Lantanoidi- ja siirtymämetalleja sisältävät heterometalliset metalliorgaaniset verkkorakenteet

Pro Gradu-tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Epäorgaanisen ja analyyttisen kemian osasto
6.6.2020
Terhi Kirkkala

Tiivistelmä

Tässä pro gradu -tutkielmassa käsitellään heterometallisia metalliorgaanisia verkkorakenteita (engl. *heterometallic metal-organic frameworks*, HMOF) painottaen lantanoidi- ja siirtymämetalleja sisältäviä rakenteita. Tutkielman kirjallisessa osassa käydään ensin läpi siirtymämetallien ja lantanoidien ominaisuuksia, lyhyesti supramolekyylikemian perusteita sekä metalliorgaanisten verkkorakenteiden (engl. *metal-organic framewoks,* MOF) rakenteellinen määritelmä. HMOF-rakenneosiossa esitellään eri synteesimenetelmiä, karakterisointimenetelmiä ja lantanoidi-siirtymämetalli-systeemien magneettisia ominaisuuksia sekä luminesenssia. Lopuksi esitellään muutamia potentiaalisia sovelluksia, joihin heterometalliset metalliorgaaniset verkkorakenteet voisivat tulevaisuudessa tarjota nykyisiä parempia ratkaisuja.

Kokeellisessa osassa tutkittiin 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaanin karboksimetyyli- ja etyylijohdannaisten kykyä muodostaa heterometallisia kompleksirakenteita ja metalliorgaanisia verkkorakenteita. Lisäksi valmistettiin uudenlaisia asymmetrisiä ligandeja jatkoreagoimalla aiemmassa tutkimuksessa syntetisoituja etyyli-isonikotinaatti-ksyleenibromidi-yhdisteitä 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaaninin kanssa. Tutkimuksen yhteydessä valmistettiin myös asymmetrisiä 1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeni (TBMM) -johdannaisia. Synteesituotteet karakterisoitiin ^{1}H NMR -spektroskopian ja yksikideröntgendiffraktion avulla ja niiden ominaisuuksia sekä puhtautta tarkasteltiin termogravimetrian keinoin.

Kompleksoinnit suoritettiin käyttäen kolmea ligandia, 13 siirtymämetallisuolaa ja yhdeksää lantanoidimetallisuolaa. Kiteytysmenetelminä käytettiin ensisijaisesti diffuusio- ja haihdutuskiteytyksiä. Näiden ohella kokeiltiin muutamia hydrotermisiä synteesejä ja apuligandikiteytyksiä. Kompleksoinnit onnistuivat parhaiten 1:2:1-dioksaanidiffuusio ja -haihdutuskiteytyksistä, joissa metallisuolat oli liuotettu etanoliin ja ligandi veteen. Tutkimuksen yhteydessä ei syntynyt varsinaisia HMOF-rakenteita, mutta yksi heterometallinen Ag,Nd-koordinaatiopolymeeri (engl. *coordination polymer,* CP) kiteytyi. Lisäksi muodostui useita hetero- ja homometallisia kompleksirakenteita, joiden avulla saatiin lisää tietoa ligandien koordinaatiokäyttäytymisestä. Asymmetristen ligandien syntetisoinnin yhteydessä toistuvaksi haasteeksi muodostui tuotteiden hygroskooppisuus sekä lähtöaineiden että tuotteiden liukoisuusominaisuudet. Saadut tuotteet olivat epäpuhtaita tai useamman yhdisteen seoksia, eikä uudelleenkiteytyksissä onnistuttu.

Esipuhe

Työ on tehty 2017 – 2020 Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Kirjallisuus on etsitty yliopiston kirjaston sekä useiden nettitietokantojen ja -hakukoneiden (muun muassa SciFinder, Web of Science) kautta. Kokeellinen osuus suoritettiin syksyn 2017 ja 2018 aikana Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyyttisen kemian osastolla tutkimuslaboratoriossa. Työn valmistuminen piteni poikkeuksellisesti siksi, että työ tehtiin suurimmaksi osaksi töiden ja muiden opiskelujen ohella.

Haluan kiittää ohjaajiani yliopistonlehtori Manu Lahtista sekä tohtorikoulutettava Antti Tiihosta tutkielman ja erikoistyön ohjauksesta. Lisäksi erityiset kiitokset kemian laitoksen hyvikselle Piia Valtolle, jonka ansiosta pääsin yli monesta isosta kuopasta kirjoitusprosessin aikana. Tukenani prosessin aikana ovat olleet myös perheeni ja ystäväni, joiden tuesta olen kiitollinen. Ystävistäni erityiskiitokset Petralle, joka vietti kanssani kymmeniä tunteja videoyhteydessä pakottaen minut kirjoittamaan samalla kannustaen minua ja pitäen minut järjissäni.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä 3

Esipuhe 4

Sisällysluettelo 5

Käytetyt lyhenteet ja vieraskieliset sanat 9

KIRJALLINEN OSA 12

1. Johdanto 13

2. Lantanoidit ja siirtymämetallit 13

3. Supramolekulaariset rakenteet 20

3.1. Isäntä-vieras -vuorovaikutukset 20

4. Metalliorgaaniset verkkorakenteet 26

4.1. Määritelmä ja rakenne 26

4.1.1. Metallinoodit 28

4.2. Kehitys MOF-rakenteissa 29

5. Heterometalliset metalliorgaaniset verkkorakenteet 33

5.1. Synteettiset menetelmät 33

5.1.1. *In situ* -syntetiikka 34

5.1.2. Jälkisynteettiset menetelmät 42

5.2. Karakterisointi 44

5.2.1. Röntgenkristallografia 45

5.2.2. Spektroskopiset menetelmät 48

5.3. Luminesenssi ja magneettiset ominaisuudet 51

6. Sovellukset 56

6.1. Kaasujen varastointi ja erottelu 57

6.2. Sensoritekniikka 61

6.3. Katalyysi 65

6.4. Molekyylimagneetit 70
7. Yhteenveto 73
KOKEELLINEN OSA 75
8. Työn tarkoitus ja tavoitteet 76
9. Käytetyt laitteet ja lähtöaineet 76
10. Synteesit 79
10.1. Lähtöaine R1 82
10.2. Lähtöaine R2 83
10.3. Lähtöaine R3 84
10.4. Yhdiste 1 85
10.5. Yhdiste 1.1 85
10.6. Yhdiste 2 86
10.7. Yhdiste 2.2 87
10.8. Yhdiste 3 87
10.9. Yhdiste 4 88
10.10. Yhdiste 4.1 89
10.11. Yhdiste 4.2 89
10.12. Yhdiste 5 90
10.13. Yhdiste 6 91
10.14. Yhdiste 6.1 92
10.15. Yhdiste 6.2 92
10.16. Yhdiste 6.3 92
10.17. Yhdiste 7 93
10.18. Yhdiste 7.1 94
10.19. Yhdiste 7.2 94
10.20. Yhdiste 8 95
10.21. Yhdiste 8.1 96

10.22. Yhdiste 9 97
10.23. Yhdiste 10 97
10.24. Yhdiste 10.1 99
11. Kompleksoinnit 99
11.1. Kompleksoinnit ligandeilla 1 ja 2 99
11.1.1. Ligandi 2 100
11.1.2. Ligandi 1 105
11.2. Kompleksoinnit ligandilla 3 109
11.2.1. Solvoterminen prosessi 116
11.2.2. Apuligandikiteytykset 117
12. Kiderakenteet 117
12.1. Ligandien ja lähtöaineiden kiderakenteet 118
12.1.1. Ligandi L1 118
12.1.2. Ligandi L1.1 118
12.1.3. Ligandi L1.2 - Ligandin 1 bromidi-heminitraatti-hemihydraatti 118
12.1.4. Ligandit L1.3 ja L1.4 - Protonoituneen ligandin 1 perkloraattisuola ja karboksyylihappo-karboksylaattipari 119
12.1.5. Ligandi L2 120
12.1.6. Ligandi L6 121
12.1.7. Ligandi L7 121
12.1.9. Lähtöaineen R2 kiderakenne 123
12.2. Kompleksit 124
12.2.1. K1 - Sekakiteinen Zn-1 -kompleksi 124
12.2.2. K2 - Diskreetti Zn-3-Nd -kompleksi 125
12.2.3. K3 - Zn-3-Nd -polymeerijuoste 126
12.2.4. K4 - Ag-3-Nd -koordinaatiopolymeeri 127
12.2.5. K5 - Zn-3 -polymeerijuoste 128

12.2.6. K6 - Zn-3 -polymeerijuoste 129
13. Termogravimetriset mittaukset 130
13.1. Yhdiste 1 132
13.2. Yhdiste 2 132
6.3. Yhdiste 4 132
13.4. Yhdiste 5 132
13.5. Yhdiste 6.1 133
13.6. Yhdiste 6.4 133
13.7. Yhdiste 7.2 133
13.8. Yhdiste 8 133
13.9. Yhdiste 10 133
14. Yhteenveto 134
15. Kirjallisuus 136
16. LIITTEET 145

Käytetyt lyhenteet ja vieraskieliset sanat

3-hpya	3-(3-pyridyyli)akryylihappo
3-pya	(3-(3-pyridyyli)akryylaatti)
BF-STEM	Kirkaskenttäinen pyyhkäisyläpäisyelektronimikroskopia *Bright-field scanning transmission electron microscopy*
bpy	2,2-bipyridyyli
CN	Koordinaatioverkko *Coordination network*
CP	Koordinaatiopolymeeri *Coordination polymer*
CT	Varauksen siirto *Charge transfer*
DMF	Dimetyyliformamidi
dttz	4,5-di(5-tetratsolyyli)1,2,3-triatsoli
EDX	Energiadispersiivinen röntgenfluoresenssi analyysi *Energy dispersive X-ray analysis*
EPR	Paramagneettinen elektroniresonanssi *Electron paramagnetic resonance*
EXAFS	Reuna röntgenabsorptio hienorakenne *Edge X-ray absorption fine structure*
fen	1,10-fenantroliini
HMOF	Heterometallinen metalliorgaaninen verkkorakenne *Heterometallic metal-organic framework*

FTIR	Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopia *Fourier-transform infrared spectroscopy*
HSAB-teoria	Kovat ja heikot hapot ja emäkset *Hard and Soft Acid and Base*
LMCT	Ligandilta metallille varauksen siirto *Ligand-to-metal charge transfer*
Ln	Lantanoidi
MLCT	Metallilta ligandille varauksen siirto *Metal-to-ligand charge transfer*
MOF	Metalliorgaaninen verkkorakenne *Metal-organic framework*
NMR	Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*
PSM	Jälkisynteettiset menetelmät *Post-synthetic methods*
PXRD	Jauheröntgendiffraktometria / jauhediffraktio *Powder X-ray diffraction*
pydc	Pyridiini-2,6-dikarboksylaatti
pyen	Metyyli-4-okso-1,4-dihydropyridiini-3-karbaldehydi
SAXS	Pienikulmaröntgensironta *Small-Angle X-ray Scattering*
SBU	Toissijainen rakenneosa *Secondary building unit*

SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskopia *Scanning electron microscope*
STEM-EDX	Pyyhkäisyläpäisyelektronimikroskopia *Scanning transmission electron microscopy*
TEM	Läpäisyelektronimikroskopia *Transmission electron microscope*
TGA	Termogravimetria
TG/DSC	Termogravimetri/differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri
TM	Siirtymämetalli
XANES	Röntgenabsorptio reunan läheinen rakenne *X-ray absorption near edge structure*
XPS	Röntgenfotoelektronispektroskopia *X-ray photoelectron spectroscopy*
XRD	Yksikideröntgenkristallografia *Single-crystal X-ray diffraction*

KIRJALLINEN OSA

1. Johdanto

Metalliorgaaniset verkkorakenteet ovat koordinaatiopolymeereihin (engl. *coordination polymer*, CN) luokittuvia huokoisia verkkorakenteita, joissa orgaaniset ligandit yhdistävät solmu- eli noodikohtien metalli-ioneja jatkuvaksi rakenteeksi. Tutkijat ovat erityisesti kiinnostuneet rakenteiden huokoisuudesta ja kanavistoista, joiden seurauksena näillä rakenteilla on suuri pinta-ala. Suuri pinta-ala ja mahdollisuus vuorovaikutukseen vierasmolekyylien kanssa rakenteen sisä- ja ulkopuolella tekevät metalliorgaanisista verkkorakenteista lupaavia katalyyttisten ja kaasujen erotus-sovellusten kannalta.[1] Heterometallisissa metalliorgaanisissa verkkorakenteissa hyödynnetään kahden eri metalli-ionin ominaisuuksia samassa rakenteessa ja pyritään tehostamaan monometallisten rakenteiden hyödyllisiä ominaisuuksia. Useampien erilaisten metalli-ionien sisällyttäminen samaan rakenteeseen voi saada aikaan epätyypillisiä koordinaatioympäristöjä ja -geometrioita. Lisäksi eri metalli-ionien välille voi muodostua yhteisvaikutuksia (engl. *synergetic effect*), jotka voimistavat haluttuja ominaisuuksia. Useiden HMOF-tutkimusten tavoitteena on ollut hienosäätää alkuperäisen homometallisen rakenteen materiaaliominaisuuksia, kuten selektiivisyyttä tietylle vierasmolekyylille.[2–4] Heterometallisten MOF-rakenteiden tutkimus on vielä alkutekijöissään, mutta kiinnostus tutkimusta kohtaan on kasvussa.

Tässä pro gradu-tutkielmassa käydään läpi heterometallisten metalliorgaanisten verkkorakenteiden synteesimenetelmiä ja ominaisuuksia erityisesti siirtymämetalli- ja lantanoidi-systeemeissä. Erityistä huomiota kiinnitetään luminesenssiin ja magneettisuuteen. Lopuksi esitellään joitakin HMOF-rakenteiden potentiaalisia sovelluksia. Kokeellisessa osassa tutkittiin pääasiassa 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaanin karboksimetyyli- ja etyylijohdannaisten heterometallisten kompleksirakenteiden valmistusta siirtymämetalleilla ja lantanoideilla. Yhdisteitä karakterisoitiin ^{1}H NMR:n, termogravimetrian ja röntgenkristallografian keinoin.

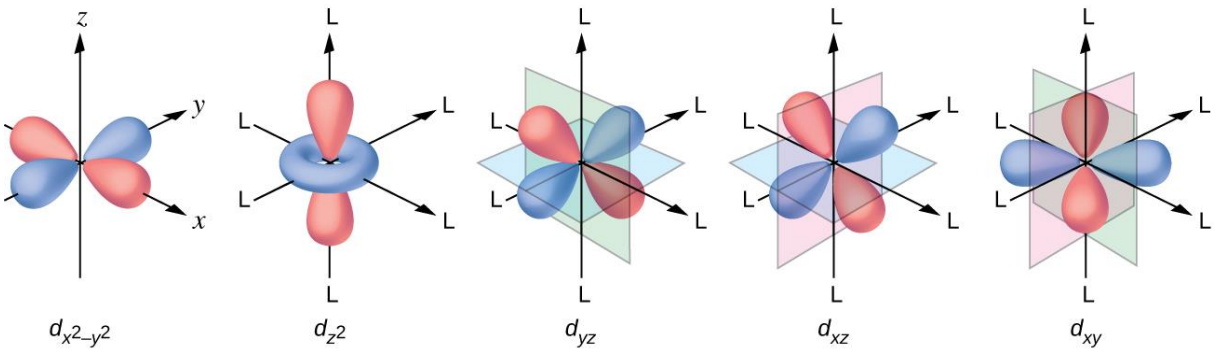
2. Lantanoidit ja siirtymämetallit

Lantanoideihin kuuluvat alkuaineet Ce – Lu (58 – 71), jotka koostavat jaksollisen järjestelmän *f*-lohkon. Yleensä tästä ryhmästä puhuttaessa siihen liitetään alkuaine lantaani (La), vaikka se on elektronikonfiguraatioltaan yksiselitteisesti *d*-lohkon metalli. Lantaanin kemialliset ominaisuudet ovat kuitenkin niin lähellä lantanoidien ominaisuuksia, että eroavaisuuksia ei juurikaan ole. Tästä syystä lyhennettä Ln käytetään yleisesti kuvaamaan

alkuaineita La – Lu (57 – 71). Joskus myös alkuaineista La – Lu nähdään käytettävän nimitystä lantanidit, mutta nimitystä käytetään usein ristiin lantanoidit-nimityksen kanssa. Tässä tutkielmassa siirtymämetalli -nimitystä (engl. *transition metal,* TM) käytetään jaksollisen järjestelmän ryhmien 3 – 12 alkuaineista (lantaania ja aktiniumia lukuun ottamatta, jotka esiintyvät lantanoidien ja aktinidien kanssa) eli jaksollisen järjestelmän lohkon *d* alkuaineista. IUPAC määrittelee siirtymämetallin alkuaineeksi, jolla on osittain täyttynyt *d*-orbitaali tai joka voi muodostaa kationeja, joilla on vajaa *d*-orbitaali.[5] Tästä kriteeristä poikkeavat ryhmän 12 alkuaineet sinkki (Zn), kadmium (Cd) ja elohopea (Hg), sillä niillä on kokonaan täyttynyt [ ]$d^{10}s^2$ -elektronikonfiguraatio ja niiden mahdolliset hapetusluvut tuottavat myös täyden *d*-orbitaalin konfiguraatiot. Joissain tapauksissa näistä alkuaineista käytetään nimitystä jälkisiirtymämetallit (engl. *post-transition metals*) Kuten usein on yksinkertaisuuden takia tapana, tässäkin tutkielmassa nämä alkuaineet sisällytetään siirtymämetalleihin. Ryhmän 3 alkuaineet skandium (Sc) ja yttrium (Y) ovat perustilaltaan [ ]s^2d^1-konfiguraation alkuaineita, mutta ne ovat ominaisuuksiltaan ja esiintyvyydeltään hyvin samankaltaisia lantanoidien kanssa, joten ryhmästä 3 ja lantanoideista käytetään yhteisnimitystä harvinaiset maametallit.[6,7]

d-lohkon metallien elektronikonfiguraatiot noudattavat atomiorbitaalien 3*d*, 4*d* ja 5*d* täyttymistä tiettyjä poikkeuksia lukuun ottamatta (esimerkiksi kromin perustilan elektronikonfiguraatio on [Ar]$4s^1 3d^5$, eikä [Ar]$4s^2 3d^4$). Jaksollisen järjestelmän *d*-lohkon ensimmäisen jakson metallien M^{2+} ja M^{3+} -ionien elektronikonfiguraatiot ovat muotoa [Ar]$3d^n$, joten niiden eri ominaisuudet johtuvat pääasiallisesti *d*-orbitaalien eri täyttymisasteesta. Samantyyppistä yleistystä ei voida tehdä toisen ja kolmannen jakson alkuaineille. *d*-orbitaaleilla ovat energiassa alempana kuin ulommat *p*-orbitaalit, joten ne täyttyvät ensin aiheuttaen siirtymämetalleille tyypilliset ominaisuudet, kuten värilliset ionimuodot. Lantanoidien valenssielektronit sijaitsevat *4f*-orbitaaleilla, jotka ovat alempienergisiä kuin *d*-orbitaalit ja ovat suojassa ympäristöltä. Koska lantanoidien *f*-orbitaalit ovat alempienergisiä kuin edeltävien *d*-lohkon metallien, ne ovat ominaisuuksiltaan samankaltaisia siirtymämetallien kanssa. Siirtymämetalleilla on tyypillisesti useita mahdollisia hapetuslukuja, joiden lukumäärä on suurempi, mitä keskemmällä jaksoa alkuaine sijaitsee jaksollisessa järjestelmässä. Siirtymämetalleilla on tyypillisesti erilaisia katalyyttisiä ominaisuuksia, jotka ovat seurausta niiden kyvystä esiintyä erilaisilla hapetusluvuilla. Eri hapetuslukujen ansioista ne toimivat myös kompleksinmudostajina. Teollisuuden prosessien kannalta molemmat edellä mainitut ominaisuudet ovat nykypäivänä elintärkeitä ja laaja-alaisesti hyödynnettyjä. Tästä trendistä poikkeavat ryhmät 3 (Sc, Y, La) ja 12 (Zn, Cd, Hg), joilla on vain yksi tai kaksi tyypillistä hapetuslukua.[6]

