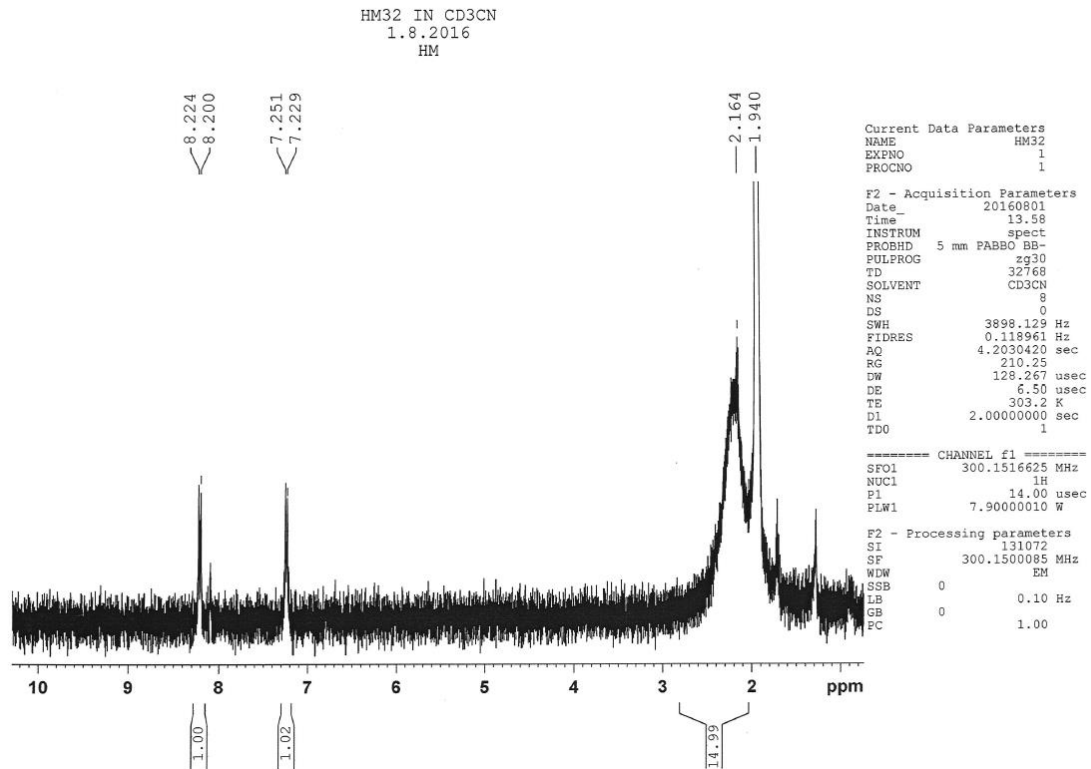
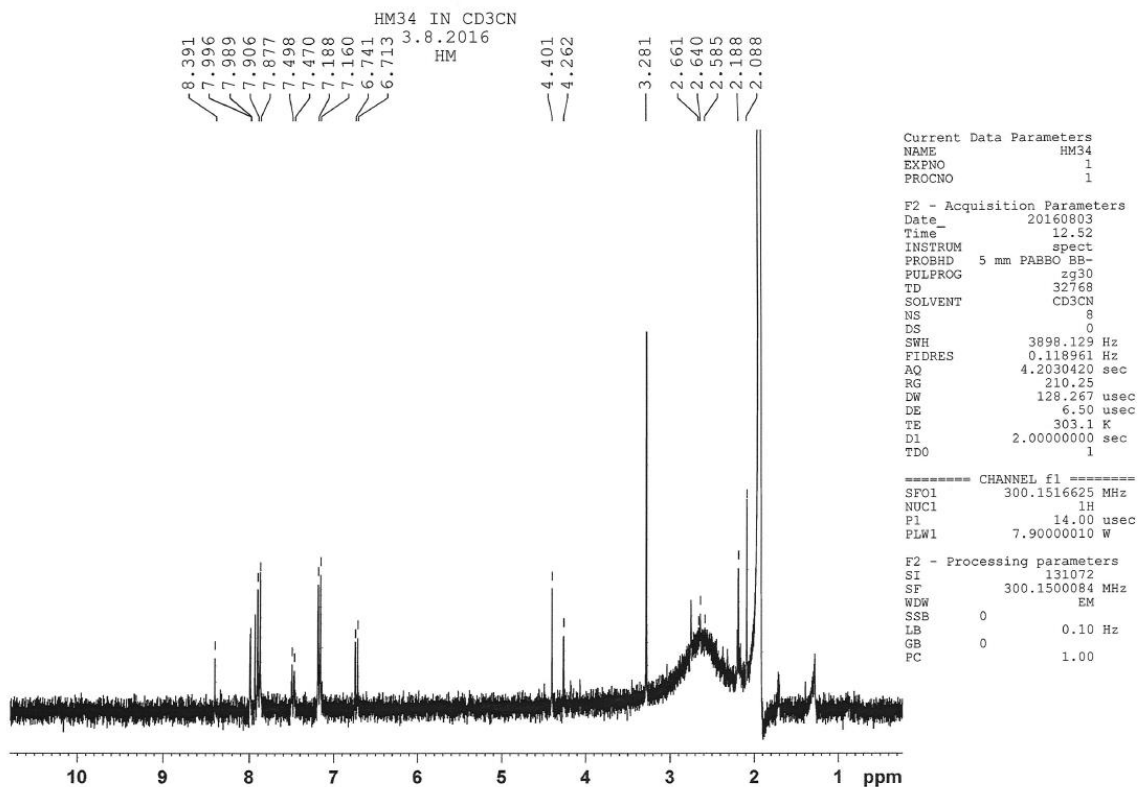
Yhdisteen **23**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen **24**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