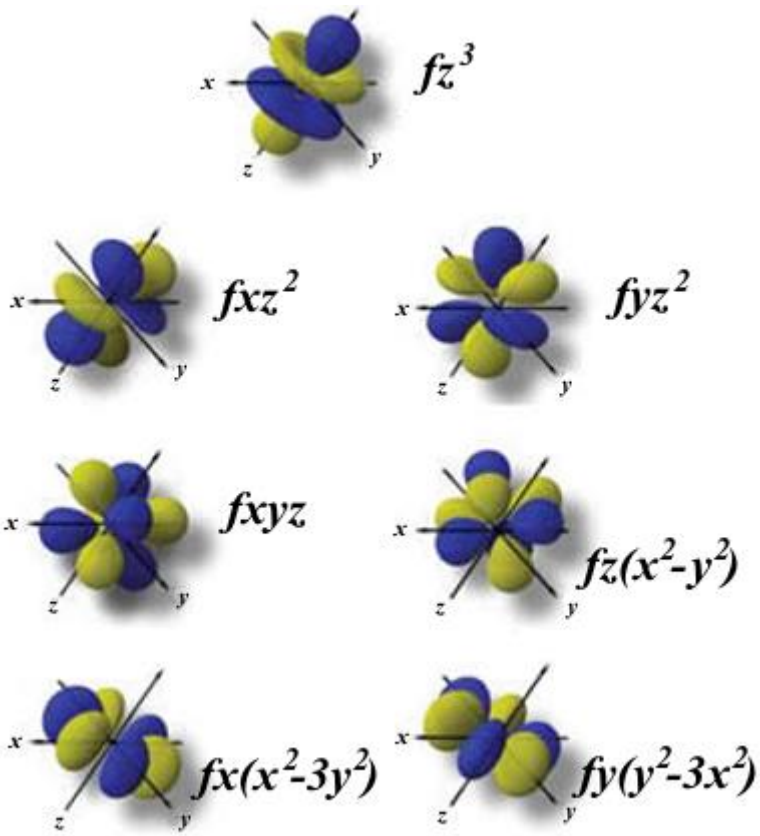
Siirtymämetallien koordinaatio-ominaisuudet perustuvat uloimpien *d*-orbitaalien ominaisuuksiin. *d*-orbitaalien kvanttiluku *l* on kaksi, joten on olemassa viisi degeneroitunutta (engl. *degenerate*) *d*-orbitaalia. Näistä kolmen orbitaalin lohkot (engl. *lobe*) osoittavat koordinaattiakselien väleihin ja kahden muun orbitaalin akselien suuntaisesti (Kuva 1). Ligandien läsnäollessa *d*-orbitaalit silpoutuvat kahteen eri energiaryhmään riippuen ligandien luonteesta ja asettumisesta metalliin nähden. Magneettiset ominaisuudet ja elektroniabsorptiospektri kuvastavat orbitaalien silpoutumista. Kompleksirakenteet jakautuvat tämän perusteella para- ja diamagneettisiin. Paramagneettisuus syntyy parittomien elektronien läsnäolosta, ja mikäli kompleksilla on korkea perustilan spin ja *d*-orbitaaleilla on silpoutumisesta huolimatta parittomia elektroneja, on kompleksi paramagneettinen. Vastaavasti kompleksi on diamagneettinen, kun sillä on matala perustilan spin, jolla ei ole parittomia elektroneja orbitaalien silpoutumisen jälkeen. Tällainen jako esiintyy oktaedrisillä d^4, d^5, d^6 ja d^7 -komplekseilla.[6]



Kuva 1: Viisi *d*-orbitaalia oktaedrisessä ligandikentässä (ligandit poistettu orbitaalista $d_{x^2-y^2}$ selkeyden vuoksi), joista kahden orbitaalin lohkot osoittavat akselien akselien suuntaisesti ja kolmen orbitaalin akselien väleihin.[8]

Yleisesti ottaen siirtymämetallien kompleksirakenteissa suuria koordinaatiolukuja esiintyy tapauksissa, joissa ligandi on kooltaan pieni ja metalli säteeltään suuri. Vastaavasti steerisesti haastavat ligandit suosivat alhaisia koordinaatiolukuja. Usein alhainen koordinaatioluku tarkoittaa, että metallilla on suuri hapetusluku ja ligandit vuorovaikuttavat kompleksissa π-sidosten avulla. Siirtymämetallien kompleksirakenteiden M-L (metalli-ligandi) -vuorovaikutusta kuvaa Kepertin malli, joka yksinkertaistaa metallikeskuksen palloksi, jonka pinnalla ligandit asettuvat koordinaatiogeometriaan toistensa hylkimisvoimien perusteella. Tämä malli jättää sitoutumattomat elektroniparit huomiotta. Tästä seuraa, että rakenteet $[ML_n]$, $[ML_n]^{n+}$ ja $[ML_n]^{n-}$ voivat esiintyä samassa koordinaatiogeometriassa.[6]

Vastaavasti lantanoidien koordinaatio-ominaisuudet juontavat seitsemästä *f*-orbitaalista, jotka kaikki ovat degeneroituneita. Niille käytetään useita eri esitystapoja, mutta niistä yleisin on kuutiollinen joukko (engl. *cubic set*), joka on käytössä kuvassa 2. Orbitaalin f_{xyz} lohkot osoittavat ikään kuin jokaista kuution kahdeksaa kulmaa kohti. Jokainen *f*-orbitaali sisältää kolme eri nooditasoa (engl. *nodal plane*). Uloimmilla *4f*-atomiorbitaaleilla ei ole radiaalista noodia, joten nämä orbitaalit ovat niin sanotusti piilossa *5s*- ja *5p*-orbitaalien takana, eivätkä osallistu kovalenttiseen sitoutumiseen. Lantanoideille niiden tyypillistä +3-ionimuotoa korkeammat ionisaatioluvut eivät ole energeettisesti mahdollisia, mistä johtuu ionimuodon karakteristisuus läpi koko jakson. Koska lantanoideilla on suuri ionisäde, ne suosivat suuria koordinaatiolukuja (6 – 12). Eri koordinaatioluvut ja -geometriat ovat usein seurausta ligandin tai ligandien aiheuttamista steerisistä tekijöistä, sillä degeneroituneiden orbitaalien silpoutuminen kidekentässä (engl. *crystal field*) on vähäistä ja tätä enemmän vaikuttaa spin-ratakytkeytyminen (engl. *spin-orbit coupling*). Tyypillisimmät koordinaatioluvut lantanoideilla ovat 8 ja 9, joita tavataan erityisesti vesiliuoksissa. Steeristen tekijöiden lisäksi metalli-ionin koko vaikuttaa koordinaatiolukuun: ionisäteeltään suuremmilla Ce^{3+} ja Nd^{3+} -ioneilla tavataan myös koordinaatiolukua 10, kun taas pienemmillä Er^{3+} ja Yb^{3+} -ioneilla koordinaatioluku 8 on yleisempi.[9] Lantanoidien koko käyttäytyy poikkeavasti jaksollisen järjestelmän yleisestä trendistä, jonka mukaan säde kasvaa, mitä suurempi on alkuaineen järjestysluku. Lantanoidien tapauksessa ionisäde pienenee, mitä suurempi järjestysluku sen alkuainemuodolla on. Tätä ilmiötä kutsutaan lantanoidien supistumaksi (engl. *lanthanoid contraction*), joka johtuu niiden ytimen suuresta positiivisesta varauksesta, joka kasvaa järjestysluvun kasvaessa. Koska kaikki lantanoidit esiintyvät niille tyypillisessä +3-ionimuodossa, kohdistuu suuremman järjestysluvun alkuaineiden ionien elektroneihin suurempi ytimen vetovoima, mikä johtaa pienempään ionisäteeseen.[7]



Kuva 2: Havainnollistus seitsemästä f-orbitaalista.[10]

Korkeasta positiivisesta varaustiheydestä johtuen lantanoidit voivat toimia kovina Lewisin happoina.[7] HSAB-teorian perusteella niille sopivat ligandit sisältävät voimakkaasti elektronegatiivisia ryhmiä. HSAB-teoria (engl. *Hard and Soft Acid and Base*) on tärkeä peruspilari uusien rakenteiden suunnittelussa.[11] Teoria perustuu Lewisin happo-emäs -jaotteluun: hapot ovat elektroniakseptoreja ja emäkset elektronidonoreja.[12] Hapot sekä emäkset jaotellaan koviin ja pehmeisiin. Teorian mukaan kovat hapot sekä kovat emäkset ja pehmeät hapot sekä pehmeät emäkset muodostavat keskenään kestävämpiä komplekseja, koska niiden uloimpien miehitettyjen (HOMO) ja alimpien miehittämättömien (LUMO) orbitaalien väliset erot ovat lähempänä toisiaan. HSAB-teorian avulla voidaan arvioida kompleksin muodostumista: lantanoidit sekä siirtymämetallit muodostavat vuorovaikutuksia happi- ja typpidonorien kanssa, mutta lantanoidit suosivat lähes poikkeuksetta happidonoreja.[13] Yleisesti lantanoidit ovat kovempia happoja, joten ne suosivat kovempia donoreja kuin siirtymämetallit.[14] Tietojen perusteella on ainakin teoriassa mahdollista päätellä, missä järjestyksessä itsejärjestyminen tapahtuu sekä millaista kilpailua systeemissä ilmenee.

Molempien alkuaineryhmien keskeisiä ominaisuuksia ovat niiden luminesenssi ja magneettiset ominaisuudet, jotka ovat seurausta niiden elektronirakenteesta.

Siirtymämetallien sekä lantanoidien käyttö muun muassa televisioissa, loisteputkivalaisimissa ja muissa luminoivissa materiaaleissa pohjautuu niiden muodostamien yhdisteiden emission väriin sekä voimakkuuteen. Molempien ryhmien metalleilla esiintyy Laporteen säännön mukaan kiellettyjä $d-d$ tai $f-f$ -siirtymiä. Laporteen säännön mukaan sallitut siirtymät tapahtuvat sellaisten energiatasojen välillä, joilla on sama multiplisiteetti. Esimerkiksi siirtymä perustilan singlettitilalta S_0 energiassa seuraavalle singlettitilalle S_1 on sallittu siirtymä, jonka purkautuessa tapahtuvaa emissiota kutsutaan fluoresenssiksi. On kuitenkin mahdollista, että viritystila purkautuu säteilemättömästi singlettitilalta S_1 triplettitilalle T_1, joka on energiassa alhaisimpana oleva triplettitila. Varauksen purkautumista tältä triplettitilalta kutsutaan fosforesenssiksi, jonka kesto ja intensiteetti on huomattavasti fluoresenssia pidempi. Fosforesenssi on siis Laporteen säännön mukaan kielletty siirtymä, jossa elektronin spini vaihtuu. Siirtymämetallien valintasääntöjen mukaisesti sallitut siirtymät ovat $p-d$ -siitymiä ja lantanoideilla $d-f$ -siirtymiä, mutta molempien havaitut signaalipiikit ovat leveitä ja alttiita ympäristön vaikutuksille.[6,7]

Siirtymämetallikompleksien, kuten $[\mathrm{Cr(OH_2)_6}]^{2+}$, värillisyys johtuu $d-d$ -siirtymistä. Värin intensiteetti on heikko, koska emission aikaansaavia siirtymiä tapahtuu vain vähän, mikä on tyypillistä suurimmalle osalle värillisistä siirtymämetalliyhdisteistä. Vastaavasti $f-f$ -siirtymiä tapahtuu vähän, mutta koska *4f*-orbitaalit ovat vielä paremmin suojassa kuin *3d*-orbitaalit, havaitut $f-f$ -siirtymät ovat terävämpiä, eikä niiden sijainti spektrissä muutu juurikaan kompleksinmuodostuksen yhteydessä. *4f*-orbitaalien parempi suoja selittää lantanoidien, miksi niiden emissiot ovat karakteristisesti voimakkaampia, väriltään puhtaampia ja kestoltaan pidempiä kuin siirtymämetallien. Lisäksi Laporteen sääntö ei päde, jos systeemissä esiintyy spin-ratakytkeytymistä (esimerkiksi singlettitilan sekoittumista triplettitilan kanssa), mikä on tyypillistä lantanoidikomplekseille. Vastaavaa esiintyy myös siirtymämetallikomplekseilla, joilla *p*- ja *d*-orbitaalit sekoittuvat keskenään, mutta ilmiö on harvinaisempaa kuin lantanoidien tapauksessa. Tästä huolimatta Laporteen säännön kielletyt siirtymät ovat harvinaisia ja kompleksirakenteilla havaitut luminesenssit ovat useimmiten seurausta varauksen siirrosta (engl. *charge transfer*), jota käsitellään kappaleessa 5.3.[6,7]

Magneettiset ominaisuudet ovat seurausta elektronien magneettisista momenteista. Magneettisen momentin toinen komponentti on kytköksissä spinimpulssimomenttiin (engl. *spin angular moment*) ja toinen rataimpulssimomenttiin (engl. *orbital angular moment*) eli magneettisuus on kytköksissä spiniin sekä orbitaaleihin. Siirtymämetallien ensimmäisen jakson metalleille jälkimmäinen komponentti voidaan jättää huomiotta, ja magneettinen momentti μ voidaan määrittää parittomien elektronien lukumäärän perusteella. Toisen ja

kolmannen jakson siirtymämetallien tapauksessa kidekentän silpoutuminen on suurempaa, eikä spinratakykeytymistä voida jättää huomiotta. Näiden metallien efektiivinen magneettinen momentti voidaan määrittää kokeellisesti mitatun molaarisen magneettisen suskeptibiliteetin avulla. Lantanoidien tapauksessa spinratakytkeytymisellä on suuri merkitys, mutta kidekentän silpoutuminen voidaan jättää huomiotta.[6,7] *f*-elektronien häiritsemättömästä rataimpulssimomentista johtuen lantanoidi-ionien magneettisuus on hyvin anisotrooppista.[15] Lantanoidi-ionien magneettiset momentit 298 K lämpötilassa ovat välillä 2,3 – 10,5. Dysprosium- ja holmium-ioneilla on lantanoideista korkeimmat magneettiset momentit (10,3 – 10,5).[6] Dysprosium-ionien tapauksessa anisotrooppisuudella on suuri vaikutus sen kompleksien magneettisiin ominaisuuksiin, sillä yksi sen anisotrooppisuuteen vaikuttavista tekijöistä on kytköksissä ligandikenttään ja sitä kautta ligandien luonteeseen sekä koordinaatiokäyttäytymiseen.[16] Ensimmäisen jakson siirtymämetalli-ionien vastaavat magneettiset momentit ovat 1,7 – 6,0, joista suurimmat havaitut ovat Mn^{2+}- ja Fe^{3+}-ioneilla (5,7 – 6,0). Toisen ja kolmannen jakson siirtymämetallien magneettiset momentit vaihtelevat suuresti kompleksirakenteiden välillä, eivätkä lasketut ja havaitut arvot useimmiten vastaa toisiaan.[7]

Siirtymämetallit sekä lantanidit ovat luonnostaan paramagneettisia eli niillä on parittomia elektroneja. Paramagneettiset atomit voivat kytkeytyä toisiinsa, mikäli ne ovat tarpeeksi lähellä toisiaan tai niiden välissä olevat atomit tai molekyylit voivat välittää magneettisia vuorovaikutuksia. Vuorovaikutus voi saada aikaan ferro- tai antiferromagnetismia. Ferromagnetismi tehostaa paramagnetismia, sillä suuri ala magneettisia dipoleja asettuu keskenään samansuuntaisesti. Antiferromagnetismissa dipolit ovat vastakkain. Molemmat ovat riippuvaisia lämpötilasta: ferromagnetismi ilmenee ainoastaan Curie-lämpötilan (T_C) alapuolella ja antiferromagnetismia vain Néel-lämpötilan (T_N) alapuolella. Muilla lämpötila-alueilla esiintyy tavallista paramagnetismia. Toisinaan esiintyy myös ferrimagnetismia, jossa on vastakkaisia dipoleja kuin antiferromagnetismissa, mutta dipolien lukumäärä tai voimakkuus on pienempi.[6]

Siirtymämetalleja havaitaan vaihtelevasti paikoittaisina esiintyminä ja monentyyppisinä yhdisteinä. Erityisesti erot jaksojen välillä ovat huomattavia. Esimerkiksi rauta on hyvin yleinen ja työstettävä alkuaine maankuoressa, joka esiintyy useimmiten hapetusluvuilla +2 tai +3 muodostaen vihreän tai keltaisen vesiliuoksen. Sen alapuolella jaksollisessa järjestelmässä oleva rutenium (Ru) kuuluu platinaryhmään ja suosii hapetusasteita +2, +3 sekä +4 muodostamatta värillisiä vesiliuoksia, eikä kestä mekaanista työstämistä samoin kuin Fe. Yleisesti ottaen siirtymämetallit ovat fyysisesti kovia, mekaanisesti työstettäviä sekä hyvin

sähköä ja lämpöä johtavia.[6] Lantanoidit puolestaan ovat pehmeitä, hopeanvärisiä metalleja, jotka synteettistä prometiumia lukuun ottamatta esiintyvät maankuoressa toistensa yhteydessä mm. fosfaatteina, oksideina sekä sulfaatteina. Lantanoidit ovat poikkeuksellinen ryhmä, sillä kaikki kyseiset alkuaineet esiintyvät pääasiassa hapetusasteella +3 ja yhteistä ionimuotoa kuvataan merkinnällä Ln^{3+}, mistä johtuu niiden esiintyminen toistensa yhteydessä. Lisäksi lantanoidien päämineraaliyhdisteitä ovat silikaatit, karbonaatit ja fluoridit. Eri lantanoidien ominaisuudet ovat niin samanlaisia, että niiden talteenotto yksittäisinä alkuaineina on vaikeaa. Lisäksi runsaasti lantanoideja sisältäviä mineraaleja on vähän, ja niissäkin pitoisuudet ovat varsin pienet. Yleisimmät lantanoideja sisältävät ovat bastnäsiitti ja monatsiitti.[7]

3. Supramolekulaariset rakenteet

Supramolekulaariset rakenteet eroavat niin sanotuista perinteisistä molekyylirakenteista vuorovaikutustensa osalta. Perinteinen kemia keskittyy molekyylin muodostavien atomien kovalenttiseen eli vahvaan sitoutumiseen. Supramolekyylikemiassa tarkastellaan komponenttien välisiä vuorovaikutuksia sekä sidoksia, jotka voivat vaihdella hyvin heikoista Van der Waals voimista aina kovalenttiseen koordinaatiositoutumiseen. Näin ollen supramolekulaariset rakenteet koostuvat erilaisista molekyyleistä, ioneista tai molekyyliryppäistä, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa eri vahvuisin vuorovaikutuksin muodostaen järjestyneen kokonaisuuden. Supramolekyylikemian avulla jäljitellään luonnon mekanismeja, mutta yksinkertaistetussa ja hallittavammassa muodossa. Esimerkiksi isäntä-vieras -rakenteet jäljittelevät entsyymien toimintaa. Isännässä on entsyymin tapaan sitoutumiskohta, johon vieras eli substraatin vastine voi kiinnittyä. Isäntä-vieras -vuorovaikutusten lisäksi supramolekyylikemian piiriin lukeutuvat muun muassa molekyylikoneet (engl. *molecular machines*), itsejärjestyminen (engl. *self-assembly*) ja molekulaarinen tunnistus (engl. *molecular recognition*). Näitä käytetään hyväksi erityisesti biolääketieteen alalla tuottamaan biologisia mekanismeja vastaavia hoitomenetelmiä. Tässä osiossa käsitellään supramolekyylikemian perusperiaatteita, jotka ovat tärkeässä asemassa myös MOF-rakenteiden ja niiden toiminnallisuuksien ymmärtämisessä.[12]