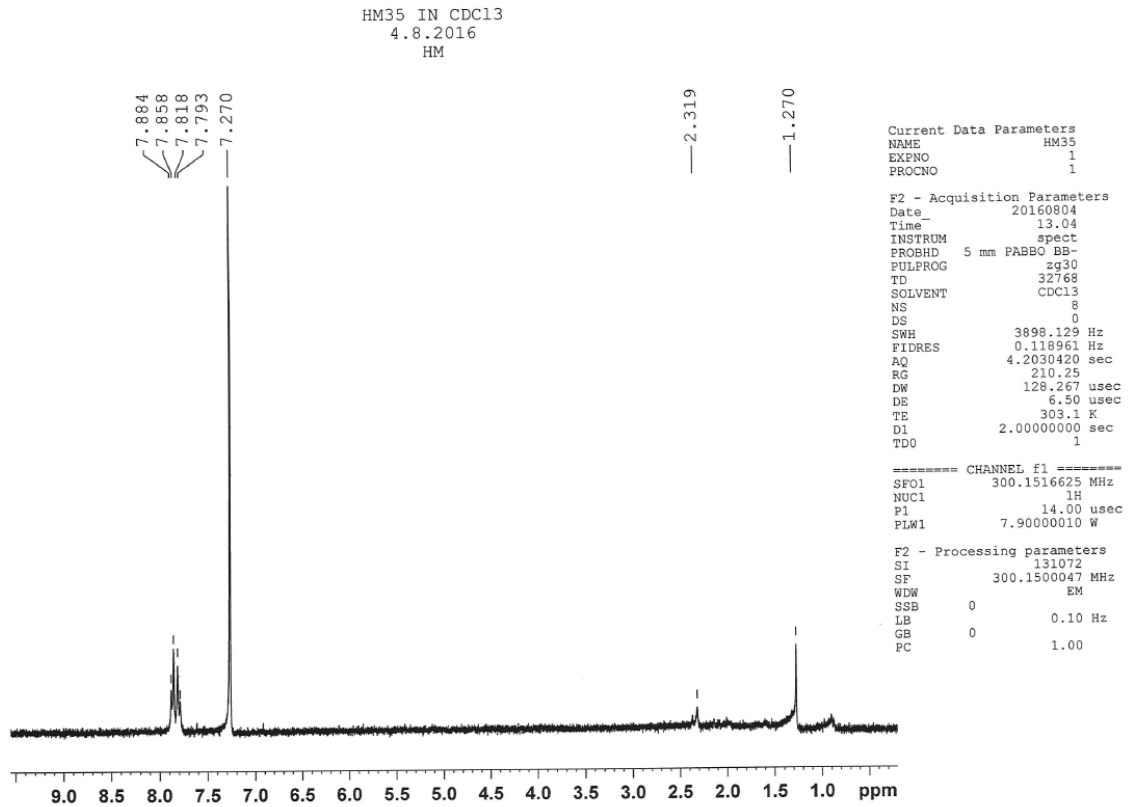
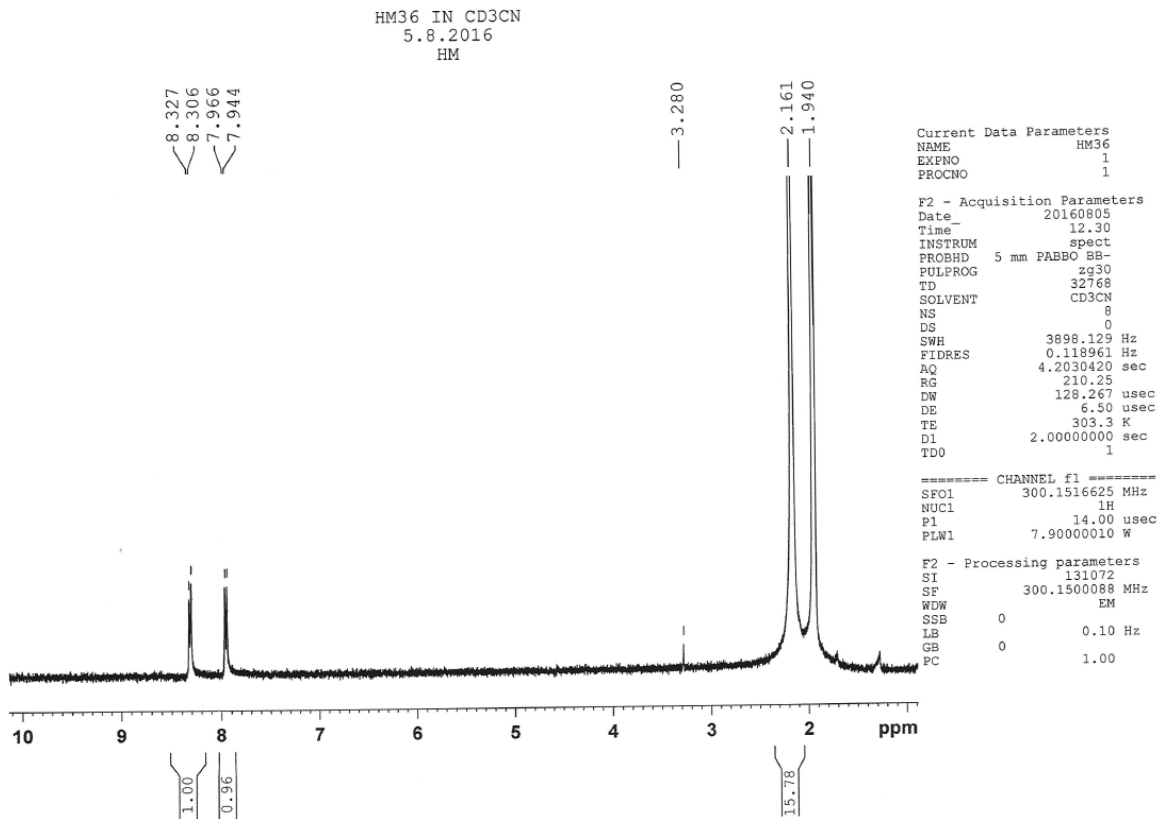
Yhdisteen **25**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen **26**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

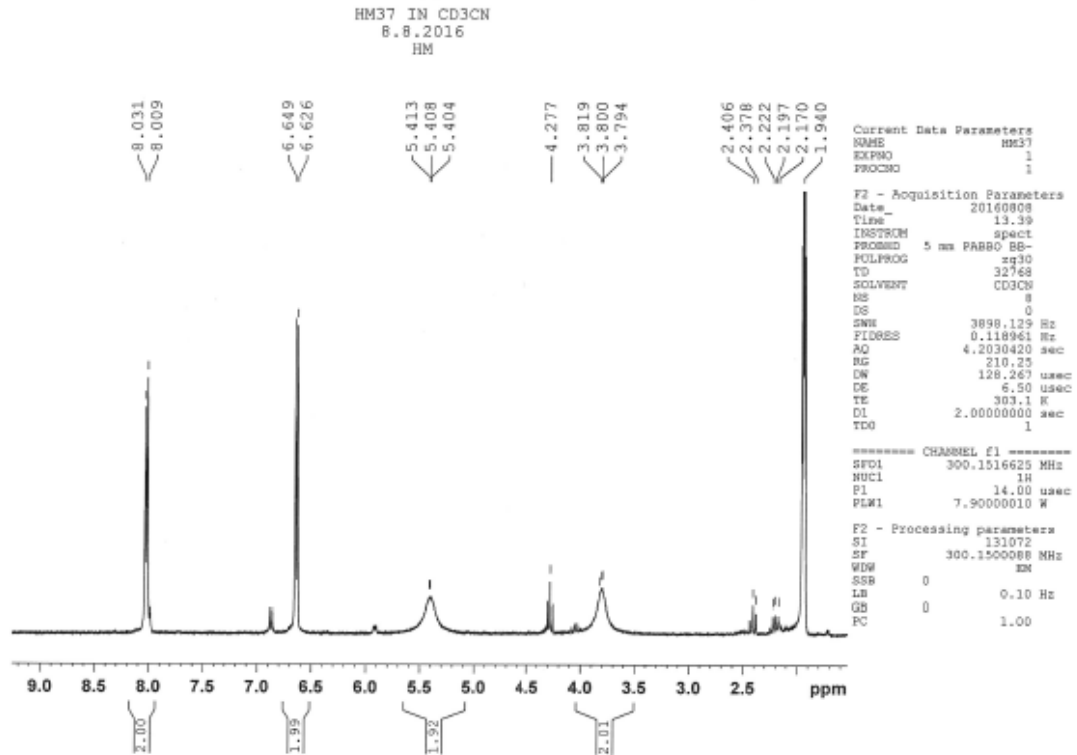
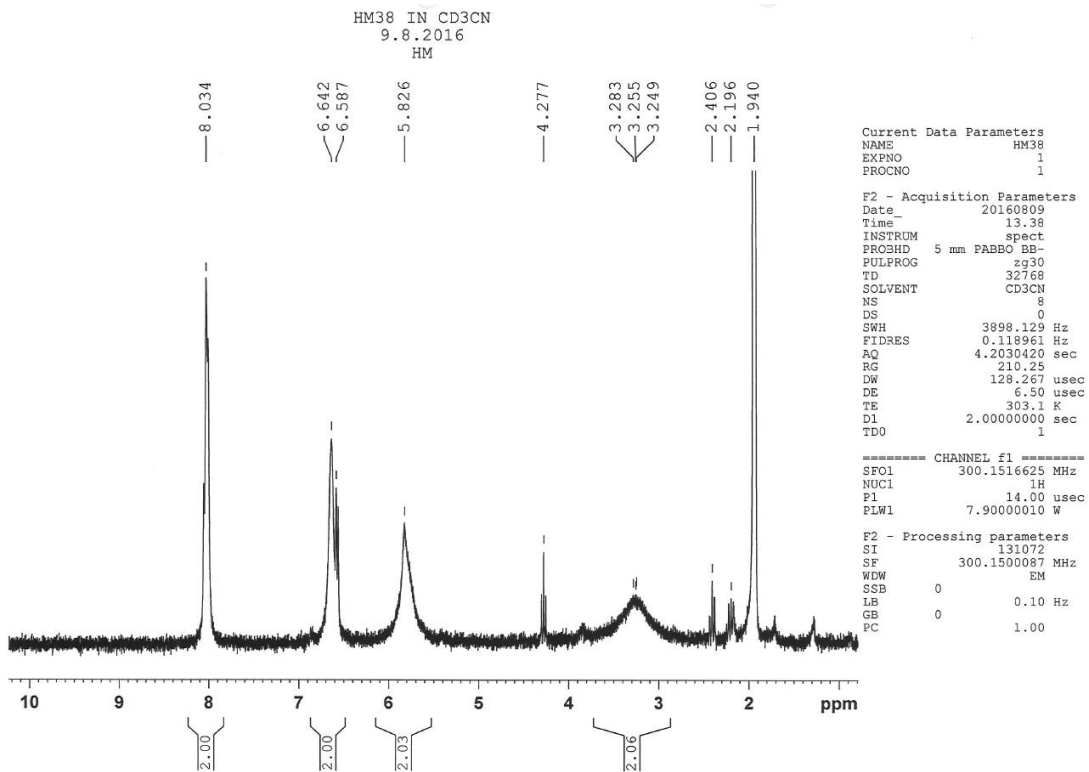