3.1. Isäntä-vieras -vuorovaikutukset

Isäntä-vieras -vuorovaikutuksissa suurempi molekyyli sitoo pienemmän molekyylin tai ionin heikkojen vuorovaikutusten avulla. Isäntä määritellään yleisimmällä tasolla molekyyliksi, jolla on yksi tai useampi konvergoiva (engl. *convergent*) sitoutumispaikka (engl. *binding site*). Sitoutumispaikassa sijaitsee funktionaalinen ryhmä, johon vieras sitoutuu esimerkiksi vetysitoutumisen avulla. Vieras määritellään molekyyliksi tai ioniksi, joka kykenee

elektrostaattisesti sitoutumaan isännän sitoutumispaikkaan. Lisäksi sen on oltava kooltaan ja konformaatioltaan sopiva. Systeemin selektiivisyys kasvaa, mikäli vieraan on sovittava isäntämolekyylin tyhjään tilaan tai rakenteen painaumaan. Supramolekulaarisissa systeemeissä eri osaset vuorovaikuttavat elektrostaattisin vuorovaikutuksin puhtaasti kovalenttisten vuorovaikutusten sijaan. Tämä tarkoittaa, että mahdollisia vuorovaikutustapoja on valtava määrä. Niistä tärkeimmät ovat kuitenkin ioni-ioni-, ioni-dipoli-, dipoli-dipoli-, vetysidos-, kationi-π-, anioni-π-, π-π-, Van der Waals-, täyden valenssiorbitaalin vuorovaikutukset ja kiderakenteen muodostumisvaikutukset (engl. *crystal close packing*). Ionisidoksen voimakkuus on kaikkein lähinnä kovalenttisen sidoksen voimakkuutta ja nimensä mukaisesti esiintyy vastakkaisten varausten omaavilla ioneilla. Ioni-dipoli-vuorovaikutuksia esiintyy ionin ja poolisen molekyylin välillä (esimerkiksi Na^+ ja vesimolekyyli) kiinteässä ja liuostilassa. Supramolekyylikemiassa ioni-dipoli-vuorovaikutuksia esiintyy komplekseissa kationin ja sen makrosyklisen ligandin välillä. Esimerkiksi kruunueetterien tapauksessa eetterin happiatomit toimittavat poolisen molekyylin virkaa, koska kationin positiivinen varaus vetää puoleensa happiatomien vapaita elektronipareja. Myös koordinaatiosidokset luetaan ioni-dipoli-vuorovaikutusten piiriin, koska vuorovaikutus on pääasiallisesti elektrostaattista poolittomien metallikationien ja elektronirikkaiden ryhmien välillä.[12]

Vetysitoutuminen on dipoli-dipoli-vuorovaikutuksen erikoistapaus ja yksi tärkeimmistä vuorovaikutuksen muodoista supramolekyylikemiassa, sillä vetysitoutuminen vaikuttaa suuresti molekulaarisiin ominaisuuksiin. Vetysitoutumisessa elektronegatiiviseen atomiin (tai pooliseen ryhmään) kovalenttisesti sitoutunut vetyatomi hakeutuu kohti lähellä olevaa dipolia (esimerkiksi viereisessä molekyylissä tai funktionaalisessa ryhmässä). Vetysidos on myös suhteellisen vahva sitoutumisen muoto, merkittävästi suuntautunut ja sitä esiintyy moninaisissa systeemeissä eli sidos ei ole rajoittunut pelkästään hyvin elektronegatiivisiin donoreihin, kuten N- ja O-atomeihin, vaan sitä esiintyy myös systeemeissä, joissa vetyatomi on sitoutuneena hiiliatomiin. Supramolekyylikemiassa vetysitoutuminen onkin aina läsnä jossakin muodossa, sillä ne esimerkiksi luovat monien proteiinien muodon ja ovat osa substraattien tunnistusta monien entsyymien tapauksessa, mikä on yksi perinteisimmistä esimerkeistä isäntä-vieras -vuorovaikutuksesta. Koska donoreina voi toimia suuri määrä elektronegatiivisuudeltaan erilaisia atomeja sekä ryhmiä, myös vetysidoksen vahvuus vaihtelee systeemistä riippuen. Yleisesti vetysitoutuminen jaetaan vahvaan (60 – 120 kJ mol^{-1}), keskivahvaan (16 – 60 kJ mol^{-1}) ja heikkoon (< 12 kJ mol^{-1}) vetysitoutumiseen. Vahvassa vetysitoutumisessa on eniten kovalenttistä luonnetta, ja vetyatomi sijaitsee suurin piirtein yhtä kaukana donori- ja akseptoriatomeista sidoksen ollessa

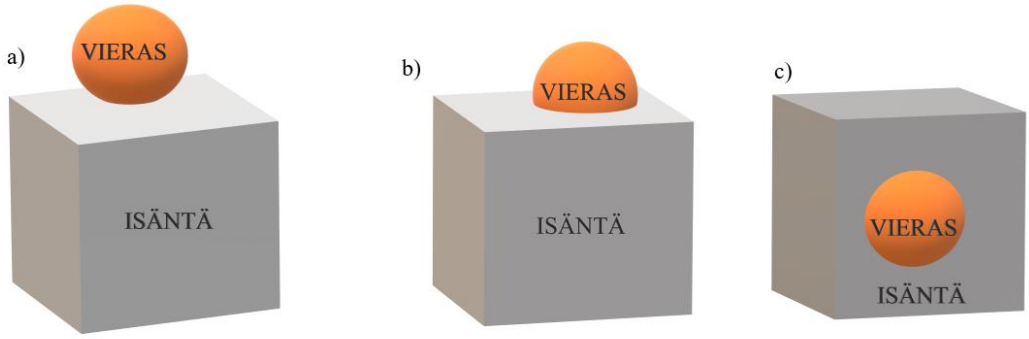
lähes lineaarinen. Vahvaa vetysitoutumista esiintyy vahvan hapon ja hyvän akseptoriryhmän välillä (vahva emäs). Yksi vahva vetysidos kutakin yhdisteen molekyyliä kohti saattaa määrittää yhdisteen rakenteen kiinteässä tilassa sekä vaikuttaa myös liuos- ja kaasuolomuodoissa. Keskivahva vetysitoutuminen on pääasiassa elektrostaattista, ja sitä esiintyy neutraalien donorien ja akseptorien tapauksessa vapaiden elektroniparien kautta. Nämä vuorovaikutukset eivät ole lineaarisia, vaan hieman taipuneita. Heikot vetysidokset ovat kokonaan elektrostaattisia vuorovaikutuksia, jotka ovat epälineaarisia. Heikkoa vetysitoutumista esiintyy heikoilla donoreilla ja akseptoreilla, kuten C – H -ryhmät, aromaattisset renkaat ja siirtymämetalleilla. Heikot vetysidokset vaikuttavat rakenteen pysyvyyteen.[12]

Täyden valenssiorbitaalin vuorovaikutuksiin kuuluvat toissijaiset sidokselliset vuorovaikutukset (engl. *secondary bonding interactions*), halogeenisidokset ja metallofiiliset vuorovaikutukset. Nämä vuorovaikutukset ovat voimakkuudeltaan samaa suuruusluokkaa keskivahvojen vetysidosten kanssa. Varaukseltaan neutraalien täyden valenssiorbitaalin atomien vuorovaikutukset johtuvat elektronien korrelaatiovaikutuksista, joita raskaiden metallien suhteelliset vaikutukset (engl. *relativistic effects*) voimistavat. Tästä johtuen täyden valenssiorbitalin vuorovaikutukset ovat huomattavimpia raskailla metalleilla (esimerkiksi elektronirakenteilla d^8 ja $d^{10}s^2$) ja raskaammilla halogeeneilla. Toissijaisia sidoksellisia vuorovaikutuksia esiintyy raskailla halogeeneilla ja kalkogenidien (engl. *chalcogenide*) alkuaineilla (muun muassa Cl, Br ja S), jotka ovat sitoutuneet kovalenttisesti raskaaseen multivalenttiin alkuaineatomiin, kuten Se, Hg, Sn, Pb, Sb ja Te, joka on sidoksen akseptori. Akseptori vuorovaikuttaa toisen halogeeni- tai kalkogenidi-atomin kanssa toissijaisella sidoksellisella vuorovaikutuksella, jossa ei-sidoksellinen vapaa elektronipari siirtyy akseptorin ja halogeeni- tai kalkogenidi-atomin kovalenttisen sidoksen hajottavalle σ^*-orbitaalille.[12]

π-vuorovaikutuksissa yhdisteen jaetut π-elektronit osallistuvat heikkoon elektrostaattiseen vuorovaikutukseen joko toisten π-elektronien, kationien tai anionien kanssa. Esimerkiksi kaliumioni vuorovaikuttaa bentseenirenkaan kanssa on kationi-π-vuorovaikutuksella. Epämetallisten kationien (esim. RNH_3^+) vuorovaikutus kaksoissidosten kanssa voidaan tulkita heikoksi vetysitoutumiseksi. Anioni-π-vuorovaikutusta esiintyy pysyvillä varauksen siirtoon (engl. *charge transfer*) kykenevillä komplekseilla, joissa anioni vuorovaikuttaa elektroniköyhien aromaattisten yhdisteiden kanssa. π-π-vuorovaikutuksia esiintyy vastaavasti sellaisten aromaattisten renkaiden välillä, joista toinen on elektroniköyhä ja toinen elektronirikas. Van der Waals vuorovaikutukset ovat heikkoa elektrostaattista vuorovaikutusta

hetkellisten dipolien kanssa, joita esiintyy suurimmalla osalla polarisoituvista molekyyleistä. Vuorovaikutuksen merkitys systeemissä kasvaa kontaktipinta-alan kasvaessa ja supramolekyylikemiassa niillä on suuri merkitys rakenteen sisäisten vierasmolekyylien sitoutumisen kannalta (esimerkiksi MOF-rakenteiden kanavistoissa). Vastaavasti kiderakenteissa molekyylit pakkautuvat niin, että vuorovaikutuspinta-ala on mahdollisimman suuri, jonka voidaan myös laskea ohjaavaksi vuorovaikutukseksi, vaikka kyse on käytännössä Van der Waals vuorovaikutusten maksimoinnista. Tästä syystä kiderakenteet, joissa on paljon vapaata (tai liuotinmolekyylien täyttämää) tilaa, ovat harvinaisia. Tällaisia rakenteita ovat muun muassa zeoliitit ja MOF-rakenteet, jotka ovat rakenteeltaan riittävän jäykkiä pysymään koossa ilmanpaineen ja rakenteen niin sanotun tyhjän tilan välisestä paine erosta huolimatta.[12]

Vierasmolekyyli voi sitoutua isäntärakenteeseen kapselimaisesti (engl. *capsular*), pesämäisesti (engl. *nesting*) tai lintu orrella -tyylisesti (engl. *perching*) (Kuva 3). Sitoutumistyyli määrittelee osan sovellusten kannalta tärkeimmistä ominaisuuksista. Yleisesti ottaen, mitä enemmän isäntämolekyylin rakenne ympäröi vierasta, sitä vaikeammin vieras on irrotettavissa. Tällöin isännän ja vieraan välinen affiniteetti on eksponentiaalisesti suurempi verrattaessa tasomaiseen sitoutumiskohtaan isäntärakenteessa (lintu orrella). Pesämäisessä sitoutumisessa vieras sitoutuu isännän koloon tai painaumaan, jolloin se on osittain vuorovaikutuksessa ympäristön kanssa. Systeemin stabiilisuus vaihtelee suuresti isännän sekä vieraan vuorovaikutusten voimakkuuden mukaan. Kompleksi voi purkautua isännän tai vieraan hajoamatta, kuten lintu orrella -sitoutumisessa. Lintu orrella -tyylisesti liuostilassa sitoutunut vieras on kolmesta sitoutumistyylistä eniten vuorovaikutuksessa ympäröivien liuotinmolekyylien kanssa. Tietyissä tapauksissa liuotinympäristö tasapainottaa syntynyttä supramolekyylistä rakennetta. Esimerkiksi rakenteet, jotka sitoutuvat vetysitoutumalla ovat stabiileimpia poolittomissa liuottimissa. Toisaalta sama systeemi on epästabiili poolisessa liuottimessa. Lisäksi liuottimesta riippuen pistemäisten sitoutumiskohtien (esimerkiksi vetysitoutuminen tai dipolaarinen sitoutuminen) sijaan pinta-alan, van der Waals -voimien ja hydro- ja solvofobisten vuorovaikutusten merkitys kasvaa.[17]



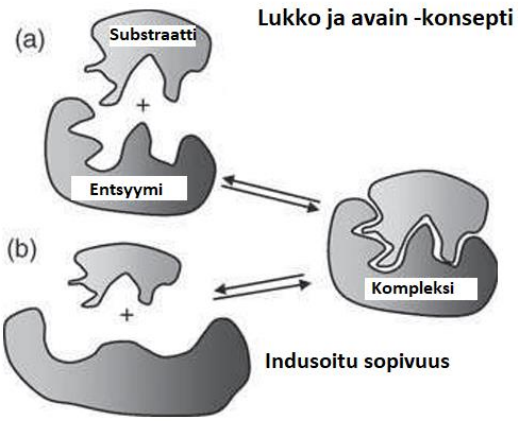
Kuva 3: Sitoutumistavat supramolekyylikemiassa. a) Lintu-orrella -tyylinen b) Pesämäinen c) Kapselimainen sitoutuminen.

Supramolekyylikemiassa liuottimen merkitys on hyvin suuri, sillä luotinmolekyylit toimivat usein vierasmolekyyleinä kiderakenteessa ja kaikki kompleksoitumistapahtumat kilpailevat liuotinmolekyylien vuorovaikutusten kanssa. Erityisesti vesimolekyylit (ja muut pooliset liuottimet) sitoutuvat usein metallien koordinaatiopiireille ja muihin isäntämolekyylien sitoutumiskohdille, joten hydrofobisilla vaikutuksilla on suuri merkitys. Hydrofobiset vaikutukset voidaan jakaa entalpisiin ja entropisiin vaikutuksiin. Isäntämolekyylin huokoset ja mahdolliset kanavat ovat täyttyneet vesimolekyyleillä, joiden täytyy poistua, jotta vierasmolekyyli pääsee vuorovaikuttamaan sen kanssa. Entalpiset hydrofobiset vuorovaikutukset stabiloivat isäntämolekyyliltä poistuvat vesimolekyylit, koska isäntärakenteen ulkopuoliset vesimolekyylit vuorovaikuttavat vahvemmin vapautuvien vesimolekyylien kanssa kuin isäntämolekyylin hydrofobiset seinämät. Entropiset hydrofobiset vaikutukset syntyvät siitä, että on entropisesti edullisempaa yhdistää vapaana liuoksessa olevat isäntä- ja vierasmolekyylit. Isännän ja vieraan muodostama kompleksirakenne aiheuttaa pienemmän häiriön vesimolekyylien välisiin vuorovaikutuksiin kuin erilliset kaksi molekyyliä. Poolittomissa liuottimissa ja kaasujen tapauksessa tietyt dipoliset isäntä-vieras -vuorovaikutukset ja vetysitoutuminen ovat hydrofobisia vaikutuksia merkittävämpiä. Liuottimella on suuri merkitys isännän ja vieraan välisessä sitoutumisessa, joten liuottimen valinta vaikuttaa suuresti kompleksin muodostumiseen. Isäntämolekyylin affiniteettia erilaisille vierasmolekyyleille voidaan kartoittaa vaihtamalla alkuperäinen liuotin poolisempaan liuottimeen, jolloin alun perin liian suurien sidosvakioiden määrittäminen mahdollistuu.[18]

Niin sanottu tyhjä tila supramolekulaarisessa rakenteessa tekee systeemistä epästabiilin kiinteässä tilassa. Jotta rakenne olisi pysyvä sekä liuostilassa että kiinteässä muodossa, on sen sitoutumispaikan oltava rakenteen sisäinen. Käytännössä tämän kriteerin toteuttaa ainoastaan

kapselimainen sitoutuminen, jossa isäntä on ympäröinyt vieraan kokonaan, jolloin vieras ei ole vuorovaikutuksessa muun ympäristön kanssa. Useimmiten vieras ei myöskään voi poistua systeemistä, ellei isäntämolekyyli hajoa. Vieras jää siis isännän sisään itsejärjestymisen eli molekyylin muodostumisprosessin aikana. Vierasmolekyyli ei voi poistua systeemistä, ellei isäntämolekyylin rakenne rikkoudu, joten muodostuva kompleksi on hyvin stabiili. Tämän takia useat kapselimaiset kompleksit soveltuvat varastointiin ja kuljetukseen.[12] Osa kapselimaisista komplekseista ovat kuitenkin reversiibeleitä eli rakenne voi purkautua vapauttaen vieraan ja muodostua uudelleen jonkin ulkoisen ärsykkeen vaikutuksesta. Osa tällaisista reversiibeleistä kapselimaisista komplekseista voidaan luokitella reseptoreiksi. Näissä rakenteissa kapseli muodostuu kahdesta molekyylistä, jotka sitoutuvat toisiinsa ei-kovalenttisin sidoksin.[19]

Molekulaarinen tunnistus perustuu lukko ja avain -konseptiin, jonka mukaan vieraan koon sekä geometrian on sovittava yhteen isännän kanssa. Mikäli vieras ei kokonsa tai muotonsa vuoksi pääse tarpeeksi lähelle sitoutumispaikkaa, vuorovaikutuksia ei muodostu yhdisteiden välille, eivätkä molekyylit toimi yhtenä kokonaisuutena. Isäntä-vieraskemian kulmakiviä ovat Emil Fischerin lukko ja avain -analogia (1894), Paul Erlichin havainto molekyylien sitoutumisesta (1906) sekä Alfred Wernerin tutkimustulos selektiivisestä sitoutumisesta (1893). Wernerin mukaan selektiivinen sitoutuminen vaatii isännän ja vieraan välistä attraktiota tai molemminpuolista affiniteettia.[12] Yksinkertaisimmillaan isännän sekä vieraan rakenteet ovat jäykkiä, mutta muodoltaan yhteensopivia (Kuva 4). Lukko ja avain -konsepti on monimutkaistunut muun muassa esijärjestymisen (engl. *preorganization*), komplementariteetin (engl. *complementarity*) sekä yhteistoiminnan (engl. *cooperativity*) käsitteiden myötä. Esijärjestymisessä on kyse pienistä konformaatiollisista muutoksista isäntämolekyylissä, jotka mahdollistavat vieraan sitoutumisen.[20] Yhteistoiminta voi olla positiivista tai negatiivista, joka määrittyy systeemin sitoutuneiden osasten mukaan. Positiivisen yhteistoiminnan tapauksessa syntynyt supramolekulaarinen systeemi on stabiilimpi kuin sen muodostavat osat yksinään. Vastaavasti negatiivisesti yhteistoiminnallisessa systeemissä ensimmäisen komponentin sitoutuminen voi destabilisoida seuraavan komponentin sitoutumisen.[12] Lukko ja avain -konseptista on myös kehittynyt indusoidun sopivuuden (engl. *induced fit*) teoria. Indusoidun sopivuuden tapauksessa isännän ja vieraan konformaatiot muuttuvat juuri ennen sitoutumista toisiinsa yhteensopiviksi. Muutoksen myötä entsymaattisten katalyysireaktioiden nopeus kasvaa, joten syntynyt sopivuus on erittäin haluttu ominaisuus katalyyttejä kehitettäessä.[12]



Kuva 4: a) Jäykkärakenteisten isäntä- ja vierasmolekyylien sitoutuminen lukko- ja avain -konseptin mukaisesti. b) Vastaava sitoutuminen konformaatiotaan muuttavien molekyylien tapauksessa.[12]