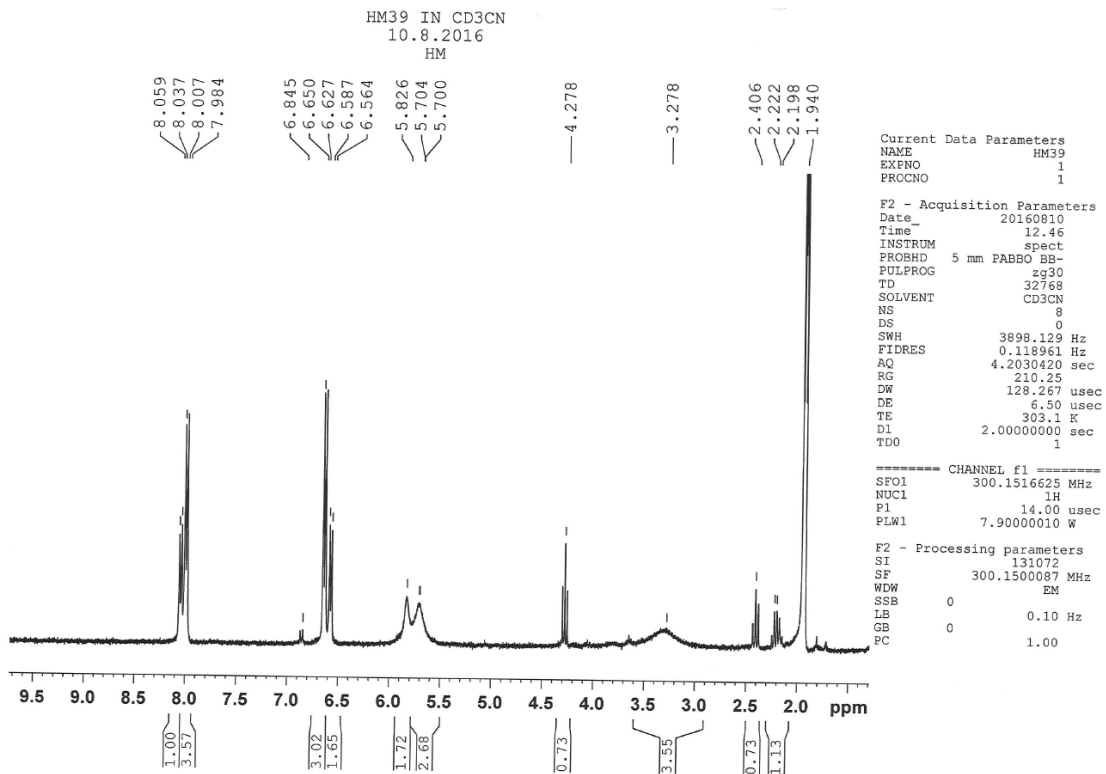
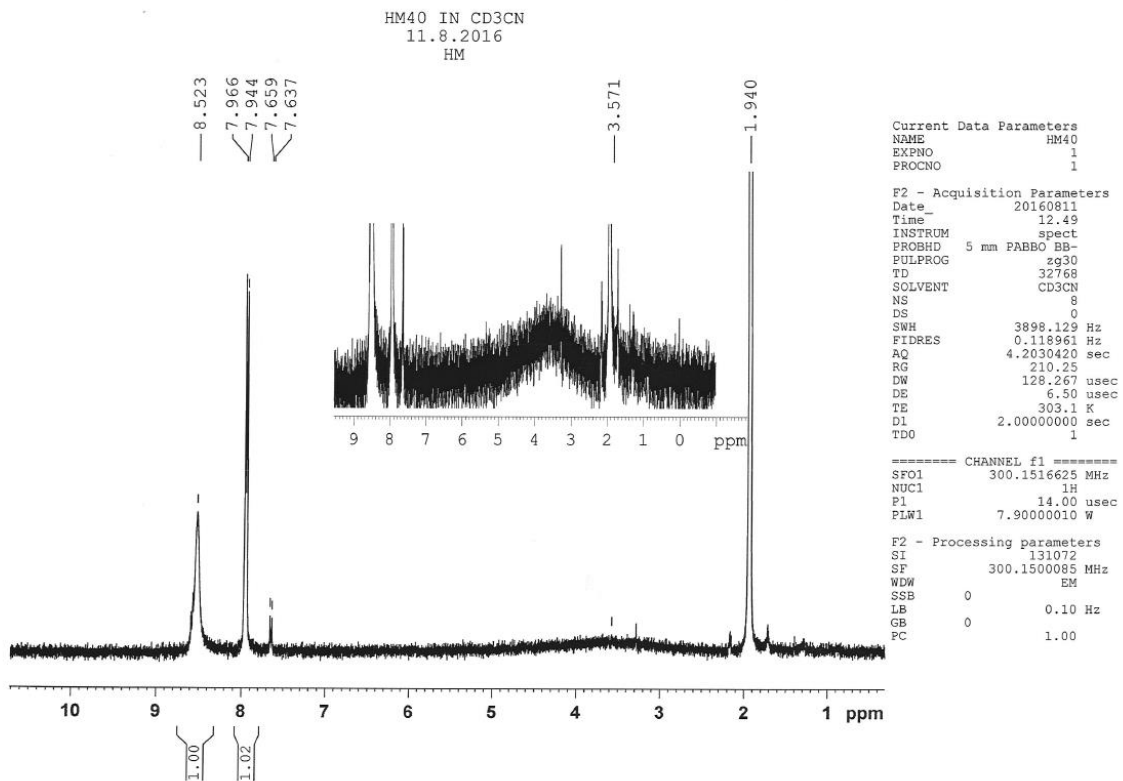
Yhdisteen 27 <sup>1</sup>H NMR -spektri.Yhdisteen 28 <sup>1</sup>H NMR -spektri.