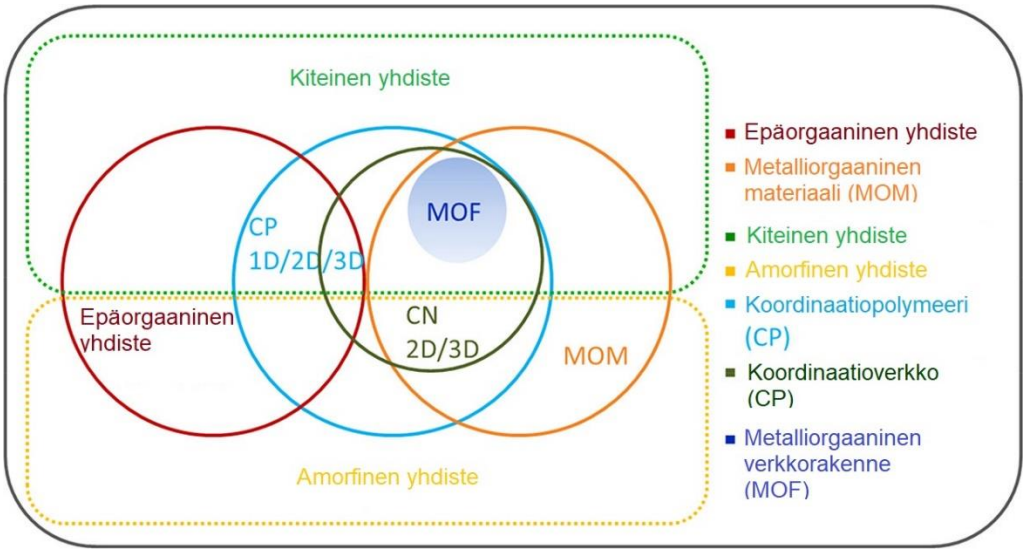
4. Metalliorgaaniset verkkorakenteet

Metalliorgaaniset verkkorakenteet, toisinaan myös kirjoitusasulla metallo-orgaaniset verkkorakenteet, koostuvat keskusmetalleista tai metalliklustereista sekä orgaanisista ligandeista, joita kutsutaan rakenteessa myös linkki- tai siltaaviksi molekyyleiksi. Orgaaniset ligandit toimivat siltoina keskusmetallien tai metalliklusterien eli rakenteen noodien välillä muodostaen verkkorakenteen. Rakenteille ominaisia ovat niiden lävitse kulkevat kanavat tai huokoset, jotka täyttyvät usein synteesivaiheessa käytetyistä liuotinmolekyyleistä (esimerkiksi vesi, asetonitriili, dimetyyliformamidi ja etanoli). MOF-rakenteen kanavistojen kautta muodostuu huokosrakenne, jolle suuri pinta-ala on tyypillinen ja hyödynnettävä ominaisuus. Verkkorakenteet ovat herättäneet suurta kiinnostusta, koska niiden huokosrakenteen ominaispinta-alaa, huokosten tyyppiä sekä fysikaalis-kemiallista toiminnallisuutta voidaan muokata erilaisten sovellusalojen tarpeiden mukaisesti. Viimeaikaisten tutkimusten valossa lupaavia sovellusaloja ovat esimerkiksi kaasujen varastointi, luminesenssiin perustuvat sensorit, lääkeainekantajamateriaalit ja katalyytit heterogeenisessa katalyysissa.[1]

4.1. Määritelmä ja rakenne

On käyty tieteellistä keskustelua siitä, mitkä tekijät erottavat metalliorgaaniset verkkorakenteet koordinaatiopolymeereista (Kuva 5). Tranchemontagne *et al.*[21] määrittelevät MOF-rakenteen neutraaliksi, eikä rakenteen huokosissa välttämättä ole täytemolekyylejä. IUPAC:in ehdotus sen sijaan määrittelee koordinaatiopolymeerin (engl. *coordination polymer*, CP) koordinaatioyhdisteeksi, jolla on jatkuvaa sitoutumista 1 – 3 ulottuvuudessa.[22] Koordinaatioverkko (engl. *coordination network*, CN) vastaisi koordinaatiopolymeeria, jonka sitoutuminen jatkuu kahdessa tai kolmessa ulottuvuudessa.[22] Metalliorgaaninen

verkkorakenne puolestaan olisi huokoinen koordinaatioverkko.[22] Seth *et al.*[23] ehdottavat kirjallisuuskatsauksensa lopussa MOF:en määritelmäksi: ”koordinaatiopolymeerien luokka, joka muodostaa kiteisiä 2D- tai 3D-verkkorakenteita metalliatomien ja orgaanisten ligandien välisten sidosten tai vuorovaikutusten avulla”.[23]



Kuva 5: Havainnollistus MOF-rakenteiden määritelmästä suhteessa muihin samankaltaisiin rakennemääritelmiin.[23]

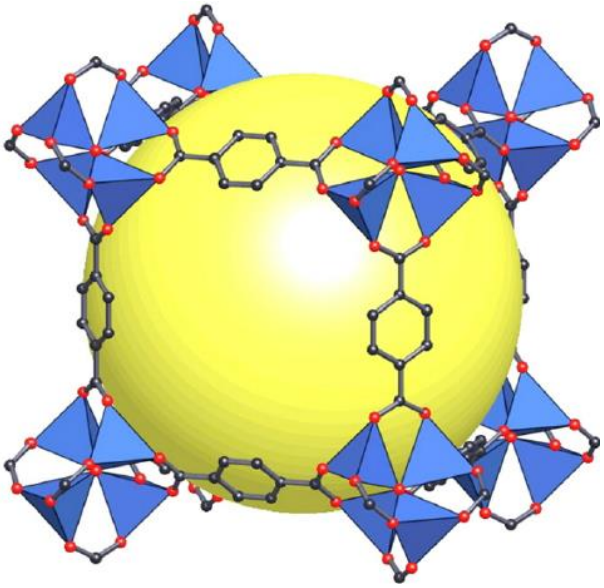
Erilaisia määritelmiä on useita, eivätkä ne ole keskenään yhteneviä, kuten Seth *et al.*[23] toteavat kirjallisuuskatsauksessaan. Tärkeimmiksi ominaisuuksiksi eriteltiin kemiallinen koostumus, kiteisyys, ulottuvuudet, huokoisuus sekä robusti rakenne. Kemiallisen koostumuksen osalta kiistelyä on herättänyt orgaanisen ligandin määritelmä. Yleisesti yhdiste on orgaaninen, jos se sisältää C – C tai C – H -sidoksia. Eli esimerkiksi syanidiligandeja sisältävä metallikeskuksinen verkkorakenne ei olisi metalliorgaaninen. Rakenteiden tarkastelu mahdollistuu järjestyneen kiderakenteen kautta, joten kiteisyys on Seth *et al.*[23] mukaan tärkein erottava tekijä MOF- sekä koordinaatiopolymeerirakenteiden välillä. Raja olisi vedettävä tiettyyn kiteisyyden täydellisyyden asteeseen, mutta esimerkiksi Zr-MOF:en yhdistävä tekijä on tiettyjen ligandien puuttuminen. Täydellinen kiderakenne ei siis ole vaihtoehto ja jos vaaditaan alhaista järjestymistä, on vaikeampi erottaa MOF-rakenteet CP- sekä CN-rakenteista. Selkein kriteeri MOF:n ulottuvuuksien määrälle tulee nimestä verkkorakenne. Yksiulotteinen rakenne rajautuu pois, koska sitä ei voi kutsua verkoksi. Verkkorakenteen yleismaailmallisin määritelmä täyttyy kaksi- ja kolmiulotteisten rakenteiden osalta. On esitetty, että MOF-nimitystä saisi käyttää vain 3D-rakenteista, sillä kiteisen yhdisteen on sisällettävä atomien välisiä sidoksia kaikkiin kolmeen ulottuvuuteen, jotta sitä voidaan kutsua verkkorakenteeksi. Rajaamalla kaksiulotteiset rakenteet määritelmästä sen ulkopuolelle jäisi useita yleisesti MOF:ksi hyväksyttyjä yhdisteitä, kuten **MOF-2**.[23,24] Lisäksi

useissa 2D-MOF-rakenteissa kolmas suunta on vetysitoutunut, mikä hämärtää 2D- ja 3D-MOF:en välistä rajaa entisestään.

Huokoisuus on suhteellinen käsite, koska se riippuu pitkälti vieraan koosta sekä kemiallisista ominaisuuksista.[23] Vaikka jokin materiaali on huokoinen esimerkiksi tietyn kaasun suhteen, ei tarkoita, että se olisi huokoinen jonkin toisen suhteen. IUPAC määrittelee huokoisuuden olevan yksi metalliorgaanisten verkkorakenteiden määrittelevistä tekijöistä, koska se antaa rakenteelle joustavuutta. IUPAC ohjeistaa, että MOF-rakenteen tulee sisältää ”mahdollisia huokosia”, mutta määritelmä on monitulkintainen.[25] Esimerkki vaikeasti määriteltävistä rakenteista ovat niin sanotut dynaamisesti huokoiset MOF-rakenteet, joissa systeemin huokoisuus muuttuu jonkin ulkoisen ärsykkeen myötä (esimerkiksi vierasmolekyylin lisäys systeemiin). Tällaisissa rakenteissa ei välttämättä esiinny ollenkaan huokoisuutta lähtötilanteessa, mutta vierasmolekyylin lisäyksen jälkeen rakenne mukautuu vierasmolekyylille sopivaksi eli tavallaan rakenteeseen avautuu huokosia.[26] Robusti rakenne liittyy olennaisesti metallin ja ligandin välisen sidoksen luonteeseen, joustavuuteen sekä huokoisuuteen.[23] Kaikki näistä ovat kiisteltyjä ominaisuuksia ja vaihtelevat suuresti rakenteiden välillä. Robustisuus on vaikein määritellä sekä rajata metalliorgaanisten verkkorakenteiden mahdollisista kriteereistä, joten sen merkitys katsotaan vähäisimmäksi. Loppujen lopuksi kaikki määrittelevät MOF-rakenteet eri tavoin ja muun muassa nimityksiä koordinaatiopolymeeri, huokoinen koordinaatiopolymeeri (engl. *porous coordination polymer*, PCP), koordinaatioverkko sekä metalliorgaaninen materiaali (engl. *metal-organic material*, MOM) käytetään toistensa synonyymeinä. Koordinaatiopolymeeri on kuitenkin hyväksytty yläkäsitteeksi, jonka alle kaikki muut kuuluvat. Usein CP-nimitystä käytetään, kun ei haluta ottaa tarkemmin kantaa käsiteltävien rakenteiden rakenteelliseen ulottuvuuteen.

4.1.1. Metallinoodit

Verkkorakenteen solmukohta eli noodi voi olla yksittäinen metalliatomi tai isompi klusteri, joka määrittelee pitkälti rakenteen ominaisuudet. Eräs tapa luokitella MOF-rakenteiden noodiympäristöjä on määritellä niistä korkean symmetrian geometrisiä kokonaisuuksia, joita kutsutaan toissijaisiksi rakenneosiksi (engl. *secondary building unit*, SBU). SBU-luokittelussa mielletään metalli-ionit geometrisen kappaleen kulmiksi ja niitä yhdistävät linkkimolekyylit sen särmiksi. Esimerkiksi **MOF-5**-rakenteen Zn_4O-metalliklusterit voidaan luokitella moniytimellisiksi SBU:ksi (Kuva 6), joista muodostuu kuubinen verkkorakenne bentseenikarboksylaattianionien avulla.[21]



Kuva 6: MOF-5-rakenneyksikkö. Siniset pyramidit kuvaavat Zn_4O-SBU:a.[27]

MOF-rakenteet voidaan jaotella erilaisiin ryhmiin keskusmetalli-ionin perusteella. Kyseessä voi olla siirtymämetalli (TM) tai vastaavasti käyttäytyvä alkali- tai maa-alkalimetalli, lantanoidi (Ln) tai heterometallinen lantanoidi-siirtymämetallikeskus.[28] Eniten tutkimusta on tehty homometallistensiirtymämetalli- ja lantanoidisysteemien osalta, maa-alkalimetallisysteemien jäätyä vähemmälle huomiolle. Kuten aiemmin todettiin, siirtymämetallit sekä lantanoidit tarjoavat vaihtelevia koordinaatiogeometrioita, luminesenssi- ja magneettisia ominaisuuksia, jotka ovat seurausta poikkeuksellisesta elektronirakenteesta (vajaa *d*-orbitaali, suojatut *f*-orbitaalit). Ln-TM -yhdistelmien etuna ovat epätavalliset koordinaatiopiirilliset sekä geometriset ratkaisut ja komplementaariset ominaisuudet, kuten tehostettu luminesenssi.

4.2.Kehitys MOF-rakenteissa

Metalliorgaanisten verkkorakenteiden tutkimuksessa on viimeisten vuosikymmenten aikana havaittu kolme eri rakennesukupolvea. Ensimmäisen sukupolven rakenteet tarvitsevat liuotin- tai täytemolekyylejä säilyttääkseen verkkomaisen rakenteensa. Seuraavan sukupolven rakenteet ovat itsestään tarpeeksi jäykkiä estämään rakenteen romahtamisen liuotinmolekyylien poistumisen myötä. Kolmas rakennesukupolvi pyrkii asettumaan kahden aiemman välimaastoon. Tämän sukupolven rakenteet ovat aiempiin verrattuna rakenteeltaan dynaamisempia ja paremmin fysikaalis-kemialliseen ympäristöönsä mukautuvia. Esimerkiksi liuottimen poistuessa rakenne kutistuu kasaan puristetun pesusienen tavoin kuitenkaan rikkoutumatta. Kun rakenne altistetaan uudelleen liuottimelle tai muille molekyyleille,

verkkorakenne laajenee takaisin alkuperäiseen muotoonsa. Tämän ominaisuuden vuoksi näitä rakenteita kutsutaan dynaamisesti huokoisiksi metalliorgaanisiksi verkkorakenteiksi.[26,29]

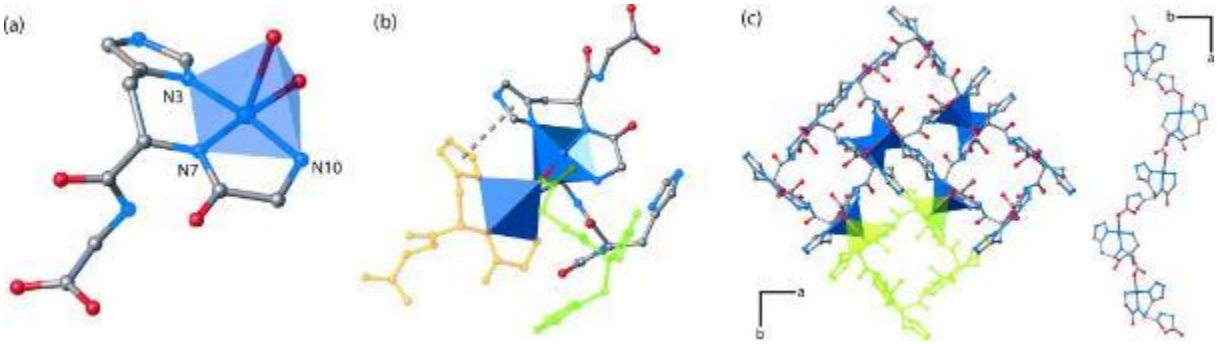
MOF-rakenteiden toistaiseksi vakiintumattoman määritelmän vuoksi ensimmäisen sukupolven rakenteet eivät kaikkien mielestä lukeudu metalliorgaanisiksi verkkorakenteiksi. Niiden suurin ongelma liittyy rakenteen romahtamiseen, kun vieras yritetään poistaa tai vaihtaa. Romahtaminen johtuu rakenteen lomittaisuudesta tai liian voimakkaista isäntä-vieras vuorovaikutuksista.[30] Esim. yhdiste $\mathrm{Cu(bpy)_2 \cdot PF_6}$ (bpy = 2,2-bipyridyyli) muodostuu neljästä toisensa läpäisevästä $\mathrm{Cu(bpy)^+}$-kationiverkkorakenteesta. Tetragonaalisessa kiderakenteessa $\mathrm{PF_6^-}$-anioneilla täyttyneitä kanavia, joissa anionit voivat muodostaa ionisia isäntä-vieras vuorovaikutuksia kierteisen rakenteen kanssa. Vuorovaikutus on tarpeeksi voimakas estämään mahdollisen anioninvaihtoreaktion (mm. $\mathrm{BF_4^-}$, $\mathrm{CN^-}$), sillä $\mathrm{PF_6}$-ionien myötä rakenne muuttuu tiiviiksi ja menettää huokoisen luonteensa.[30]

Toisen sukupolven rakenteissa on löydetty tasapaino rakenteen kestävyyden ja isäntä-vieras vuorovaikutusten voimakkuuden välillä. Yksi tunnetuimmista rakenteista on Eddaoudi *et al.*[24] syntetisoima **MOF-5**, jonka rakenne on hyvin stabiili sekä huokoinen. Rakenne muodostuu yksinkertaisesta kuutiollisesta kuusiyhteyksisestä verkosta, jonka noodikohdat ovat tetranukleaarisia supertetraedrisiä $\mathrm{Zn_4O}$-noodeja, joita yhdistävät 1,4-bentseenidikarboksyylihappoligandit (tereftaalihappo). Jäykkään verkkorakenteeseen jää paljon tyhjää tilaa, joka kattaa 80 % kiderakenteen tilavuudesta. Nestehöyry- ja kaasusorptiotutkimusten myötä todettiin vierasmolekyylien kattavan 55 – 61 % kiderakenteesta. Vierasmolekyylien vaihtokokeissa verkkorakenteen kanavissa alun alkaen olleet vierasmolekyylit (dimetyyliformamidi (DMF) ja klooribentseeni) onnistuttiin vaihtamaan kvantitatiivisesti kloroformimolekyyleihin ilman, että verkon rakenteellisissa ominaisuuksissa havaittiin merkittäviä muutoksia. Verkkorakenteeseen vaihtunut vierasmolekyyli varmistettiin kloroformiksi poistamalla se rakenteesta termogravimetrisesti ja analysoimalla sekä massaspektrometrialla että $^{13}\mathrm{C}$-NMR-spektrometrialla. Lisäksi **MOF-5** yhdisteen verkkorakenteen rakenteellinen muuttumattomuus, isäntä-vieras prosessien aikana, osoitettiin mikroskopian ja yksikideröntgendiffraktometrian avulla.[24]

Dynaamisesti huokoisissa metalliorgaanisissa verkkorakenteissa tapahtuvat kiinteän tilan faasimuutokset (engl. *solid-state phase transition*) ovat jaettavissa yksikide-yksikide (engl. *single-crystal-to-single-crystal,* SCSC) sekä kiteinen-amorfinen-kiteinen (engl. *crystal-amorphous-crystal,* CAC) -muutoksiin. CAC-yhdisteet lukeutuvat olomuotoa muuttaviin yhdisteisiin (engl. *phase change materials,* PCM), jotka ovat herättäneet

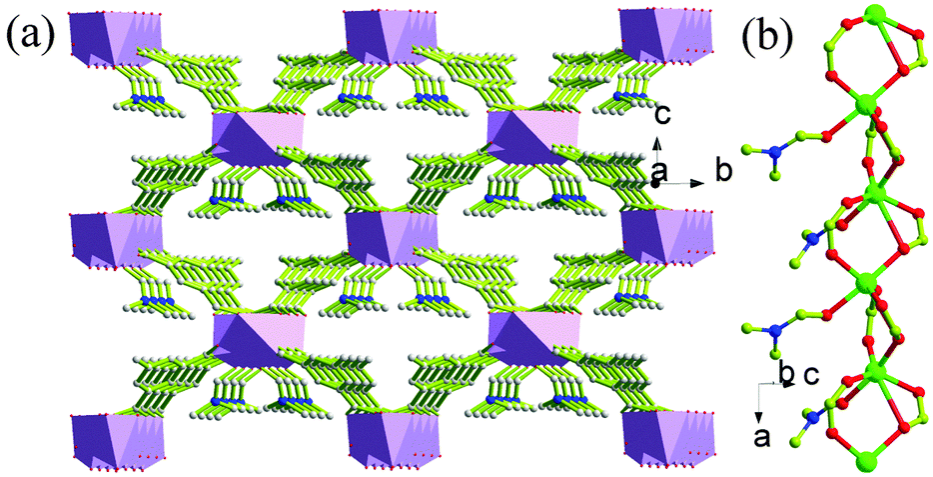
kiinnostusta niiden potentiaalisten sovellusten takia, joita ovat muun muassa sensorit, varastointi ja erilaiset fysikaalis-kemialliset kytkimet. CAC-muutokset aiheuttavat koordinaatioympäristön uudelleenjärjestymisen paramagneettisen keskuksen tapauksessa, mikä voi johtaa muutoksiin elektronirakenteessa ja edelleen esimerkiksi yhdisteen magneettisissa ominaisuuksissa, värissä tai ferroelektrisissä ominaisuuksissa. Edellä esitettyjä muutoksia on havaittu pääasiassa huokoisissa MOF-rakenteissa[31], mutta myös ei-huokoisissa (engl. *non-porous*) rakenteissa.[32]

Pääpiirteiltään kiinteän tilan faasimuutokset ja pesusienimäinen käyttäytyminen ovat mekaniikaltaan samankaltaisia. Martí-Gastaldo *et al.*[31] raportoima dynaaminen kupari-peptidiverkkorakenne (Kuva 7) muuttuu kiteisestä amorfiseksi vesimolekyylien evakuoimisen seurauksena, ja palaa takaisin kiteiseen tilaan vesihöyryaltistamisen jälkeen. Yhdisteen amorfinen liuotinvapaa muoto on konformaatioltaan erilainen kuin alkuperäinen. Kupari-peptidirakenteen amorfinen muoto altistettiin myös etanolille, metanolille sekä hiilidioksidille, tehtyjen kokeiden perusteella amorfista muotoa ei enää saatu palautettua kiteiseksi, osoittaen rakenteen selektiivisen käyttäytymisen veden osalta. Tämä MOF-rakenne on myös erityisen kiinnostava sen rakenteellisen joustavuuden, kiraalisuuden sekä huokosten funktionaalisten orgaanisten kohtien (engl. *functional organic site*, FOS) takia. Pidempien tripeptidien (esimerkiksi glysyyli-L-histidyyli-L-lysiini (GHG) ja glysyyli-L-histidyyli-L-glysiini (GHK)) käyttö linkkereinä mahdollistaa rakenteen dynaamisuuden ja johtaa amorfiseen desolvatoituun muotoon. Rakenne ei palaudu alkuperäiseen muotoonsa uudelleenkiteytymisen seurauksena, vaan sen aiheuttaa vierasmolekyylien vetysitoutuminen huokosten FOS:iin.