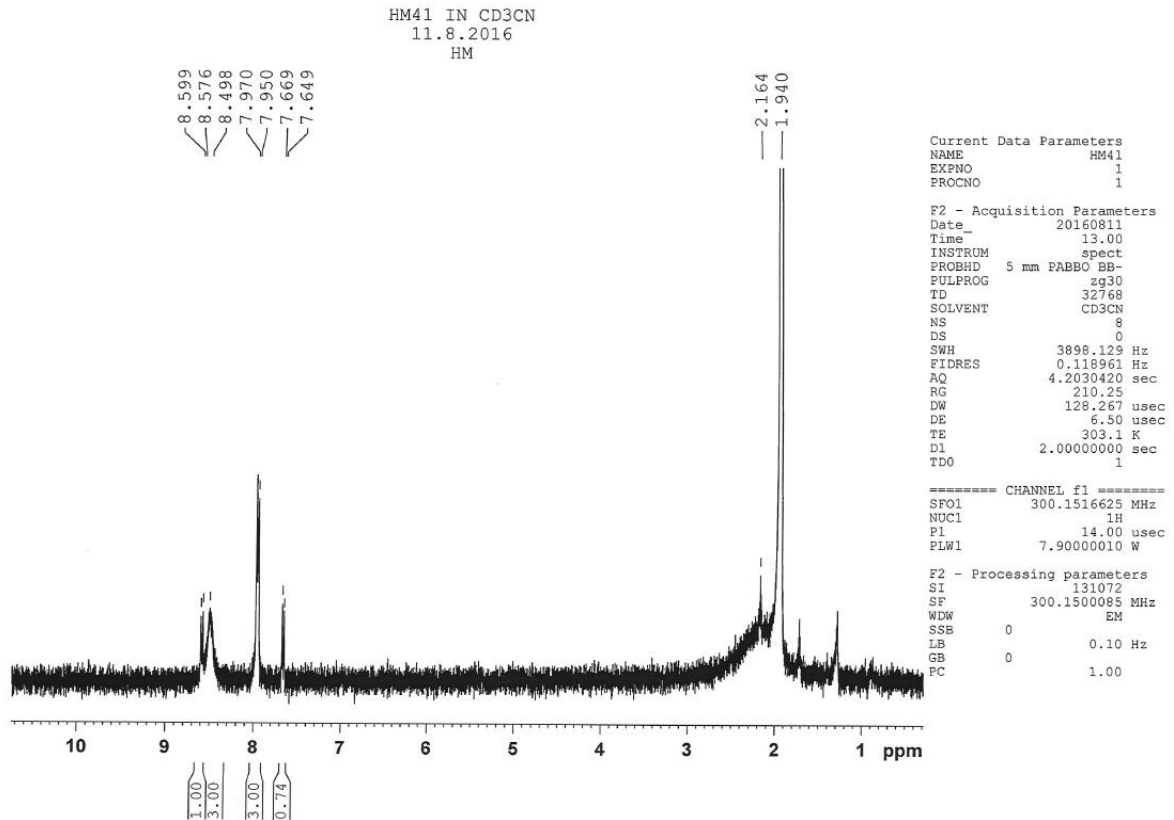
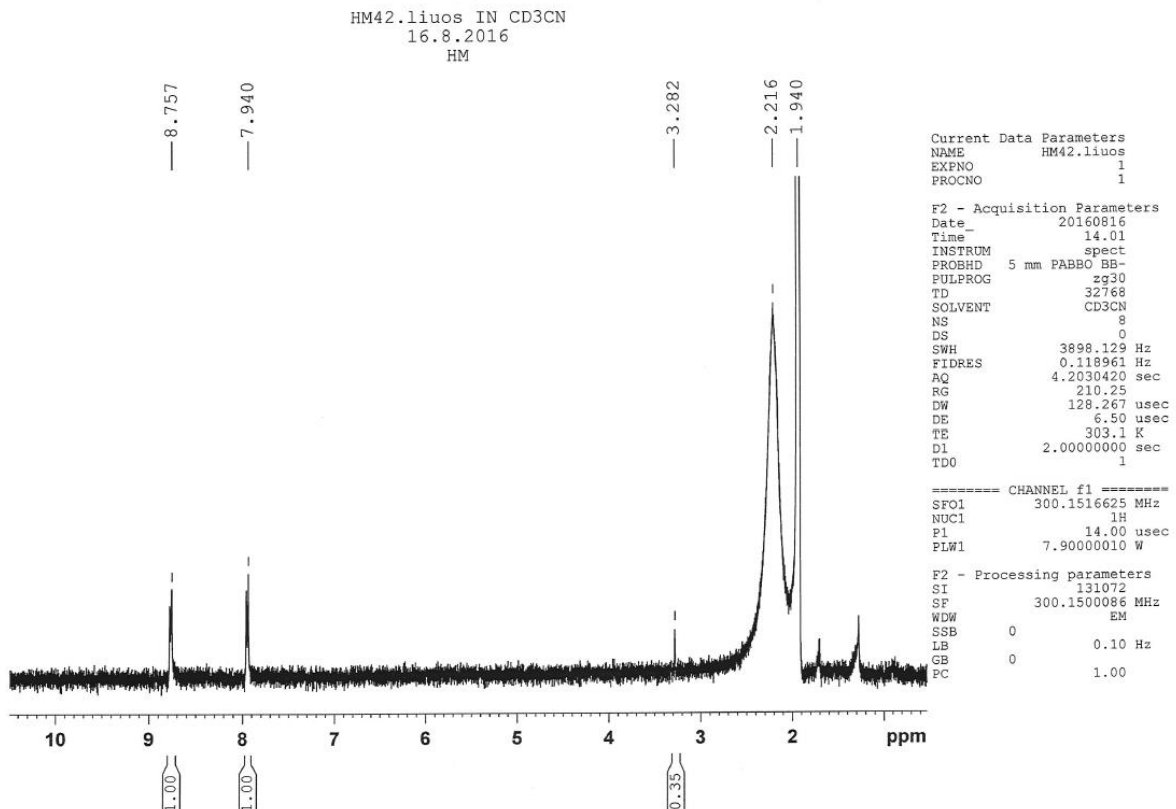
Yhdisteen 29  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen 31  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

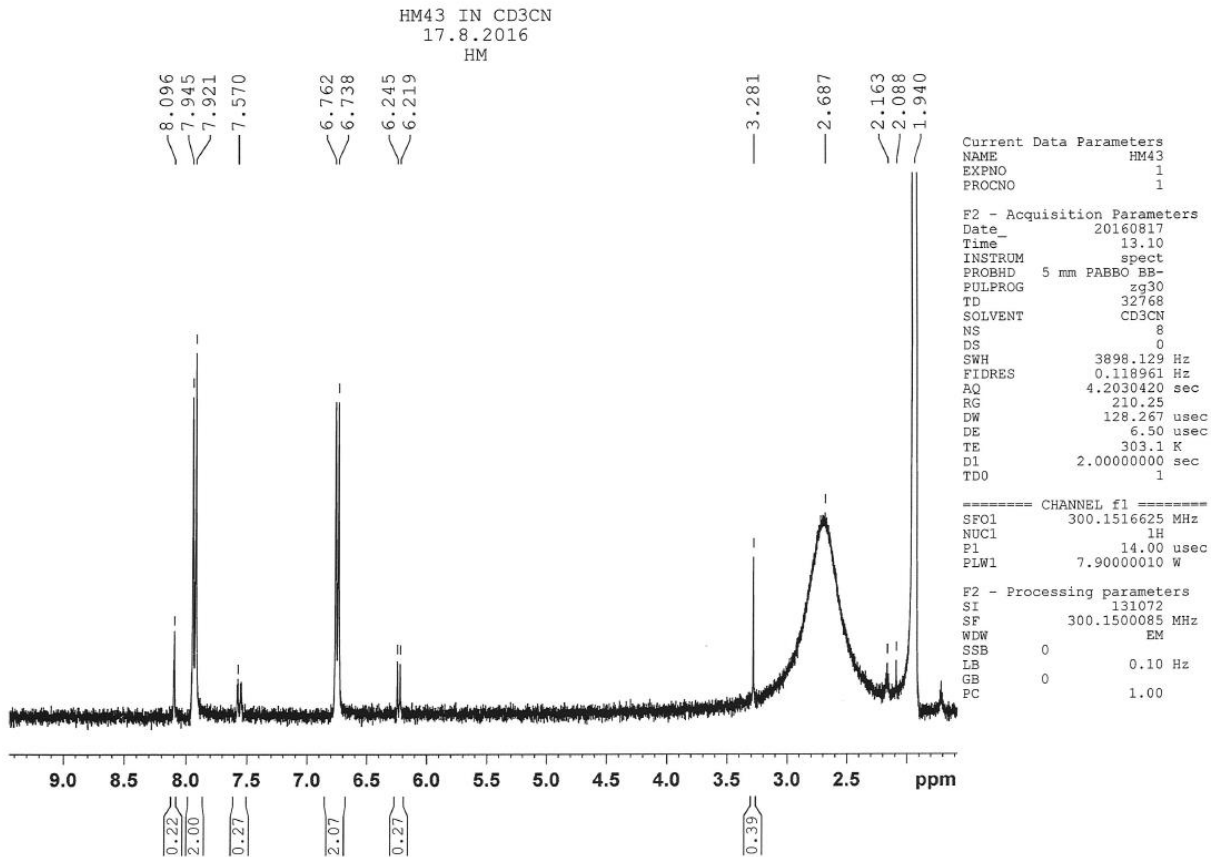
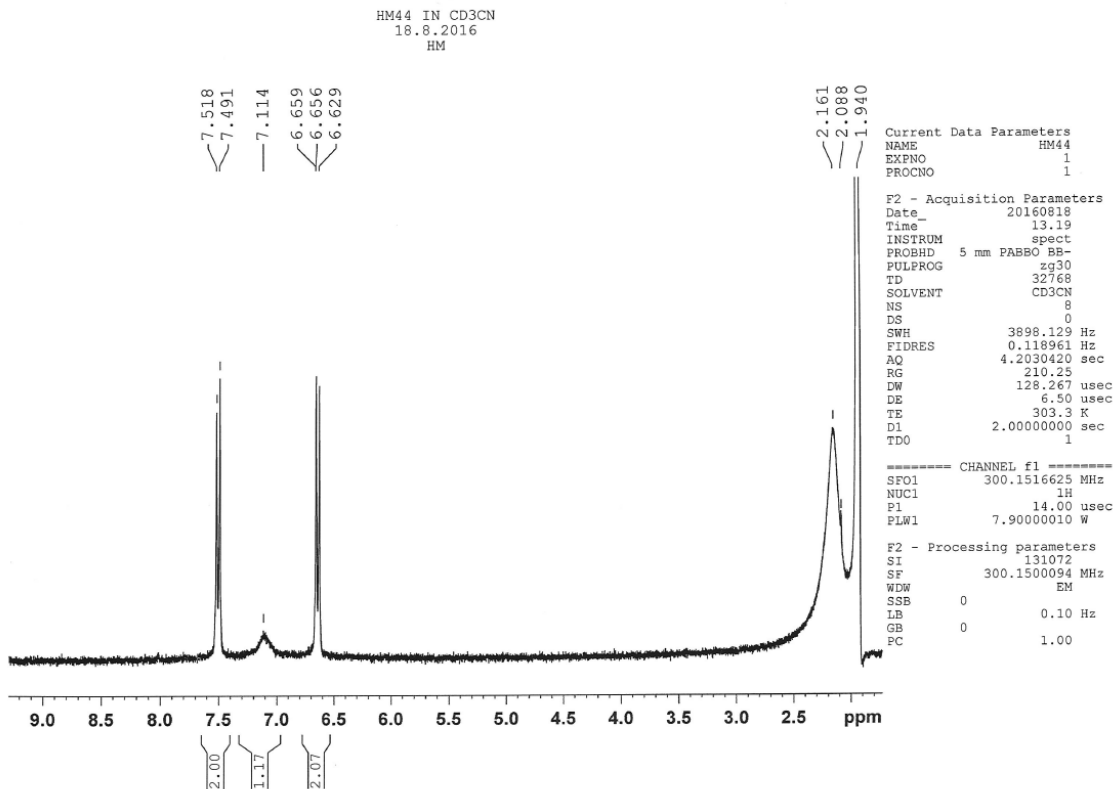
Yhdisteen 32  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen 34  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

Yhdisteen 35  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen 36  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

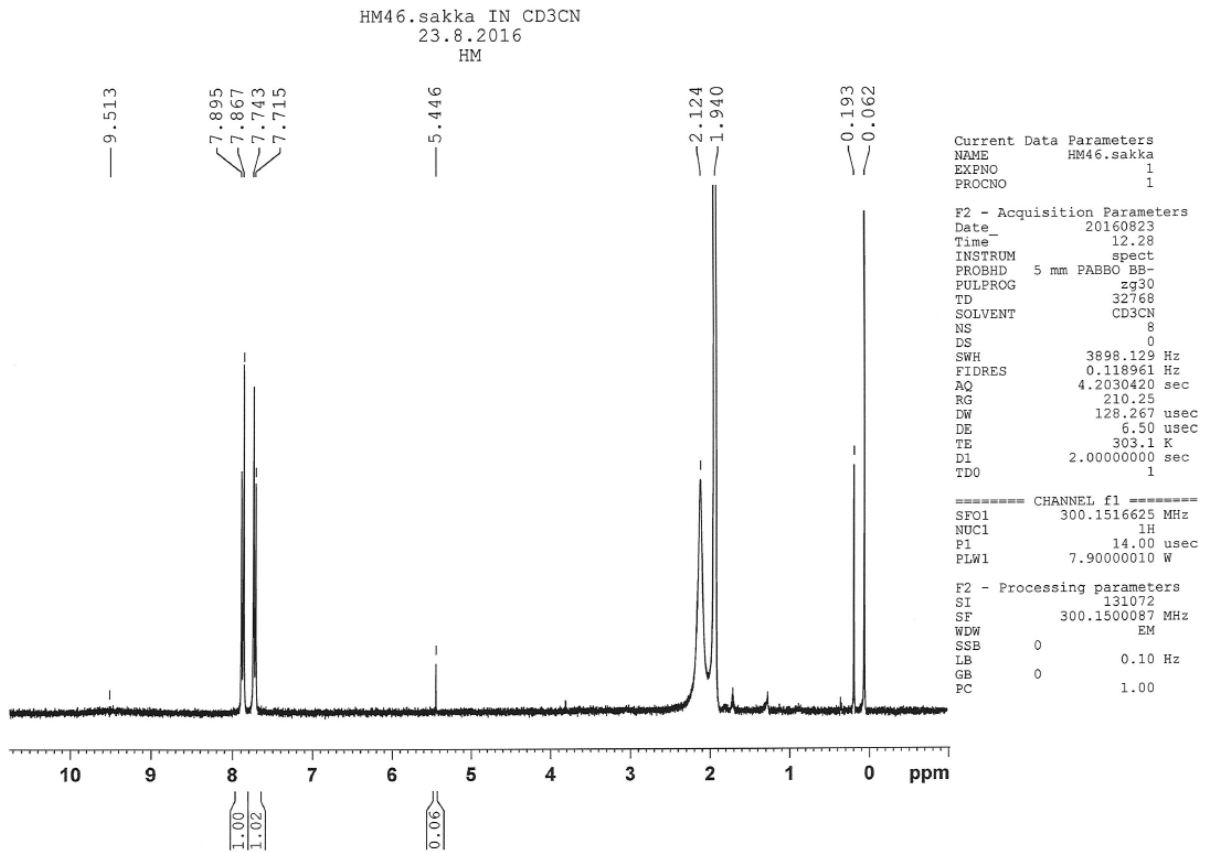
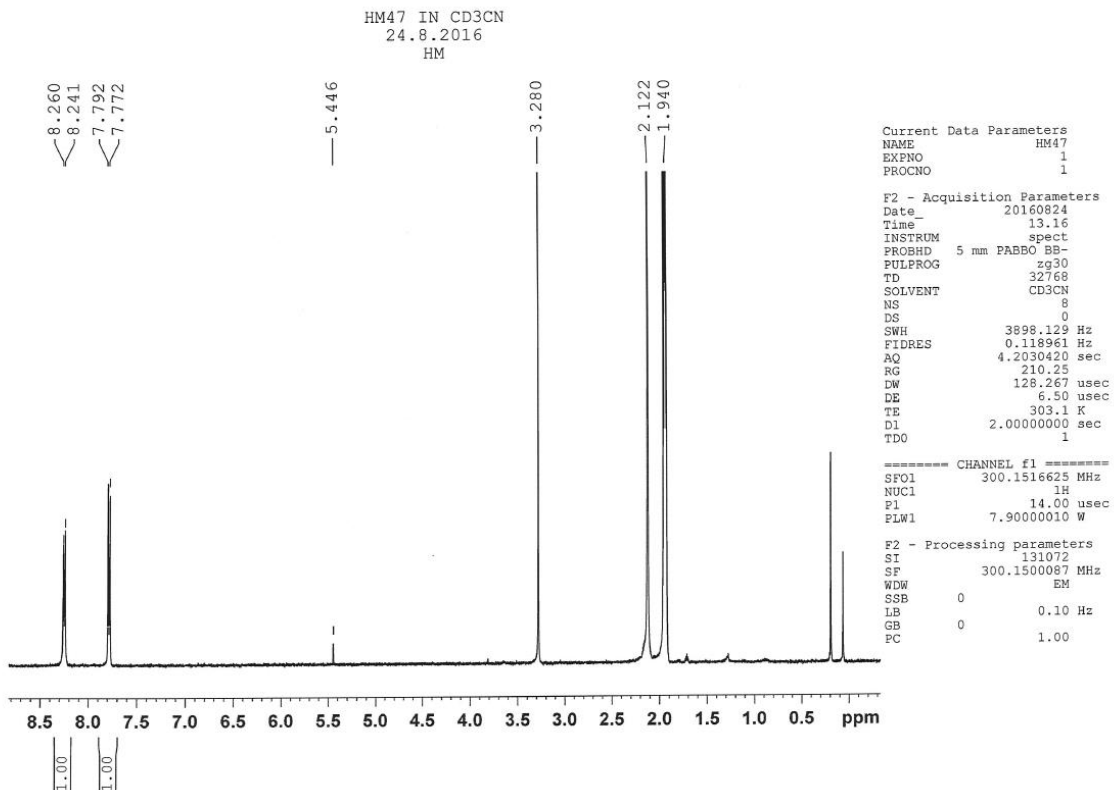
Yhdisteen **37**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen **38**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