Kuva 7: Cu(GHK) ja Cu(GHG) rakenteet (esitettynä Cu(GHK)); Cu = tumman sininen, O = punainen, C = harmaa, N = sininen, H = valkoinen. a) Kupari-ionin koordinaatioympäristö. b) Kaksikeskuksinen metalliklusteri, jossa korostettu eri peptidien sitoutuminen: oranssilla kolmehampainen histidyyliligandi ja vihreällä yksihampainen glysyyliligandi. Katkoviiva kuvaa π-π -vuorovaikutusta vierekkäisten histidiinisivuketjujen välillä. c) 3D-verkkorakenne ja oikealla Cu-peptidi-Cu-ketju, joista rakenne muodostuu.[31]

Vastaavasti Tian *et al.*[32] raportoima rakenteeltaan jäykkä ei-huokoinen [Mn(Me-ip)(DMF)]$_n$-MOF (Me-ip = 5-metyyli-isoftaalihappo) (Kuva 8), jolla CAC-luonnetta, vapauttaa koordinoituneet DMF-liuotinmolekyylinsä vakuumissa 250 ℃ lämpötilassa, mutta palautuu alkuperäiseen rakennemuotoonsa liuottimelle uudelleenaltistamisen myötä. Romahtamisen seurauksena metallikeskusten koordinaatiogeometria muuttuu. Rakenne yritettiin vastaavasti palauttaa orgaanisten liuottimien avulla (muun muassa asetonitriili, dikloorimetaani), mutta DMF:a vastaava vaikutus havaittiin vain edellä mainittujen liuottimien ja dimetyyliformamidin (DMF) 1:1-seoksilla. Amorfista yhdistettä voitaisiin mahdollisesti käyttää magneettisena sensorina DMF:lle, sillä liuottimen poisto sekä palautus aiheuttavat muutoksia yhdisteen magneettisissa sekä epälineaarisissa optisissa ominaisuuksissa (engl. *nonlinear optics*, NLO).



Kuva 8: [Mn(Me-ip)(DMF)]$_n$-MOF-rakenteen a) 3D-verkkorakenne. b) Ketjurakenne.[32]

5. Heterometalliset metalliorgaaniset verkkorakenteet

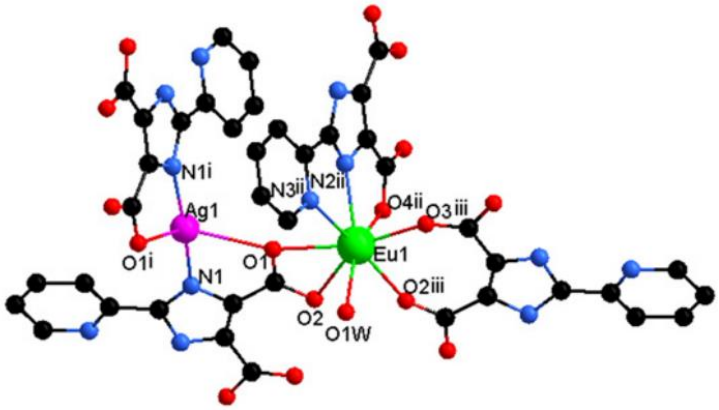
Heterometalliset metalliorgaaniset verkkorakenteet (HMOF) ovat verkkomaisten rakenteiden erikoistapaus, jotka herättävät kasvavaa kiinnostusta. Jo kehitettyjä MOF-rakenteita ja niiden ominaisuuksia yritetään jatkuvasti parantaa sekä yksilöidä tiettyjä sovelluksia varten. HMOF--rakenteilla esiintyy muun muassa epätyypillisiä koordinaatioympäristöjä ja geometrioita verrattuna homometallisiin verkkorakenteisiin. Fysikaalis-kemialliselta luonteeltaan erilaisten metalli-ionien sisällyttäminen samaan rakenteeseen voi johtaa uudenlaisiin materiaaliominaisuuksien yhdistelmiin ja tätä kautta uudenlaisiin sovelluksiin. Uusilta MOF-rakenteilta haetaan erityisesti selektiivisyyttä, tehokkuutta sekä stabiilisuutta eri sovelluksia silmällä pitäen. Toisen metallin sisällyttäminen rakenteeseen saa usein aikaan positiivisia yhteisvaikutuksia metallikationien, -klusterien tai koordinoituvien ligandien välille. Näin voidaan hienosäätää esimerkiksi rakenteen luminoivia-, magneettisia- tai katalyyttisiä ominaisuuksia. Edistyksellisempien ominaisuuksiensa myötä heterometalliset verkkorakenteet ovat osoittautumassa aiempia homometallisia yhdisteanalogejaan paremmiksi materiaaleiksi monilla sovellusaloilla, kuten sensorit[33], kaasujen adsoprtio[34,35] ja erotus[36], molekyylimagneetit[37] ja katalyytit[38,39].

5.1. Synteettiset menetelmät

Verrattuna homometallisten MOF:en synteettisten menetelmien tuntemukseen heterometallisten rakenteiden tuottaminen on vielä alkumetreillä. Yleisimpiä strategioita ovat jälkisynteettiset menetelmät (engl. *postsynthetic methods*, PSM) sekä suora tai vaiheittainen itsejärjestyminen (*in situ*-syntetiikka), joka perustuu erilaisia donoreja sisältäviin ligandeihin, metalli-ionin tai vieraan substituutioon.[14] Useat heterometalliset rakenteet on johdettu homometallisista yhdisteistä käyttämällä jo toimivaksi havaittua synteesimenetelmää. Tällöin muutetaan ainoastaan reaktiossa käytettävää metallisuolaliuoksen koostumusta korvaamalla osa alkuperäisen metallisuolan ainemäärästä, jollakin toisella metallisuolalla. Ideaalisessa tilanteessa muodostuvassa rakenteessa olisi saman verran eri metallikationeja. Todellisuudessa rakenteeseen muodostuu harvoin täydellinen tasapaino metalli-ionien välille, ja kaikesta huolimatta usein muodostuu homometallinen rakenne. Tätä pyritään välttämään valitsemalla ligandit siten, että niissä on erityyppisiä metalleja suosivia sitoutumispaikkoja kuten esimerkiksi N-donorit, karboksyylihapporyhmät tai S-donorit. Näin ollen heterometallisen verkkorakenteen muodostumista edesauttaa, jos myös valitut metallit suosivat vain yhtä tarjolla olevista koordinoitumispaikoista. Tästä syystä lantanoidi-siirtymämetallikombinaatiot ovat lupaava vaihtoehto, sillä lantanoidit suosivat happoryhmää ja siirtymämetallit pääsääntöisesti N-donori ryhmiä (muun muassa alifaattiset

ja aromaattiset amiinit).[3] Muita huomioon otettavia asioita ovat metalli-ionin koko, varaus, liuotinolosuhteet ja paine.[4] MOF-rakenteiden syntetiikassa on käytetty monia eri menetelmiä, joita ovat muun muassa solvotermiset menetelmät, diffuusio, hallittu lämmitys, hidas haihdutus ja mikroaaltouuniavusteiset menetelmät.[4] Tyypillisimmin synteesit suoritetaan joko solvotermisissä olosuhteissa autoklaavissa tai miedommissa olosuhteissa keittokolvissa. Autoklaavissa suositetun synteesin etuna on mahdollisuus rajumpiin paine- ja lämpötilaolosuhteisiin. Toisaalta keittokolvin miedommat olosuhteet ja pidempi reaktioaika ovat toisinaan suosiollisempia heterometallisen rakenteen muodostumiselle.

Esimerkiksi Li *et al.*[40] hyödynsivät lantanoidien ja siirtymämetallien eroa donoriatomin suosimisessa ja valmistivat $[Eu_2Ag(\mu_4\text{-oPyIDC})_2(NO_3)(H_2O)]_n$ -MOF-rakenteen hydrotermisellä reaktiolla (H_3*o*PyIDC = 2-(2-pyridyyli)-1H-imidatsoli-4,5-dikarboksylaatti). Eu_2O_3, H_3*o*PyIDC ja $AgNO_3$:ia kuumennettiin autoklaavissa 160 C:een lämpötilassa neljän päivän ajan. Itsejärjestäytymisen tuloksena ligandin happopään happiatomit sitoutuivat europium-ioneihin ja pyridyylirenkaan typpiatomit hopeaioneihin (Kuva 9). Rakenteessa havainnollistuu myös, etteivät siirtymämetallit suosi yksiselitteisesti typpidonoreja, vaan hopea-ionin koordinaatiopiirillä on lisäksi kaksi happiatomia kahden eri ligandimolekyylin happopäästä.



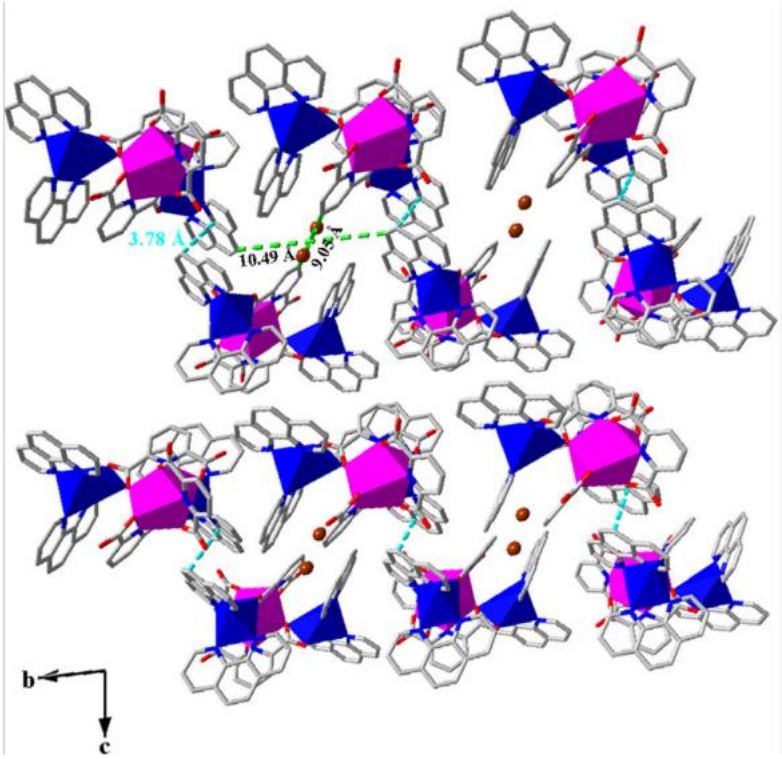
Kuva 9: Europium- ja hopeaionien koordinaatioympäristö MOF-rakenteessa $[Eu_2Ag(\mu_4\text{-}o\text{PyIDC})_2(NO_3)(H_2O)]_n$.[40]

5.1.1. *In situ* -syntetiikka

In situ -menetelmässä käytetään hyväksi itsejärjestymistä, ja se on yksi käytetyimmistä menetelmistä funktionaalisten MOF:en valmistuksessa. Tässä prosessissa kaikki toivotun rakenteen muodostumiseen tarvittavat yhdisteet laitetaan samaan astiaan, eikä erillistä ligandin tai noodin muodostusta tarvita. Yhden astian menetelmä onkin suosittu, koska se on yksinkertainen toteuttaa ja synteesivaiheita on vähän. Lisäksi reaktion nopeus on usein

pienempi kuin menetelmissä, joissa ligandi syntetisoidaan erikseen, mikä parantaa yksittäiskiteiden muodostumisen mahdollisuutta. Itsejärjestymisessä kaksi funktionaalista ryhmää sitovat yhden metalli-ionin sekä muodostavat edelleen sillan eri metalli-ionille. Syntyvä rakenne on jatkuva monomeeri- tai klusterityyppinen HMOF. Menetelmää käytettäessä synteesin suunnittelussa käytetään hyväksi HSAB-teoriaa. Funktionaalisten ryhmien on oltava sopivat käytettäviä metalleja ajatellen, jotta metalli-ionit sitoutuisivat niihin. Ryhmien ominaisuudet eivät saa olla keskenään liian samanlaisia, koska silloin synteesissä läsnä olevista metalleista voi sitoutua kaikkiin tarjolla oleviin funktionaalisiin ryhmiin. Tämän seurauksena metalliorgaaninen rakenne jää monometalliseksi. Huolellisesta suunnittelusta huolimatta on erittäin vaikeaa ennustaa systeemin käyttäytymistä. Metallien sitoutumiseen sekä suosimiseen vaikuttavat useat tekijät, eivätkä läheskään mekanismit ole vielä tunnettuja.[3,4,14]

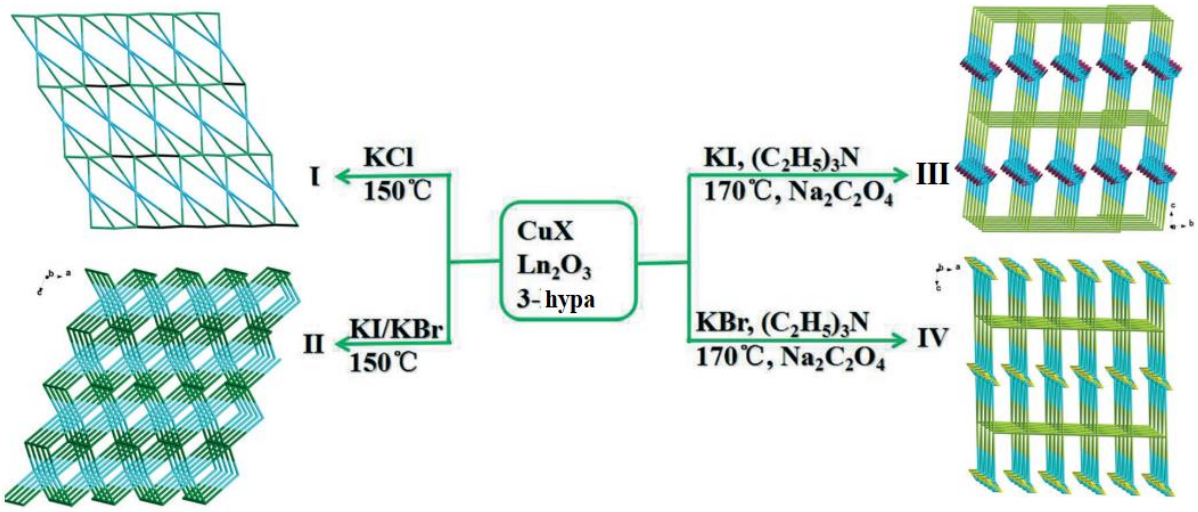
Usein solvotermisissä menetelmissä molemmat metallisuolat lisätään samanaikaisesti eli kaikki komponentit ovat läsnä alusta lähtien. Esimerkiksi Yin *et al.*[41] syntetisoivat kupari-gadolinium-HMOF-rakenteen 1:1:1:3-synteesillä gadoliniumkloraatista, kuparijodaatista, 1,10-fenantroliinista (fen) sekä pyridiini-2,6-dikarboksyylihaposta liuotettuna pieneen määrään vettä ja sekoittamalla seosta puoli tuntia huoneen lämpötilassa. pH:n säädön jälkeen liuos siirrettiin autoklaaviin, jossa se kuumennettiin 160 °C:een kolmen päivän ajaksi. Syntynyt HMOF-rakenne koostuu erillisistä klustereista, joissa $[Gd(pydc)_3]$-yksiköt (pydc = pyridiini-2,6-dikarboksylaatti) siltaavat kahta $[Cu(fen)_2]$-yksikköä Cu-O -sidoksen välityksellä (Kuva 10). Nämä klusterit pakkautuvat kolmiulotteiseksi kanavistolliseksi supramolekulaariseksi verkkorakenteeksi.



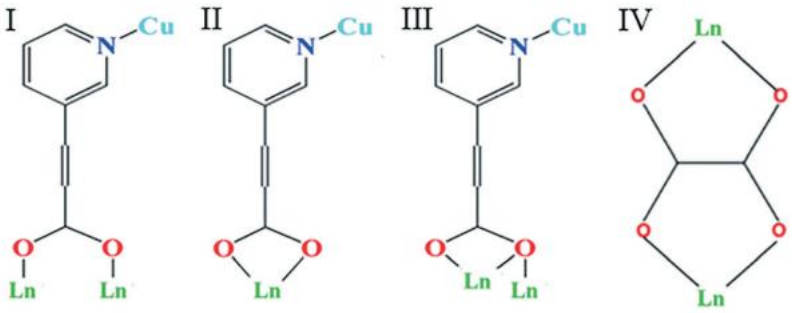
Kuva 10: Kaksiulotteinen bc-kidetason näkymä $[GdCu_2(pydc)_3(phen)_4I(H_2O)]$-HMOF-rakenteesta, joka koostuu Cu-Gd-klustereista (violetti monitahokas = $[GdO_6N_3]$, sininen monitahokas = $[CuN_4O_2]$).[41]

Periaatteeltaan samanlaista hydrotermistä synteesiprosessia on käytetty muun muassa muiden Ln-Cu (Ln = Dy, Eu, Gd, Tb, Sm, La, Nd)[42], Eu-Au[40], Dy-Co[43] ja Pr-Zn[44] -rakenteiden syntetisointiin. Dong *et al.*[42] valmistivat 17 Ln-Cu-HMOF-rakennetta käyttäen 3-(3-pyridyyli)akryylihappoa (3-hpya) ligandina hydrotermisillä synteeseillä. Viiden samankaltaisen synteesimenetelmän avulla saadut rakenteet jakautuivat neljään isorakenteiseen ryhmään (Kuva 11), joista esitellään esimerkkinä yksi. Tyypin **I** rakenteet muodostuivat Dy-, Eu-, Gd- ja Tb-oksideja käyttämällä. Asymmetriset yksiköt koostuvat kolmesta kristallografisesti eriävästä 3-pya-molekyylistä (3-(3-pyridyyli)akryylaatti) (Kuva 12), kahdesta koordinoidusta vesimolekyylistä, kolmesta kloridianionista, Dy^{3+}-ionista ja kolmesta Cu^{+}-kationista. Rakenteet koostuvat Dy-ligandi-ketjuista ja tikapuumaisista $[Cu_6Cl_6]$-klustereista (Kuva 13). Tyypin **II** rakenteissa käytettiin lantanoideina Dy-, Gd-, Tb-, Sm-, La-, Eu- ja Nd-oksideja. Rakenteen molemmat metalli-ionit esiintyvät noodikohdissa klustereina ja asymmetrisessä yksikössä on yksi Dy^{3+}- ja Cu^{+}-ioni, jodidi-ioni, kolme 3-pya-ligandimolekyyliä ja kaksi koordinoitunutta vesimolekyyliä (Kuva 14). Dysprosiumionit esiintyvät koordinaatioluvulla yhdeksän ja niiden koordinaatiopiirillä on kaksi vesimolekyyliä ja seitsemän happiatomia viideltä 3-pya-ligandilta. Kupari-ionin koordinaatioluku on neljä ja siihen on koordinoitunut kaksi jodidi-ionia ja kaksi typpiatomia kahdelta eri 3-pya-ligandilta.