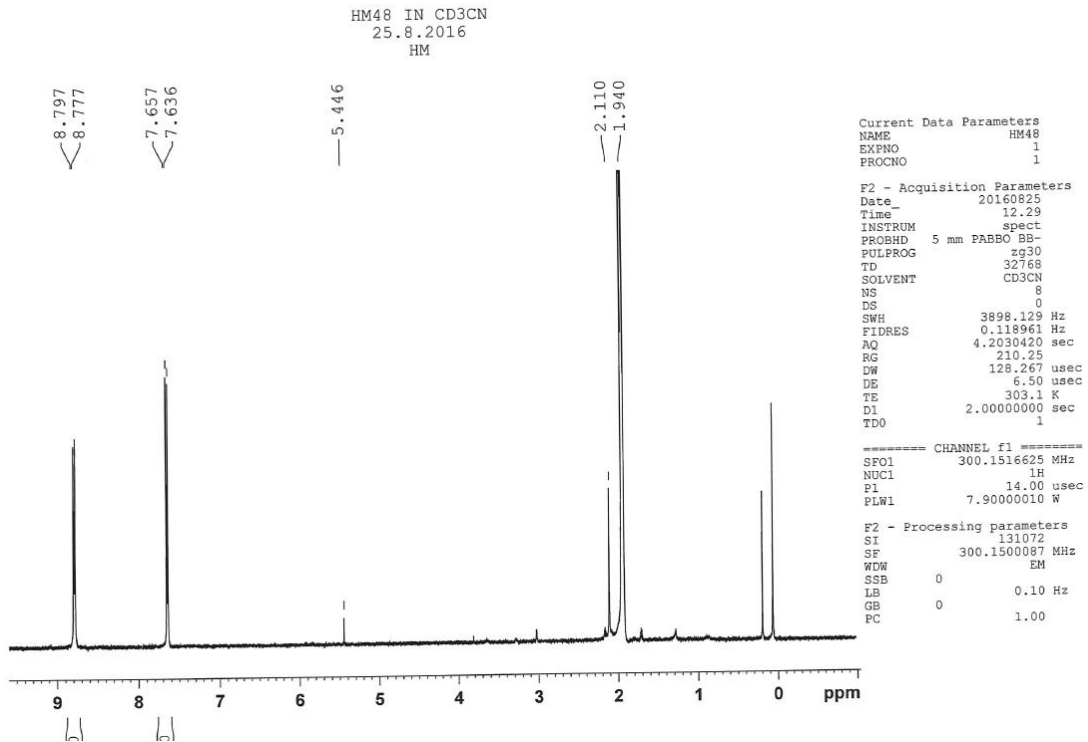
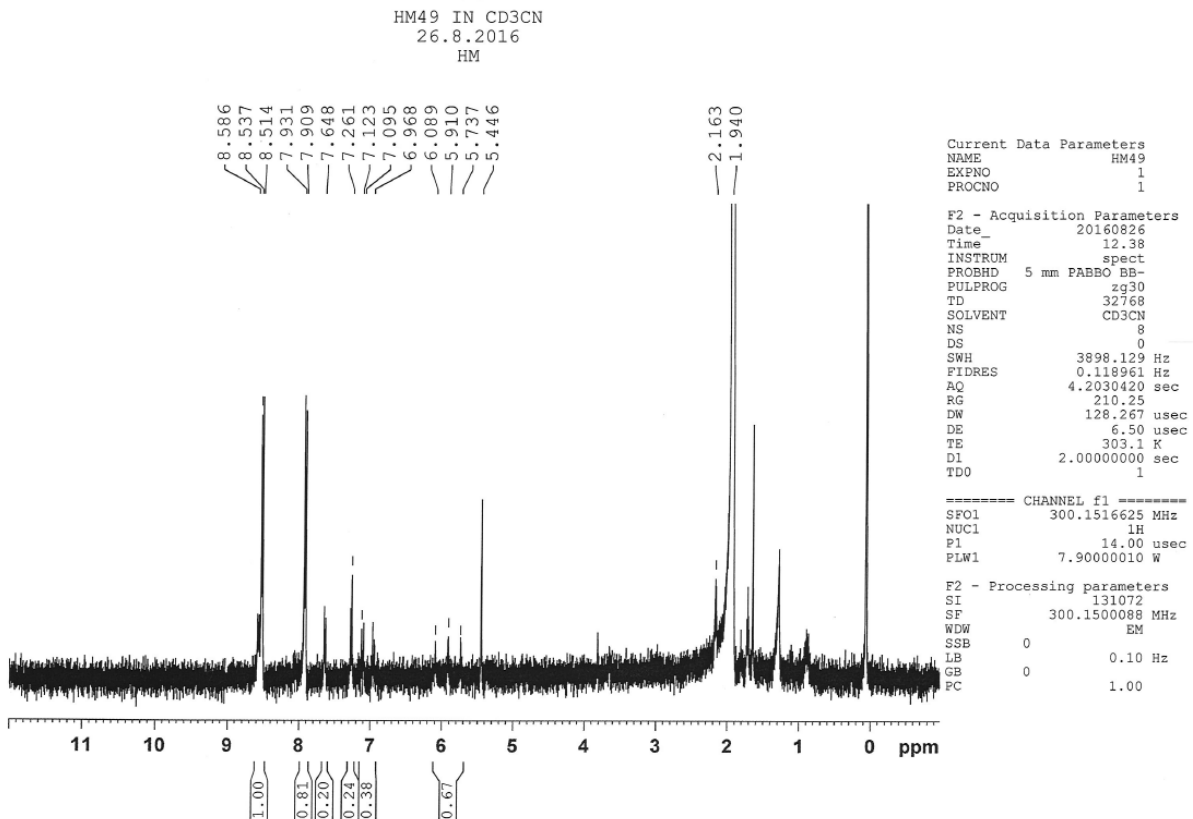
Yhdisteen **39**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen **40**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

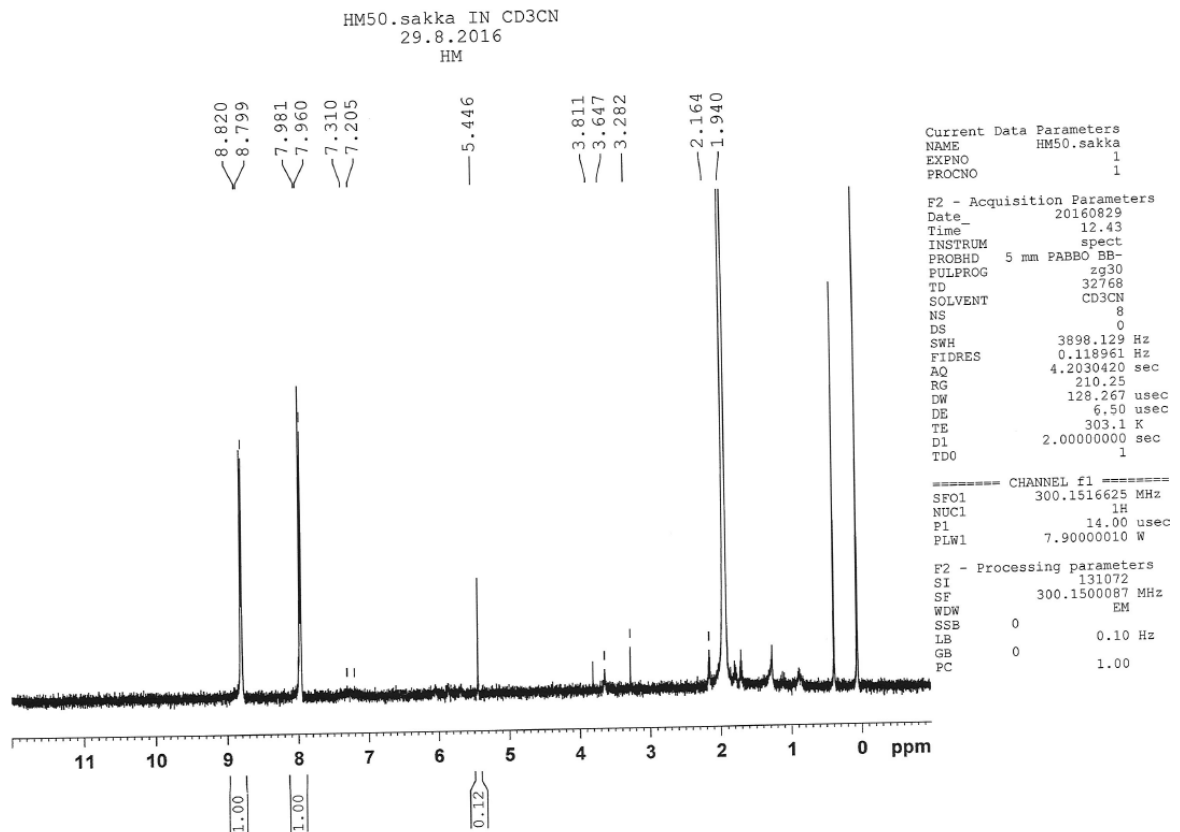
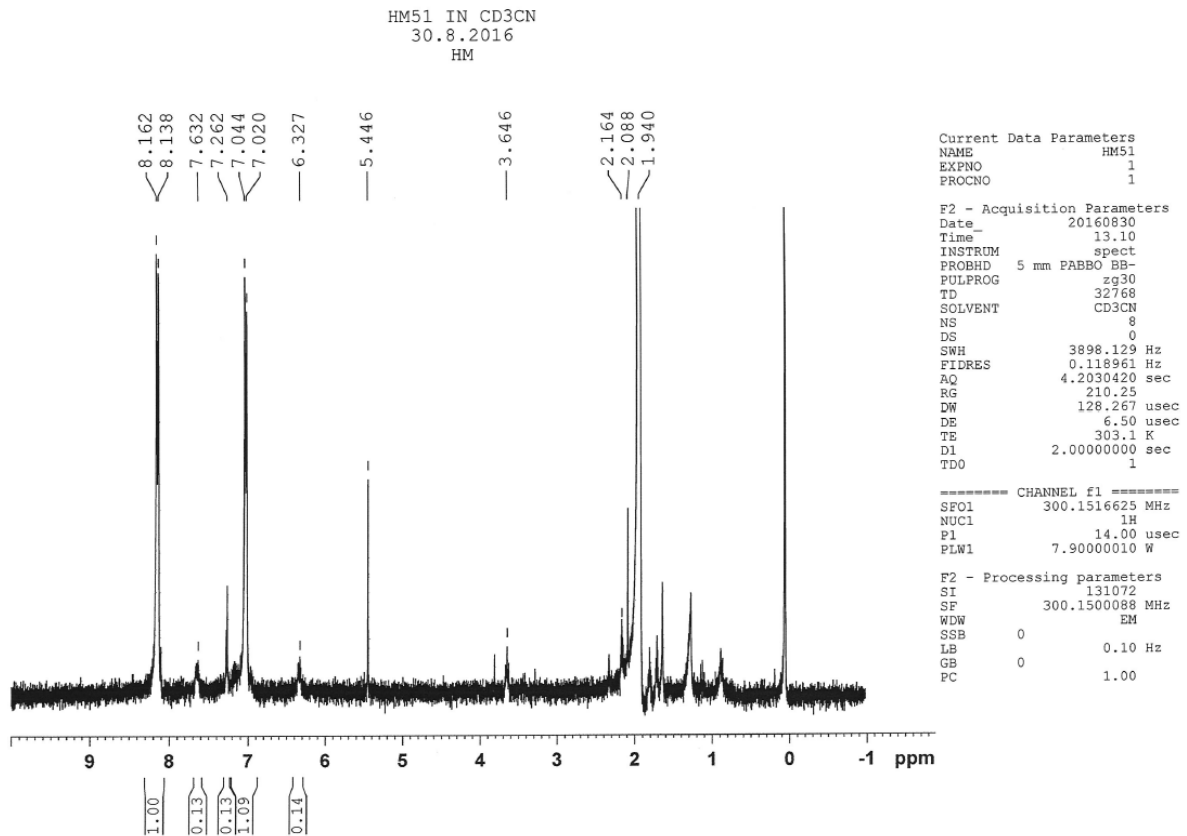
Yhdisteen 41  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen 42  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

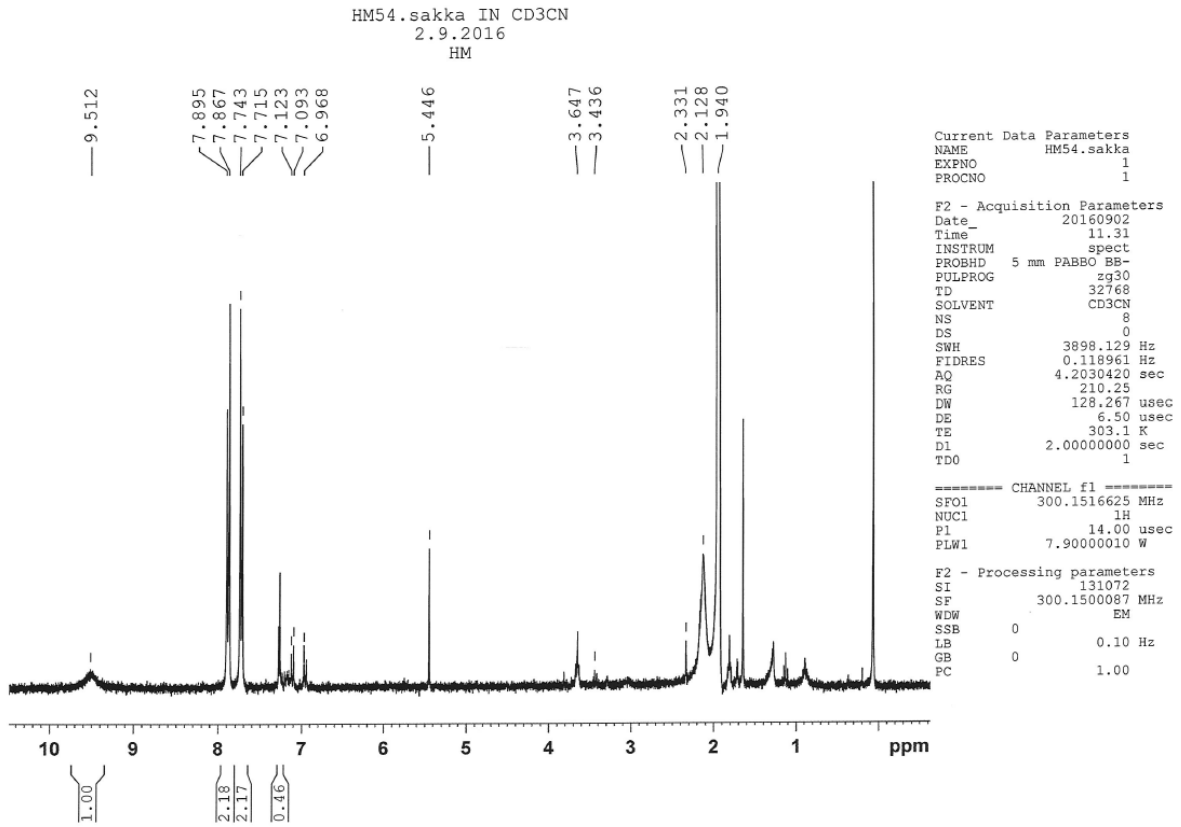
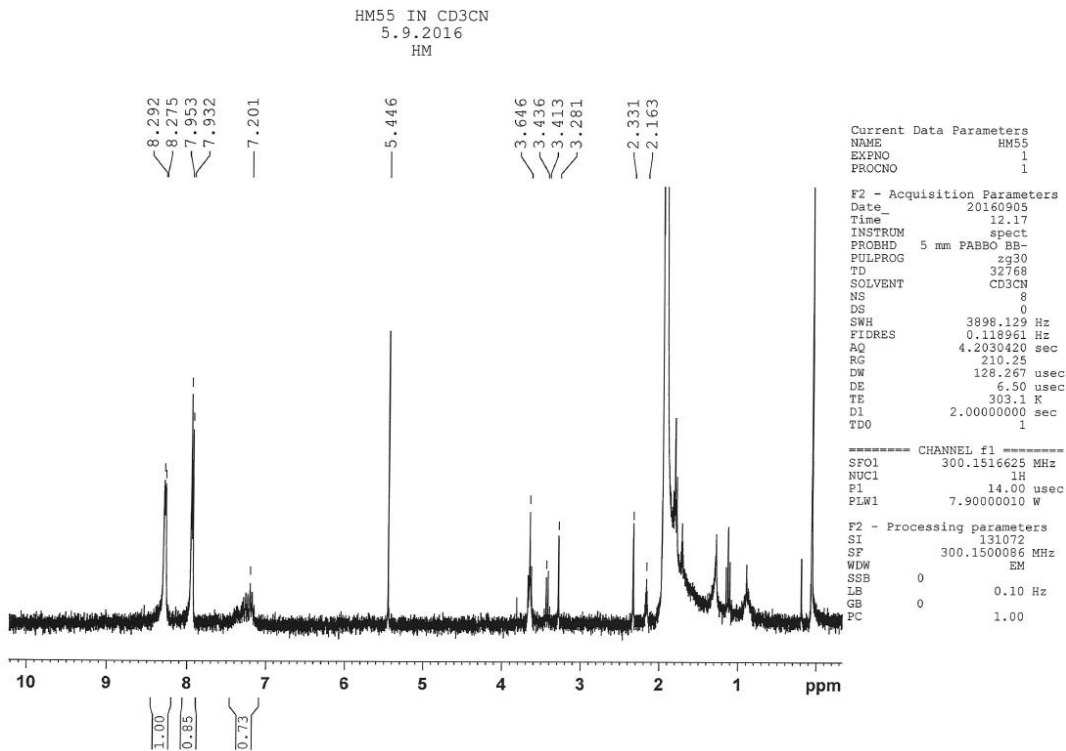
Yhdisteen 43  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen 44  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