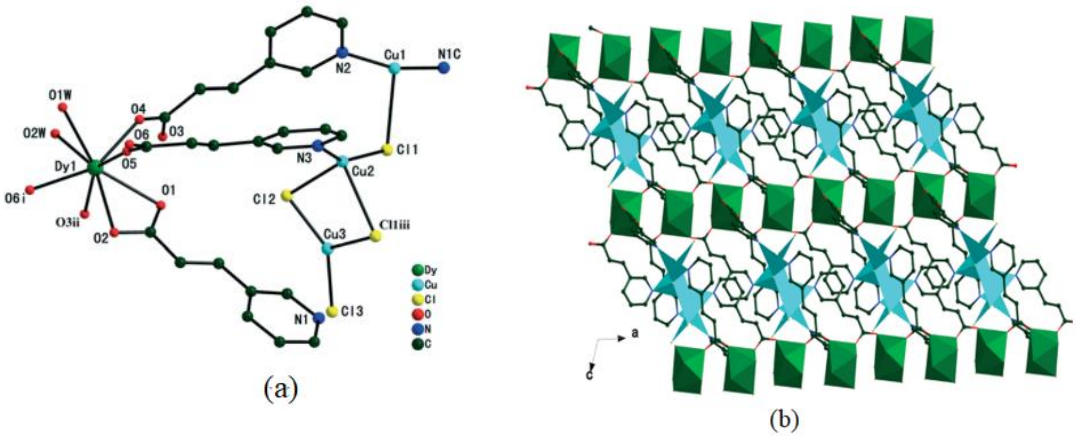
Rakenteen 3-pya-molekyylit esiintyvät kolmessa eri koordinaatiotilassa (Kuva 12 tilat I-III). Tyypin **III** rakenne syntyi käyttämällä Gd-, Nd- ja Eu-oksideja. Tyypin **III** HMOF-rakenne koostuu jatkuvista tikapuumaisista Cu_2I_2-ketjuista ja Gd-3-pya-ketjuista (Kuva 15). Rakenteen asymmetrinen yksikkö koostuu kahdesta 3-pya-ligandista, kahdesta jodidi-anionista, yhdestä Gd^{3+}-ionista, kahdesta Cu^{+}-ionista, puolikkaasta oksalaattianionista, kahdesta koordinoituneesta ja kahdesta kidevedellisestä vesimolekyylistä. Gadoliniumionin koordinaatiopiirillä on viisi happiatomia kolmesta eri 3-pya-molekyylistä, kaksi happiatomia oksalaattianionilta ja kaksi vesimolekyyliä, jolloin koordinaatioluku on yhdeksän. Kupari-ionin koordinaatiopiirillä on kolme jodidia ja yksi typpiatomia 3-pya-ligandilta. 3-pya-molekyylit ovat rakenteessa kahdessa eri koordinaatiotilassa (Kuva 12 tilat II ja III). Tyypin **IV** rakenne muodostui gadoliniumin ja terbiumin oksideilla. Cu_2Br_2-yksiköt muodostavat tikapuumaisia ketjurakenteita ja gadoliniumyksiköistä muodostuu kerrostunut 2D-osio, joka koostuu jatkuvista orgaanisista ketjuista ja oksalaattianioneista. Rakenteen asymmetrinen yksikkö koostuu yhdestä Gd^{3+}-ionista, kahdesta Cu^{+}-ionista, kahdesta 3-pya- ja Br-ligandista, puolikkaasta oksalaattianionista, yhdestä koordinoituneesta vesimolekyylistä ja yhdestä kidevesimolekyylistä (Kuva 16). Tässäkin rakenteessa gadolinium esiintyy koordinaatioluvulla yhdeksän ja sen koordinaatiopiirillä on yksi vesimolekyyli ja kahdeksan happiatomia neljältä eri 3-pya-ligandimolekyyliltä (Kuva 12 tila III) ja oksalaattianionilta (Kuva 12 tila IV). Kupari-ionien koordinaatiopiirillä on kaksi Br-ionia ja yksi typpiatomi 3-pya-molekyyliltä.



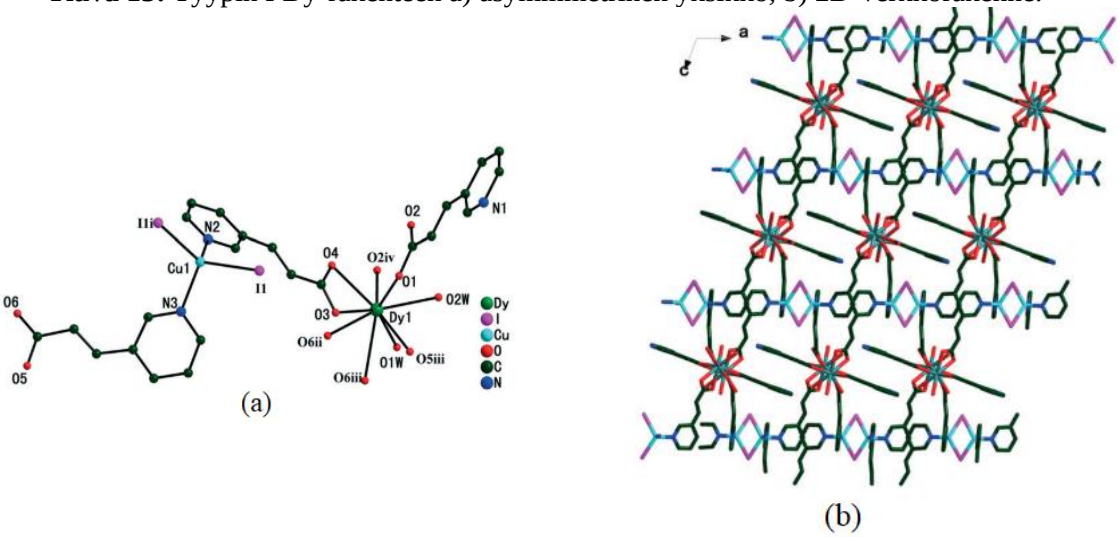
Kuva 11: Käytetyt synteesireitit sekä muodostuneiden neljän MOF-rakenteen yksinkertaistettu verkkorakenne. Reaktiot on suoritettu käyttämällä samaa halidia kuparin ja kaliumin tapauksessa kussakin reaktiossa.[42]



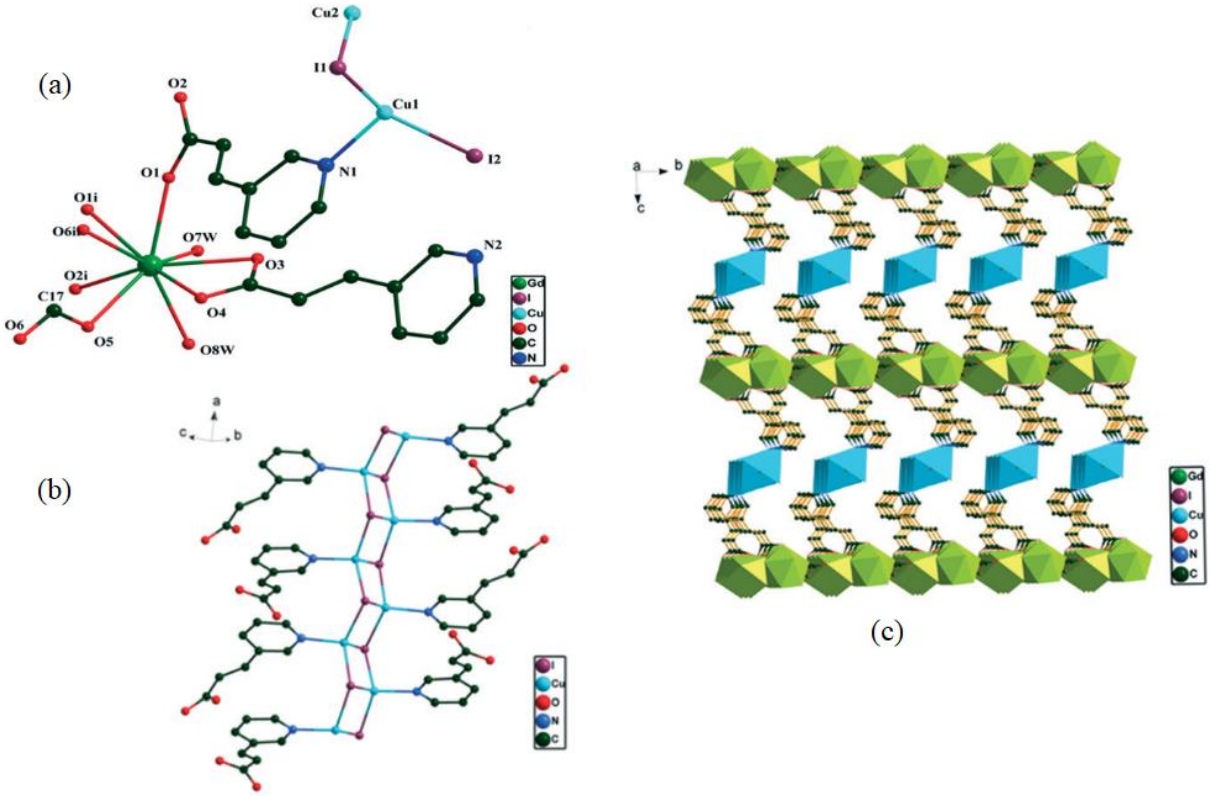
Kuva 12: 3-pya-ligandin neljä eri koordinaatiotilaa ja sen oksalaatti.[42]



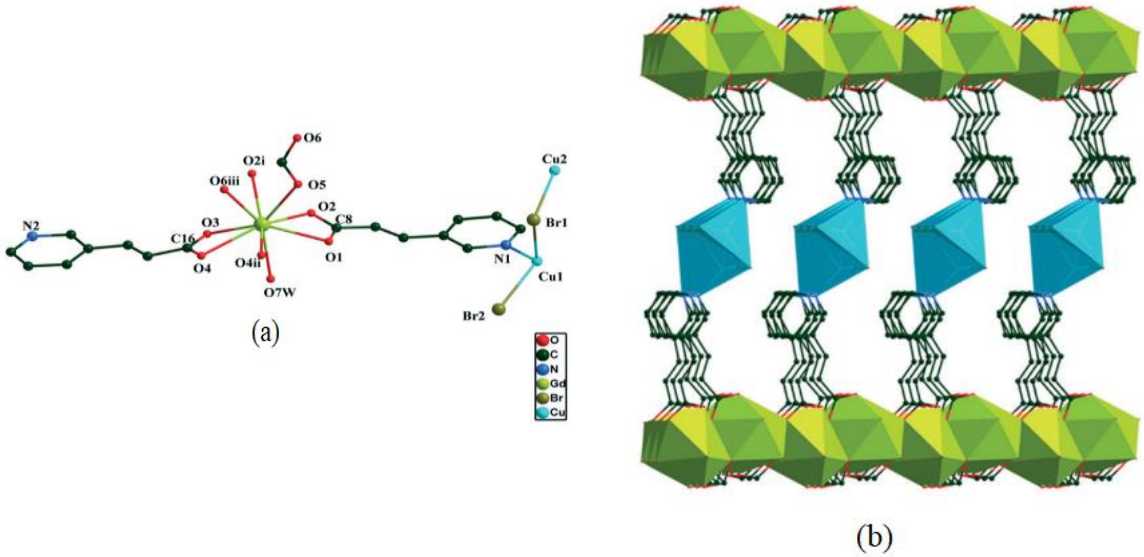
Kuva 13: Tyypin I Dy-rakenteen a) asymmmetrinen yksikkö, b) 2D-verkkorakenne.[42]



Kuva 14: Tyypin II Dy-rakenteen a) asymmetrinen yksikkö, b) 3D-verkkorakenne.[42]



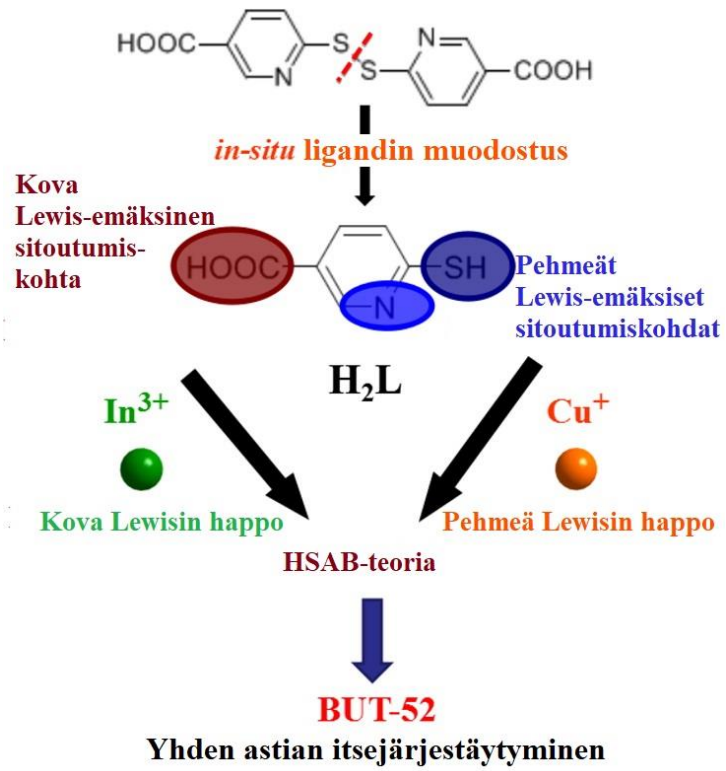
Kuva 15: Tyypin III Gd-rakenteen a) asymmetrinen yksikkö, b) tikapuumainen Cu_2I_2-ketju, c) 3D-verkkorakenne.[42]



Kuva 16: Tyypin IV Gd-rakenteen a) asymmetrinen yksikkö, b) 3D-verkkorakenne.[42]

Han *et al.*[14] valmistivat heterometallisen indium-kupari MOF:n **BUT-52** yhden astian synteesillä, joka perustuu HSAB-teoriaan (Kuva 17). Verkkorakenne $\{[(CH_3)_2NH_2]InCu_4L_4 \cdot xS\}_n$ (H_2L = 6-merkaptopyridiini-3-karboksyylihappo, S = vapaa liuotinmolekyyli) saatiin refluksoimalla $InCl_3$, CuI ja 6,6'-ditiodinikotiinihappoa 1:4:2-seosta

DMA/EtOH -liuotinseoksessa (dimetyyliasetamidi) 12 h 120 ℃ lämpötilassa. Ligandi muodostuu 6,6'-ditiodinikotiinihapon sekä DMA:n hajotessa, jolloin rakenteeseen syntyy kova ja pehmeä Lewisin emäs (Kuva 17). Indium-ioni sitoutuu kovan emäksen kanssa ja kupari heikon. Lähtöaineet ovat reaktion tapahtumisen kannalta keskeisessä roolissa, sillä kun indiumkloridin sijaan käytettiin $In(NO_3)_3$:a, samaa rakennetta ei muodostunut. Samanlainen tulos saatiin vaihtamalla kuparijodidi $Cu(ClO_4) \cdot 4\ MeCN$:iin.[14]

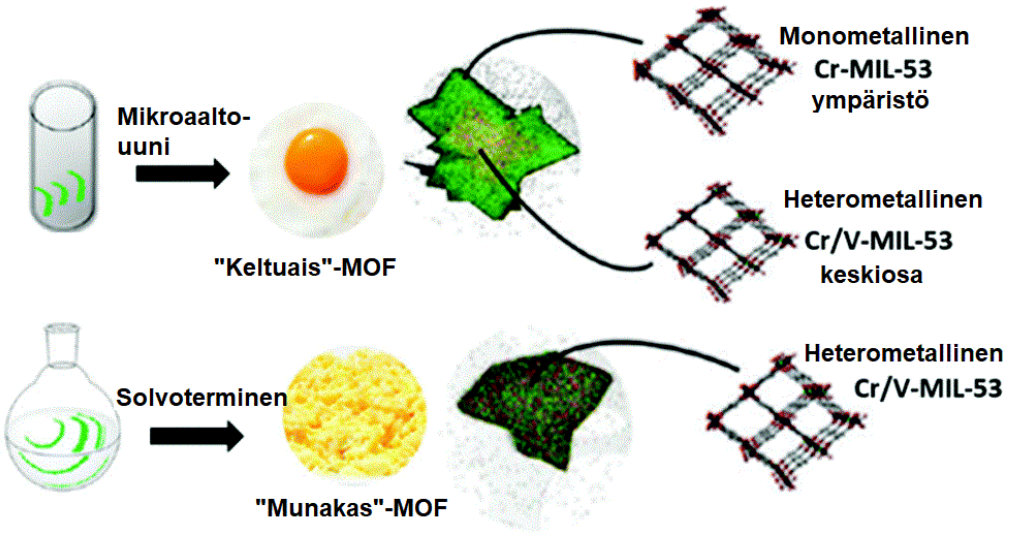


Kuva 17: Havainnollistus heterometallisen **BUT-52-**rakenteen yhden astian synteesistä ja metalli-ionien sitoutumisesta HSAB-teoriaa noudattaen.[14]

Ylipäätään yhden astian synteesimenetelmällä voidaan vaikuttaa metalli-ionien lopulliseen jakautumiseen vain vähän, koska kaikki lähtöaineet lisätään samaan aikaan. XANES- ja EXAFS-analyysien (engl. *X-ray absorption near edge structure* ja *Edge X-ray absorption fine structure*) avulla voidaan varmistaa synteesin onnistuminen ja metalli-ionien jakautuminen rakenteessa. Usein halutaan molempien metalli-ionien sijoittuvan rakenteen noodikohtiin 50/50-suhteessa, mutta toiset metalli-ionit, tai niistä osa, saattaa sijoittua rakenteen siltaaviin osiin tai jopa erilliseen faasiin klusterissa. Metalli-ionien sijoittumiseen ja jakautumiseen voidaan joissain tapauksissa vaikuttaa lämpötilalla ja kineettisellä kontrollilla. Yleisempi menetelmä on kuitenkin valita ionisäteeltään, varaukseltaan ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan mahdollisimman samanlaiset metalli-ionit, jotta niiden jakautuminen rakenteessa olisi

tasainen. Epätasainen metalli-ionien jakautuminen johtaa heikompaan rakenteen pysyvyyteen tietyissä olosuhteissa verrattuna vastaavaan homometalliseen rakenteeseen. Erilaisten ligandien ja funktionaalisten ryhmien avulla rakenteeseen voidaan sisällyttää ominaisuuksiltaan erilaisempia metalli-ioneja, kuten TM-Ln-rakenteissa. Eräs toinen synteesireitti on käyttää yhtenä lähtöaineena metallikompleksia. Metalli-ionit sijoittuvat eri kohtiin rakenteessa: toiset metalli-ioneista rakenteen noodikohdissa ja toiset siltaavissa osissa. Lähtöaineena käytettyjen metallikompleksien metalli-ionit sijoittuvat rakenteen suurien kanavien seinämille, jossa ne ovat hyvin vierasmolekyylien ulottuvilla. Toisaalta voidaan vastaavasti metallikompleksin ja ligandin välisellä synteesillä muodostaa ensin monometallinen MOF. Tämän jälkeen systeemiin lisätään toinen metalli-ioni ja bifunktionaalinen ligandi, jolloin muodostuu toinen kompleksirakenne, mitä seuraa HMOF-rakenteen muodostuminen.[4]

Synteesiolosuhteilla voidaan vaikuttaa myös metalli-ionien sijoittumiseen rakenteessa. Van Der Voort *et al.*[45] syntetisoivat Cr- ja V-ioneja sisältävän HMOF-rakenteen **MIL-53** solvotermisen ja mikroaaltoavusteisen solvotermisen reaktion kautta. Tutkimukset kirkaskenttäisen pyyhkäisyläpäisyelektronimikroskopian (engl. *bright-field scanning transmission electron microscopy*, BF-STEM) sekä energiadispersiivisen röntgenfluoresenssin (engl. *energy dispersive X-ray analysis*, EDX) keinoin paljastivat selvän eron syntyneiden rakenteiden välillä (Kuva 18). Mikroaaltoavusteisen synteesin tuottamassa rakenteessa heterometallinen osa on rakenteen keskellä. Sitä ympäröivä alue on homometallinen kromin suhteen. Solvotermisen synteesin avulla syntyi kauttaaltaan heterometallinen rakenne.