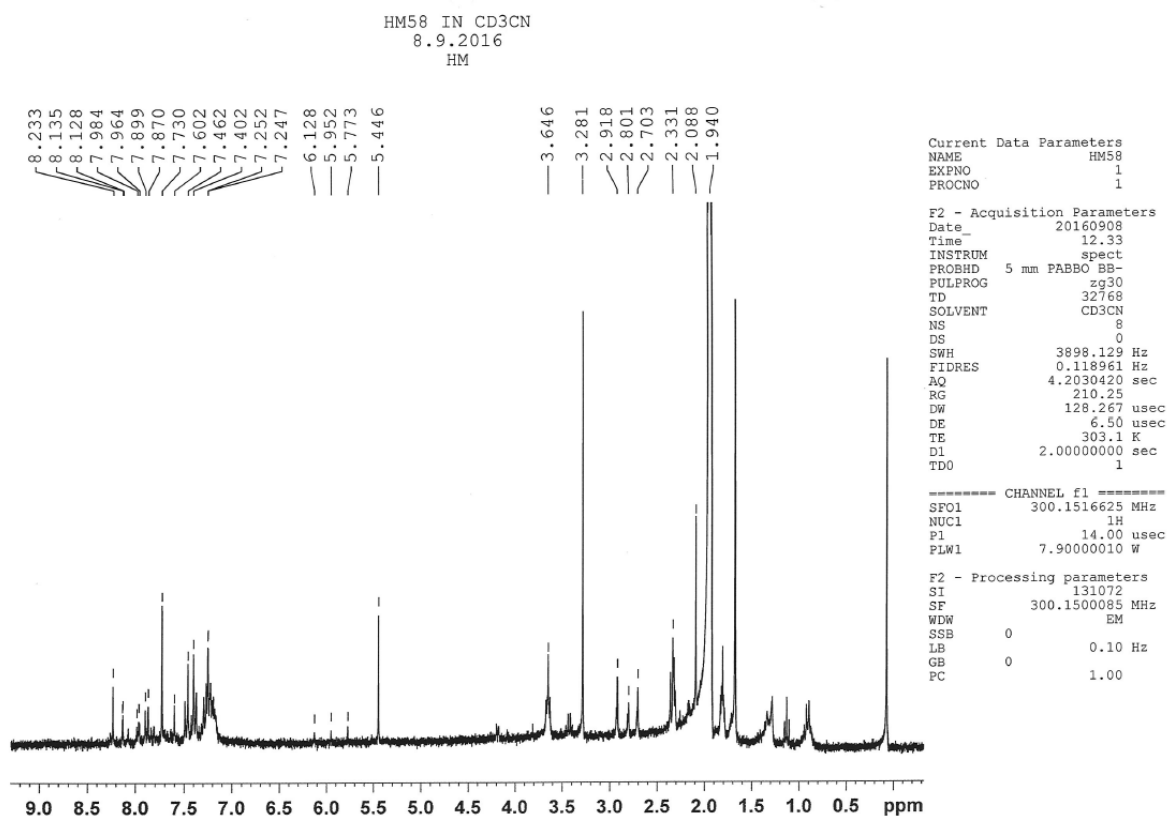
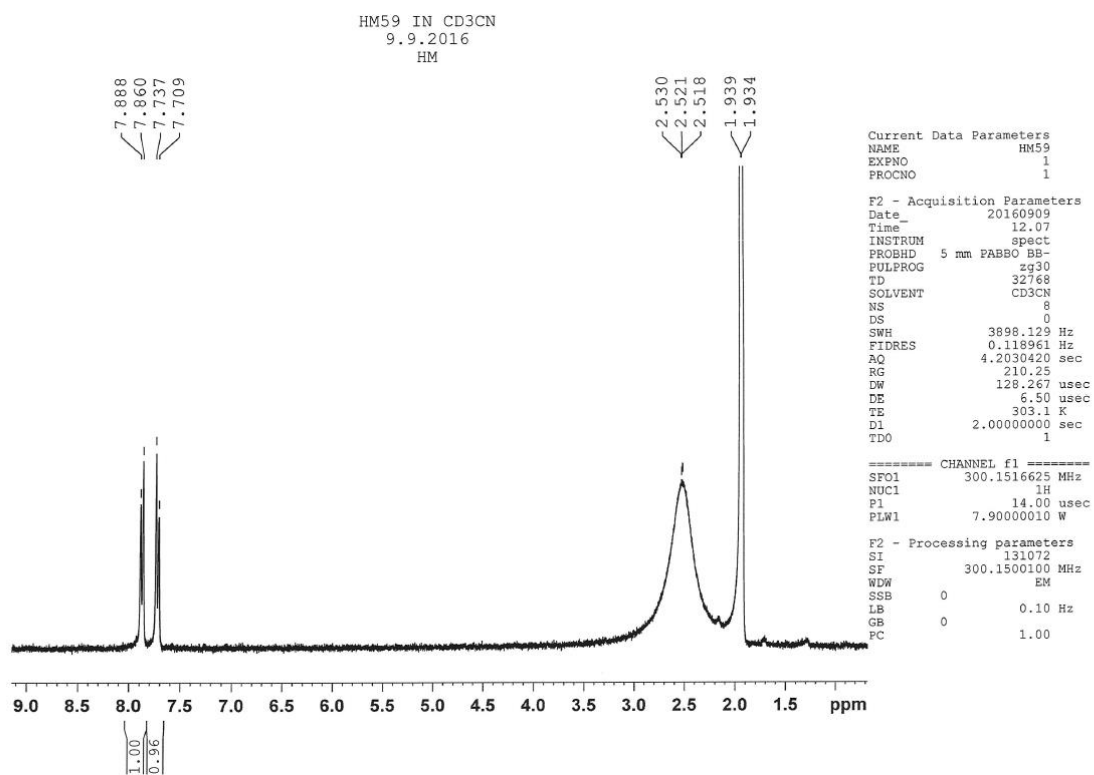


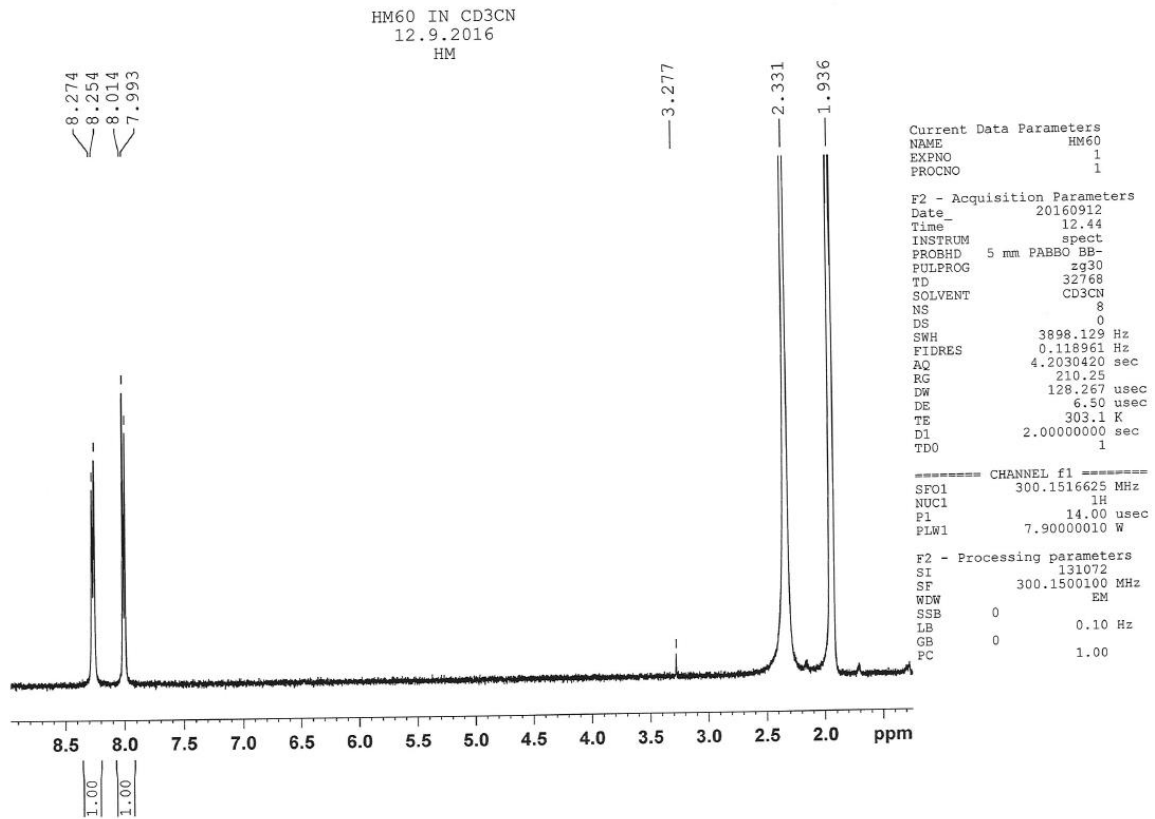
Yhdisteen 46  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen 47  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

Yhdisteen **48**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen **49**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

Yhdisteen 50 <sup>1</sup>H NMR -spektri.Yhdisteen 51 <sup>1</sup>H NMR -spektri.

Yhdisteen **54**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen **55**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

Yhdisteen **58**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.Yhdisteen **59**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.

Yhdisteen **60**  $^1\text{H}$  NMR -spektri.