Kuva 18: Erilainen metallien sijoittuminen Cr/V-MIL-53-HMOF-rakenteessa mikroaaltouuniavusteisen ja solvotermisen synteesin välillä.[3,45]

5.1.2. Jälkisynteettiset menetelmät

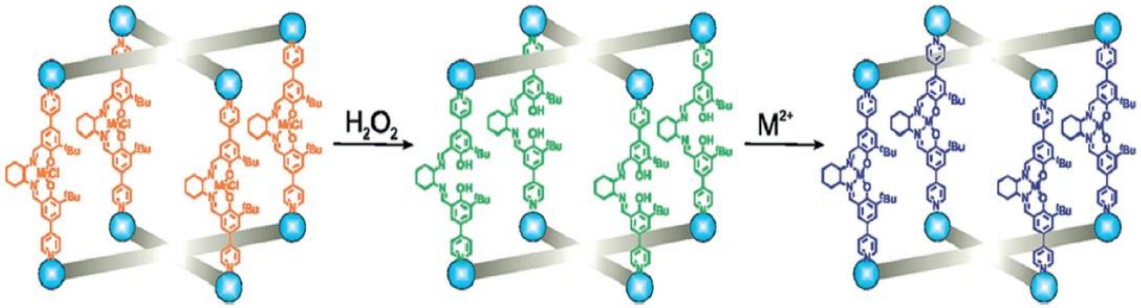
Jälkisynteettisten menetelmien avulla on mahdollista muodostaa HMOF-rakenteita, joita ei voitaisi muilla keinoin muodostaa esimerkiksi metalli-ionien eriävän reaktiivisuuden vuoksi. Lisäksi solvotermiset olosuhteet voivat hankaloittaa funktionaalisten ominaisuuksien syntymistä, sillä pääsääntöisesti ligandit eivät voi sisältää termisesti labiileja funktionaalisia ryhmiä. Lisäksi ligandit voivat olla solvotermisissä prosesseissa niukkaliukoisia tai vastavuoroisesti voivat reagoida metallikationin kanssa ei toivotulla tavalla muodostaen esimerkiksi metallikoordinaatiokomplekseja, jotka terminoituvat ilman että muodostavat verkkorakenteen.[46] Sen sijaan jälkisynteettisten kemiallisten menetelmien avulla funktionaalinen ryhmä voidaan liittää jo olemassa olevaan verkkorakenteeseen esimerkiksi substituutio-, eliminaatio- tai additioreaktioiden avulla. Jälkikäteen voidaan myös käyttää hyväksi orgaanisten ligandien muutoskykyä erilaisissa olosuhteissa. Jälkisynteettisiin menetelmiin kuuluu muun muassa noodimetalli-ionien vaihto, uuden metalli-ionin lisääminen rakenteeseen ja epitaksiaalisen kasvun (engl. *epitaxial growth*) muokkaaminen.[4,46]

Yleisin heterometalliseen rakenteeseen johtava jälkisynteettinen menetelmä on metalli-ionien tai linkkimolekyylien poisto ja lisäys eliminaatio- ja additioreaktioiden avulla. Vapautuneet sitoutumiskohdat täytetään uudella vastaavalla yksiköllä. Yleisin käytännön menetelmä on upottaa monometallinen MOF toisen metalli-ionin suolaliuokseen (esimerkiksi nitraatti tai kloridi) usean päivän ajaksi. Eri metallien välinen suhde on riippuvainen systeemiin lisättävän metalli-ionin koordinaatioluvusta ja varauksesta. Lisäksi metallien vaihtuvuusasteeseen voidaan osittain vaikuttaa käytettävän metalliliuoksen konsentraatiolla, reaktioajalla ja lämpötilalla. Reaktionopeuden on oltava hidas, jotta kaikki rakenteen metalli-ionit eivät korvautuisi uudella metalli-ionilla. Vaikka menetelmä on yleisessä käytössä, reaktioon johtavat kineettiset tekijät ovat vielä suurimmalta osalta tutkimatonta aluetta.[3,4] Tyypillisimmin metallinvaihto sekä PSM:t tehdään heterogeenisesti liuostilassa; MOF-yhdisteen ollessa kiinteässä ja vaihdettava metallisuola liuostilassa. Cohen *et al.*[47] tutkivat mahdollisuutta saavuttaa Ti-Zr-**UiO-66** -rakenne kiinteä-neste kationinvaihto -menetelmällä (Kuva 19). Tavoitteena oli sisällyttää Ti^{4+}-ioneja **UiO-66** -MOF:een. **UiO-66** altistettiin titaanin eri suolaliuoksille ($TiCp_2Cl_2$, $TiCl_4(THF)_2$ ja $TiBr_4$) viiden päivän ajan 85 °C:ssa. Syntyneen rakenteen Ti^{4+}-ionimäärä vaihteli suuresti metallisuolojen välillä. Parhaat tulokset saavutettiin $TiCl_4(THF)_2$ -liuoksella, jolloin n. 90 % partikkeleista sisälsi Ti^{4+}-ioneja. On kuitenkin mahdollista saada aikaan vastaavanlainen reaktio kahden kiinteän lähtöaineen välillä (Kuva 19).[3,47] Cohen *et al.*[47] sekoittivat kahta kuivattua MOF-analogia (**MIL-53**(Al)-Br ja **MIL-53**(Fe)-Br) kiinteässä olomuodossa vesiseoksessa viiden päivän ajan 85 °C:ssa.

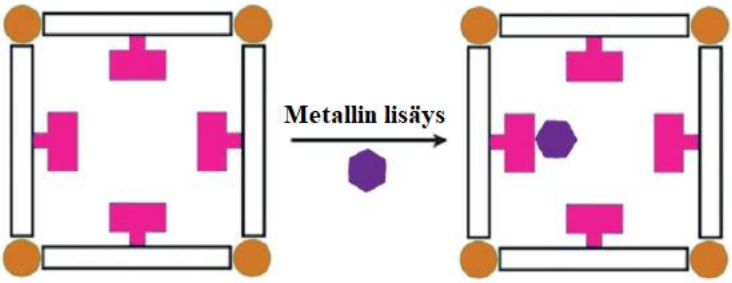
Massaspektrometrisin keinoin varmistuttiin siitä, että noin 40 % seoksen **MIL-53**-partikkeleista sisälsivät sekä Al- että Fe-ioneja. Nämä esimerkit tuovat esiin kationinvaihdon huonoja puolia: vaihtoreaktio voi tapahtua hitaasti, eikä syntyvää metallisuhdetta yleensä pystytä ennustamaan tai kontrolloimaan.

Kuva 19: Kiinteän olomuodon jälkisynteettinen metallin vaihto ja kiinteä-neste jälkisynteettinen metallin vaihto. Molemmat suoritetaan vesiliuoksessa, mutta jälkimmäisessä tapauksessa toinen metalli-ioni tai ligandi on liuoksessa, eikä kiinteässä olomuodossa.[47]

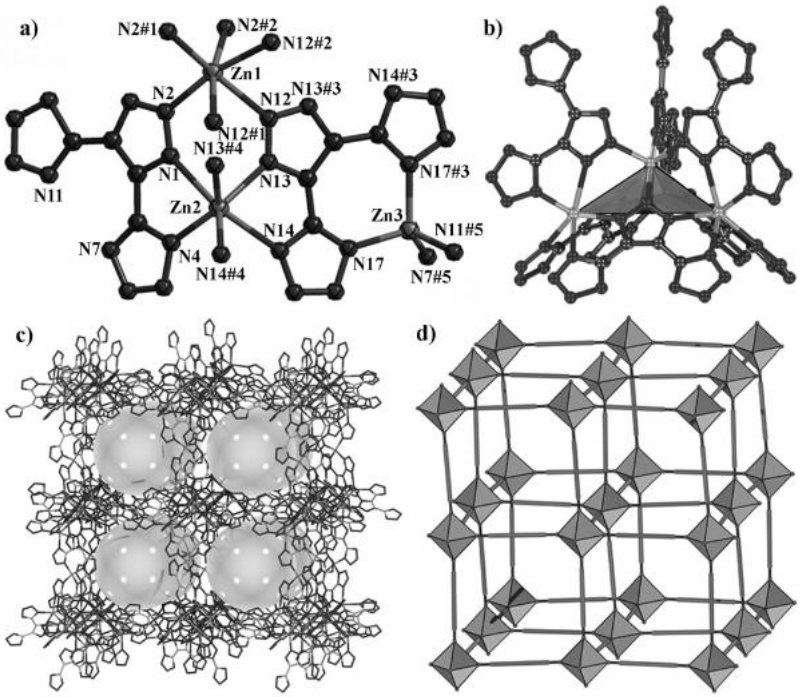
Noodimetallien vaihdon lisäksi PSM-menetelmillä on myös mahdollista vaihtaa myös linkkikompleksien metalli-ioneja, jotka useimmiten sijaitsevat rakenteen kanaviston seinämillä (Kuva 20). Tällä menetelmällä on mahdollista valmistaa isorakenteisia MOF-rakenteita, joita ei ole mahdollista valmistaa suoran synteesin avulla. Lisäksi jälkisynteettisillä menetelmillä on mahdollista lisätä uusi metalli-ioni systeemiin korvaamatta alkuperäisen rakenteen noodimetalleja (Kuva 21). Esimerkiksi Qin *et al.*[48] syntetisoivat anionisen **IFMC-2** MOF-rakenteen ($[(CH_3)_2NH_2]_4[(Zn_4dttz_6)Zn_3]\cdot 15\ DMF\cdot 4.5\ H_2O$ (dttz = 4,5-di(5-tetratsolyyli)1,2,3-triatsoli) solvotermisin menetelmin ja lisäsivät rakenteeseen lantanoidi-ioneja (Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} ja Dy^{3+}) jälkisynteettisesti (Kuva 22). Anionisen verkkorakenteen kanavistossa on $[(CH_3)_2NH_2]^+$-ioneja, jotka tasapainottavat varausta. Lantanoidi-ionit sisällytettiin rakenteeseen korvaamalla $[(CH_3)_2NH_2]^+$-kationit Ln^{3+}-ioneilla sekoittamalla **IFMC-2**-rakennetta kunkin lantanoidin nitraattisuolan DMF-liuoksessa. Muodostuneessa heterometallisessa rakenteessa oli sinkki- ja lantanoidi-ioneja suhteessa 21:1.



Kuva 20: Linkkikompleksien metalli-ionien vaihto eliminaatio- ja additioreaktioiden yhdistelmällä.[4,49]



Kuva 21: Havainnollistus uuden metallin lisäyksestä muualle kuin rakenteen noodikohtiin.[4]



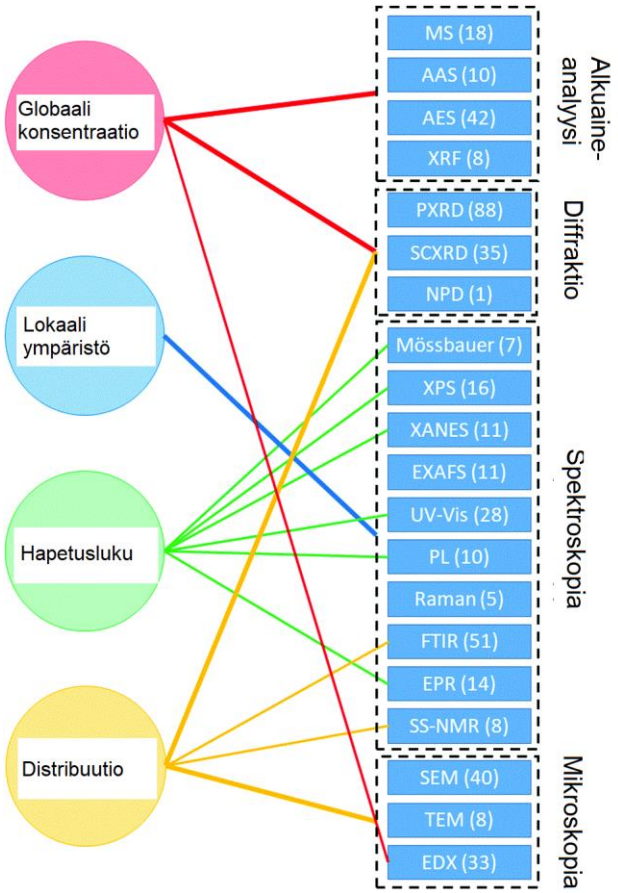
Kuva 22: a) Zn^{2+}-ionien koordinaatioympäristö **IFMC-2**-rakenteessa. b) Rakenteen metalliklusteri. c) 3D-verkkorakenne. d) Verkkorakenteen yksinkertaistettu esitys.[48]

5.2. Karakterisointi

MOF-rakenteiden kompleksisuuden seurauksena niiden kokonaisvaltainen karakterisointi voi olla haastavaa ja näin ollen vaatii useiden eri analyysimenetelmien käyttöä. Rakennekemiallisen karakterisoinnin osalta eniten käytetään yksikide- sekä jauheröntgendiffraktiomenetelmiä. Yksikideröntgenkristallografian (engl. *Single X-ray Diffraction*, XRD) avulla voidaan saada hyvin kattava ja luotettava kuva yhdisteen atomaarisesta kiderakenteesta. Määrityksen käyttöä rajoittaa mittauskelpoisten yksittäiskiteiden kiteyttäminen. Jauhediffraktiolla (engl. *Powder X-ray Diffraction*, PXRD) karakterisoidaan ensisijaisesti bulkkijauheita, joiden esimerkiksi rakenteellista yhdenmukaisuutta voidaan verrata yksikiteestä määritettyyn kiderakenteeseen. Lisäksi

menetelmällä voidaan seurata isäntä-vieras reaktioiden mahdollisesti aiheuttamia rakenteellisia muutoksia MOF-rakenteissa.

Heterometallisen rakenteen ominaisuuksien selvittämistä varten valittujen karakterisointimenetelmien on tuotettava vastaus moniin kysymyksiin. Näitä ovat muun muassa metallien konsentraatio, sijainti rakenteessa, eri metallien hapetusluku sekä vaihteleeko metallien konsentraatio yksikiderakenteen ja jauhediffraktion tulosten välillä. Lisäksi mahdollisten sovellusten kannalta tärkeiden ominaisuuksien selvittäminen vaatii vielä useampien menetelmien käyttöä. Tässä tutkielmassa keskitytään ensisijaisesti MOF-yhdisteiden rakennekemiallisiin karakterisointimenetelmiin. Kuva 23 havainnollistaa eri analyysitekniikoiden käyttöä HMOF-rakenteiden karakterisoinnissa.



Kuva 23: Havainnollistus eri karakterisointimenetelmien käytöstä heterometallisten metalliorgaanisten verkkorakenteiden tutkimuksessa. Suluissa olevat numerot viittaavat artikkelien määrään 101 artikkelin tutkimuksessa, joissa kutakin menetelmää on käytetty. Paksummat viivat osoittavat koko katkoviivan muodostamaan suorakulmioon ja ohuet viivat yksittäiseen menetelmään.[3]

5.2.1. Röntgenkristallografia

Röntgenkristallografian avulla pyritään määrittämään tarkasteltavan systeemin kolmiulotteinen rakenne. Erilaisia röntgenkristallografisia menetelmiä on useita, mutta selvästi eniten käytettyjä ovat yksikideröntgenkristallografia ja jauheröntgendiffraktometria.

Muita röntgenkristallografian menetelmiä ovat esimerkiksi SAXS (engl. *Small-Angle X-ray Scattering*) ja erilaiset kuitudiffraktiomenetelmät, mutta niillä ei ole suurta merkitystä MOF-rakennetutkimuksen kannalta, joten niitä ei esitellä tarkemmin tässä tutkielmassa.

Yksikideröntgenkristallografia on yksi käytetyimmistä karakterisointimenetelmistä rakennetutkimuksen saralla, sillä sen avulla on parhaimmillaan mahdollista määrittää kaikkien tarkasteltavan systeemin atomien avaruudellinen järjestys. Tästä ratkaistusta kiderakenteesta saadaan suuri määrä rakenteellista tietoa, esimerkiksi sidospituuksista, sidoskulmista, konformaatioista, symmetriasta sekä atomien pakkautumisesta kiteessä. Menetelmän käyttöön tarvitaankin tarpeeksi suuri yksittäiskide, mikä usein rajoittaa menetelmän hyödyntämistä. Mittaus vaatii kidemuotoisen näytteen, koska kiteessä sama atomaarinen rakenne toistuu uudelleen ja uudelleen kolmessa ulottuvuudessa. Kiteen rakenteen selvittämiseen vaaditaan siis vain pienimmän toistuvan yksikön rakenne sekä kolmen vektorin avaruudellinen pituus ja suunta. Pienin toistuva yksikkö voi olla yksittäinen molekyyli tai, kuten metalliorgaanisten verkkorakenteiden tapauksessa, tietty osa verkkorakennetta. Yleensä kiderakenteen pienin toistuva yksikkö koostuu useista näistä osasista, jotka voivat olla orientoituneet toisiinsa nähden jonkin symmetriaoperaation mukaan. Kiderakenteen pienintä toistuvaa tilavuutta kutsutaan alkeiskopiksi.[50]

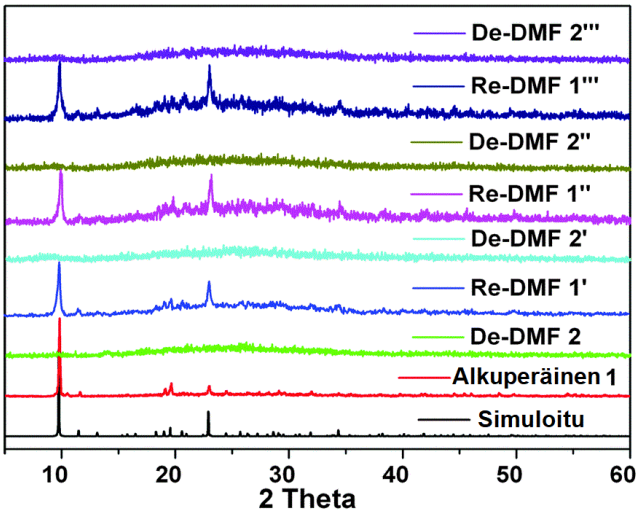
Mittaukseen vaadittava röntgensäteily tuotetaan röntgenputkella, jossa on vakuumiolosuhteet. Sähkövirran avulla luodaan katodin ja anodin välille korkeajännite, mikä saa katodilangalla (volframi) aikaan elektronisäteen, joka osuu anodille. Anodimateriaalina käytetään yleensä molybdeeniä tai kuparia, mutta toisinaan myös esimerkiksi hopeaa tai rautaa. Prosessi syntyy kahdenlasta säteilyä: niin sanottua valkoista säteilyä ja anodimateriaalille karakteristista säteilyä. Mittauksen kannalta anodimateriaalin karakteristinen säteily on paljon valkoista säteilyä tärkeämpää. Elektronisäteen vaikutuksesta anodimateriaalin atomien sisimmän kuoren elektronit virittyvät. Viritystilan purkautuessa syntyy materiaalille tyypillisen aallonpituuden röntgensäteilyä, joka ohjataan röntgenputkesta beryllium-ikkunan kautta näytteeseen. Viritystilan purkautuessa syntyy K_{α_1}-, K_{α_2}- ja K_β -säteilyä, jotka syntyvät eri viritystilojen elektronien purkautuessa takaisin K-kuorelle. K_β-säteily on paljon K_α-säteilyä heikompaa, eikä sillä ole merkitystä mittauksen kannalta. Tästä syystä laitteistoissa käytetty säteily on vähintäänkin β-suodatettua, mutta parhaissa laitteistoissa käytetään pelkästään K_{α_1}-säteilyä. Säteilyn monokromatisointiin käytetään erilaisia suodattimia, kuten K_β -säteilyn tapauksessa, ja grafiitti-monokromaattoria. Suurin osa käytössä olevista laitteistoista käyttää säteilyä, jossa on sekä K_{α_1}- että K_{α_2}-säteilyä.[50]

Mittaustekniikasta riippuen käytetyn röntgensäteilyn aallonpituus on 0,5 – 2 Å, koska atomien väliset etäisyydet rakenteessa ovat 1 – 3 Å suuruusluokkaa. Röntgensäteet diffraktoituvat osuessaan kiderakenteen muodostavien atomien elektronipilveen. Kidehilassa olevien atomien keskinäinen järjestyneisyys (symmetria) sekä alkuainekoostumus (sirontavoimakkuus) määrittelevät omalta osaltaan diffraktoituvien fotonien määrää. Braggin laki määrittelee millä primäärisäteen ja kidetason välisellä kohtauskulmalla diffraktoituvat fotonit ovat samanvaiheisia ja näin ollen signaalia voimistava konstruktiivinen interferenssi voi syntyä. Signaalin ollessa riittävän voimakas ja toteutuessa tietyllä Braggin lain kulmalla voidaan detektorilla havaita kyseisellä kulman arvolla signaali. Diffraktoituneet fotonit muodostavat diffraktiokuvion osuessaan detektoriin.[50] Nykyään detektoreissa käytetään CCD-kennotekniikkaa (tyypillinen kameroissa), jossa kennon eteen on asetettu muuntolevy, joka muuttaa saapuvan röntgensäteilyn näkyvän valon aallonpituudelle. Periaate on edelleen sama kuin aiemmin käytetyssä valokuvafilmissä, jossa diffraktiokuvio syntyy fotonien muuttaessa filmin hopeaionit mustaksi hopeaksi.[51] Tietokoneohjelman avulla diffraktiokuviosta saadaan alustava kiderakennemalli suorien ratkaisumenetelmien avulla, joissa hyödynnetään diffraktiointensiteettien avulla laskettujen sirontatekijöiden Fourier-analyysiä. Alustavassa kiderakennemallissa esiintyy useimmiten virheitä, jotka ovat seurausta tehdyistä approksimaatioista ja mahdollisesti virheistä mittausdatassa. Tutkijan tulee optimoida parametrien arvot ja hienosäätää saatu tulos parhaan mahdollisen ratkaisun saamiseksi. Ratkaistusta tuloksesta saadaan selville tarkasteltavan kiteen graafinen kolmiulotteinen malli, joka sisältää tiedon kidejärjestelmästä, avaruusryhmästä ja atomien avaruudellisista koordinaattitiedoista.

Jauhediffraktiossa näytteen tulee olla mikrokiteisessä muodossa. Röntgensäteet ovat yleisin käytetyistä säteilyn tyypeistä, mutta näytteestä diffraktoitunut säteily voi olla röntgenfotonien lisäksi myös neutroneja tai elektroneja. Periaatteeltaan tekniikka on samanlainen XRD:n kanssa. Mikrokiteisen näytteen saaminen on usein helpompaa kuin yksittäiskiteiden saaminen. Jauhediffraktiomittaus on mahdollista suorittaa röntgensäteilyyn perustuvan jauhediffraktometrin sijasta myös elektronisirontaan perustuvilla läpäisyelektronimikroskoopilla (engl. *transmission electron microscope*, TEM) tai pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (engl. *scanning electron microscope*, SEM). Elektronidiffraktion avulla on mahdollista analysoida myös tiettyjä amorfisia yhdisteitä, mutta terävien signaalipiikkien paikalla havaitaan leveämpiä ja heikompia signaaleja. Lisäksi tarkan säteen avulla on mahdollisuus tutkia näytteen eri osia. Ideaalinen näyte koostuu kymmenistä tuhansista tai jopa miljoonista mielivaltaisesti orientoituneista mikrokiteistä, mutta käytettyjä näytetyyppejä ovat myös esimerkiksi sintratut pelletit ja substraattien päällysteet. Ideaalisessa

tapauksessa jokainen havaittu diffraktiopiikki olisi tulos yhtä suuresta määrästä mikrokiteitä. Vaikka tekniikan hyviä puolia on pieni tarvittava näytemäärä, suurempi näytemäärä varmistaa, että signaaliin vaikuttaa tilastollisesti tarpeeksi suuri määrä diffraktioita.[3,52]

Heterometallisten metalliorgaanisten verkkorakenteiden tutkimuksessa PXRD:ta voidaan käyttää muun muassa synteesin onnistumisen tarkasteluun. Ensimmäinen viite onnistuneesta heterometallisesta systeemistä saadaan, mikäli erillisten kidefaasien (engl. *crystal phase*) diffraktiokuvioita ei havaita.[3] PXRD:n avulla voidaan lisäksi tarkastella ei-haluttuja faasinmuodostuksia sekä monometallisten systeemien muodostumista heterometallisten sijaan.[3] Esimerkiksi Tian *et al.*[32] käyttivät PXRD:aa todentamaan syntetisoimansa $[Mn(Me\text{-}ip)(DMF)]_n$ (Me-ipH_2 = 5-metyyli-isoftaalihappo) MOF-rakenteen CAC-luonteen, ja että liuotin voidaan poistaa ja palauttaa rakenteeseen reversiibelisti (Kuva 24). PXRD-kuviossa ei havaita signaalipiikkejä näytteen ollessa amorfisessa muodossa (**2**), joka saadaan poistamalla liuotin (DMF) MOF-rakenteesta kuumentamalla sitä vakuumissa 8 h ajan 250 ℃ lämpötilassa. DMF-molekyylien lisäyksen (yhdistettä seisotettiin 48 h DMF:ssa) jälkeen rakenne palautuu alkuperäiseen muotoonsa (**1**), jonka diffraktiokuviossa havaitaan sille tyypilliset signaalipiikit. Kuvan 24 jauhediffraktiokuviot havainnollistavat, että tämä sykli voidaan toistaa useita kertoja rakenteen hajoamatta.

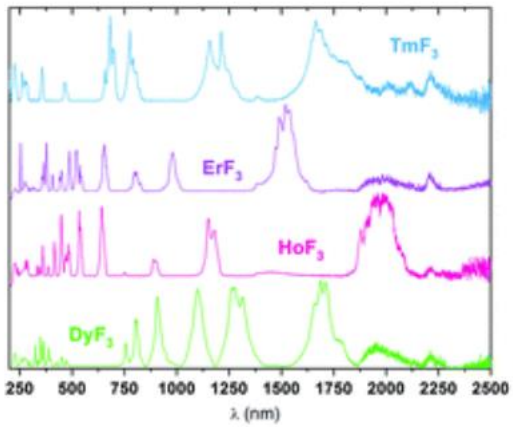


Kuva 24: Solvatoidun (**1**) ja desolvatoidun (**2**) $[Mn(Me\text{-}ip)(DMF)]_n$ MOF-rakenteiden PXRD-kuviot, jotka havainnollistavat rakenteen dynaamisia ja CAC-ominaisuuksia. Re-etuliitteellä tarkoitetaan uudelleen solvatoitua yhdistettä ja De-etuliitteellä liuottimen poistoa.[32]

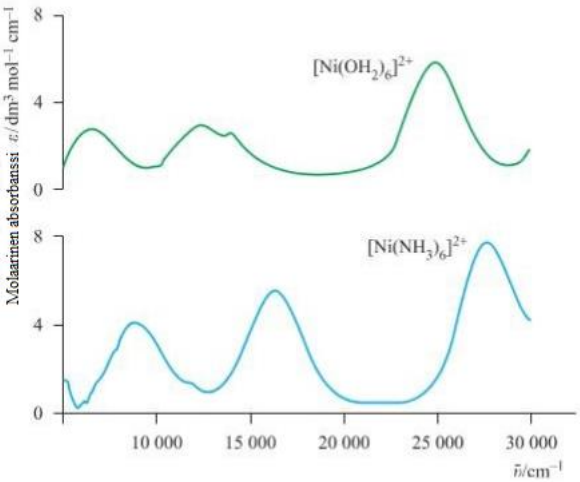
5.2.2. Spektroskopiset menetelmät

Metalliorgaanisten verkkorakenteiden spektroskooppinen tutkimus perustuu atomin energia- ja elektronitasoihin sekä vibraatiotaajuuksiin. Näiden ominaisuuksien tutkimus antaa tietoa tutkittavan rakenteen metalli-ionien hapetusluvusta ja molekulaarisesta ympäristöstä.

Menetelmien tulee olla herkkiä pienimmillekin muutoksille kationiympäristössä, koska metallien ja ligandien voidaan olettaa esiintyvän monissa erilaisissa kationiympäristöissä. Tämä aiheuttaa usein päällekkäisyyksiä spektrissä tehden tulkinnasta hyvin vaikeaa, ellei jopa mahdotonta, ilman että tulkinnan apuna käytetään erilaisia laskennallisia ja spektraalisovitukseen (engl. *spectral fitting*) perustuvia menetelmiä. Laskennallisten keinojen haittapuolena ovat muun muassa liialliset parametriapproksimaatiot ja luottamus laskennallisen datan todenperäisyyteen. Vaikka täydellinen spektroskopinen analyysi on usein mahdotonta, eri metodien tulokset yhdistämällä saadaan aikaan hyvin luotettavia tuloksia metallin sijainnista sekä hapetusluvusta. Pääryhmien metallien ja siirtymämetallien absorptiosignaalit ovat yleensä hyvin leveitä (Kuva 26), eikä niistä ole mahdollista saada yksityiskohtaista tai yksiselitteistä informaatiota.[3] Vaikka spektrit muuttuvatkin paljon hapetusluvun ja metallin muutosten myötä, ei aina olla varmoja, mistä muutoksista on kyse. Lantanoidien kohdalla vastaavaa ongelmaa ei ole, sillä niillä esiintyvät Laporteen säännön mukaan kielletyt siirtymät tuottavat selkeitä ja kapeita signaaleja (Kuva 25). Mitattujen signaalien perusteella on verrattaen helppo määrittää metalli-ionin identiteetti ja varaus. Lisäksi tietyt signaalit ovat hyvin herkkiä ionin koordinaatioympäristölle sekä kompleksin symmetrialle.[3]



Kuva 25: Lantanoidifluoridien absorbanssispekrejä.[53]



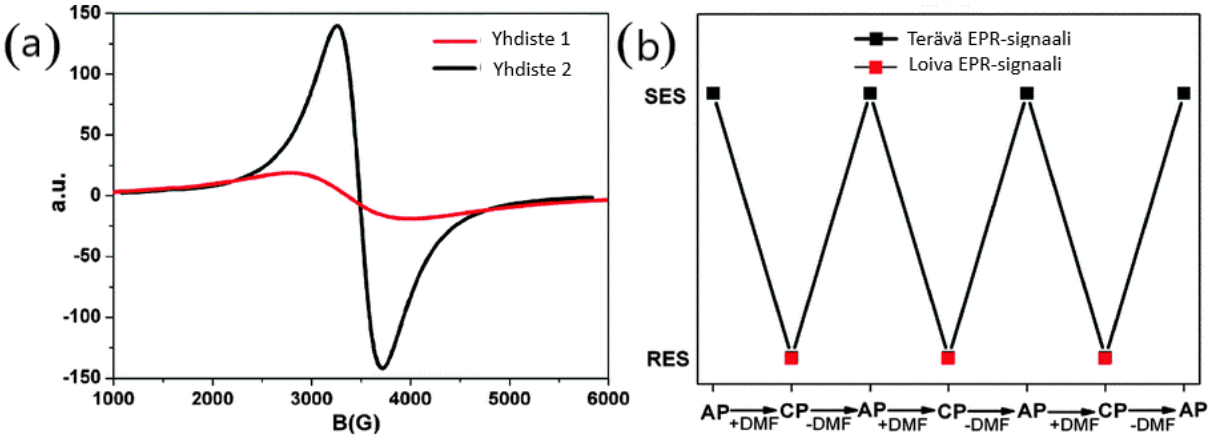
Kuva 26: Kahden nikkelikompleksin absortiospektrit.[7]

Röntgenabsorptiotekniikat soveltuvat parhaiten metallin hapetusluvun määritykseen. Menetelmän toiminta perustuu atomin ytimen energiatasojen fotoionisaatioenergioiden (engl. *photo-ionisation energy*) teräviin reunoihin, jotka ovat uniikkeja jokaiselle atomityypille. Reunaenergioiden sijainnit siirtyvät metallin hapetusluvun sekä kemiallisen sitoutumisen vaikutuksesta. Röntgenfotoelektronispektroskopian (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*,

XPS) keinoin reunojen energiasijainnit määritetään analysoimalla fotoelektronien kineettinen energia. Tutkimukseen vaaditaan yleensä vakuumiolosuhteet, joten *in situ*-analyysit eivät ole mahdollisia ja näytteen on oltava kemiallisesti pysyvä näissä olosuhteissa. XANES-analyysin avulla saadaan vastaava informaatio metallin hapetusluvusta sekä sitoutumisesta.[3] Kummallakaan menetelmällä ei saada täydellistä kvantitatiivista analyysiä. Kvalitatiivisesti voidaan kuitenkin havaita metallin hapetusasteelle karakterisia absorptioreunan nousuja, laskuja ja siirtymiä, joista paljastuvat helposti hapetusluvun muutokset. Tällä tavalla on mahdollista määrittää keskiarvo hapetusluvulle. Tarkka määritys vaatisi kalibrointia näytettä vastaavilla yhdisteillä (kemiallisesti samanlainen metallin ympäristö), ja joiden hapetusluku tiedetään. XANES:een avulla saadaan myös tietoa rakenteen metallikompleksien symmetriasta. Esimerkiksi terävät absorptioreunaa edeltävät signaalit ensimmäisen jakson siirtymämetallien tapauksessa indikoivat poikkeamia inversiosymmetriasta.[3]

Värähdysspektroskopian keinoja, kuten FTIR:aa (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*) ja ramanspektroskopiaa käytetään yleensä nopeaan varmistukseen synteesin tai yhdisteen aktivoinnin onnistumisesta.[3] Näillä menetelmillä voidaan saada todisteita myös MOF-rakenteessa olevien noodimetallien koordinaatioympäristön sitoutumisgeometrioista (sekundaariset rakenneyksiköt) ympäröivien ligandien osalta. Analyysin ongelmakohtia voivat olla esimerkiksi metallin ja ligandin väliset venytysvärähdykset, jotka esiintyvät tyypillisesti alle 600 cm^{-1}:ssä. Tällä alueella esiintyy häiritseviä ligandimolekyylien deformaatiotiloja, joten spektrejä tulkittaessa alue jätetään usein vähemmälle huomiolle. EPR-spektroskopian (engl. *electron paramagnetic resonance*) keinoin saadaan tietoa paramagneettisten yhdisteiden osalta kemiallisesti erilaisten metallien sisältymisestä rakenteeseen. Menetelmällä analysoidaan vuorovaikutuksia magneettisten ydinten (muun muassa ^{1}H, ^{14}N, ^{27}Al) välisiä vuorovaikutuksia energiatasojen hienorakenteen tarkkuudella, jolloin havaittavissa ovat myös vähäiset energiasiirtymät ja -tasojen jakautumiset. Myös EPR:aan voidaan yhdistää NMR-tekniikkaa, jolloin menetelmää kutsutaan ENDOR-analyysiksi (engl. *electron nuclear double resonance*). Toisin sanoen ydinten ydinmagneettista resonanssia tarkastellaan EPR-spektrin intensiteetin muutosten kautta. MOF-materiaalien osalta EPR-tekniikka soveltuu parhaiten yhdisteille, jotka sisältävät paramagneettisia ioneja. Tekniikan haittapuolena on sen rajoittuneisuus pelkkiin paramagneettisiin ytimiin. Lisäksi jos rakenne sisältää tasalukuisen määrän antiferromagneettisen kytkeytymisen aiheuttavia paramagneettisia ioneja, ei EPR-signaalia voida havaita lainkaan.[3] Tian *et al.*[32] havaitsivat dynaamisen $[Mn(Me\text{-}ip)(DMF)]_n$ MOF-rakenteen (**1**) ja sen desolvatoidun muodon (**2**) EPR-spektrien eroavan merkittävästi toisistaan 300 K lämpötilassa (Kuva 27 a). Eron aiheuttaa Mn^{2+}-ionien geometrian muutos

desolvatoitumisen yhteydessä. Yhdiste **2** ei palaudu alkuperäiseen muotoonsa orgaanisten liuottimien (muun muassa metanoli, etanoli ja dikloorimetaani) läsnäollessa, mutta 1:1 seos DMF:in kanssa palauttaa rakenteen alkuperäiseen muotoon. Näin ollen on mahdollista tarkkailla DMF-molekyylien läsnäoloa EPR-signaalien avulla (Kuva 27 b), jolloin yhdistettä **2** voitaisiin mahdollisesti käyttää DMF-sensorina.[32]



Kuva 27: a) Yhdisteiden **1** ja **2** EPR-spektrit 300 K lämpötilassa. Amorfisen yhdisteen **2** EPR signaali on terävä ja kiteisen rakenteen **1** signaali on loiva. b) Tämän seurauksena amorfisen muodon (AP) ja kiteisen muodon (CP) vaihtelua voidaan seurata EPR-signaalien avulla. Lyhenne SES tarkoittaa terävää EPR-signaalia ja RES loivaa EPR-signaalia.[32]

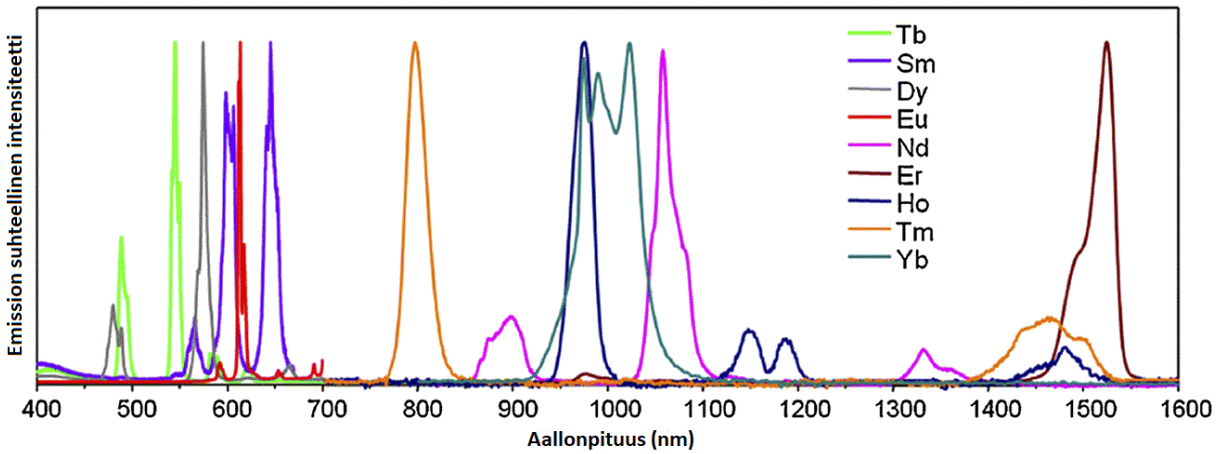
Metallien sijoittumista rakenteessa voidaan tarkastella pyyhkäisyelektronimikroskopian ja energiadispersiivisen röntgenspektroskopian yhdistelmälaitteella SEM-EDX:lla.[3] SEM-EDX:n avulla voidaan tehdä kvalitatiivista eroa heterometallisten ja homometallisten MOF-rakenteiden välillä. SEM-EDX -analyysiä on käytetty useissa viime aikoina raportoiduissa MOF-tutkimuksissa, mutta analyysien tulokset ovat menetelmän osalta olleet tyypillisesti suuntaa-antavia ja samansuuntaisia vastaavien massaspektrometristen analyysien kanssa. Menetelmän epätarkkuudet aiheutuvat esimerkiksi sen mittausresoluution ollessa riippuvainen vuorovaikutuspinta-alasta elektronien sekä näytteen välillä. Parempi mittausresoluutio on usein saavutettavissa elektronipyyhkäisyn sijaan läpivalaisuunperustuvalla STEM-EDX -menetelmällä (engl. *scanning transmission electron microscopy*).[3]

5.3. Luminesenssi ja magneettiset ominaisuudet

Heterometallisissa Ln-TM rakenteissa luminoivat ominaisuudet ovat yleisiä, sillä molempien metalli-ionien yleisimpiin ominaisuuksiin kuuluu luminesenssi. Koska lantanoideilla on

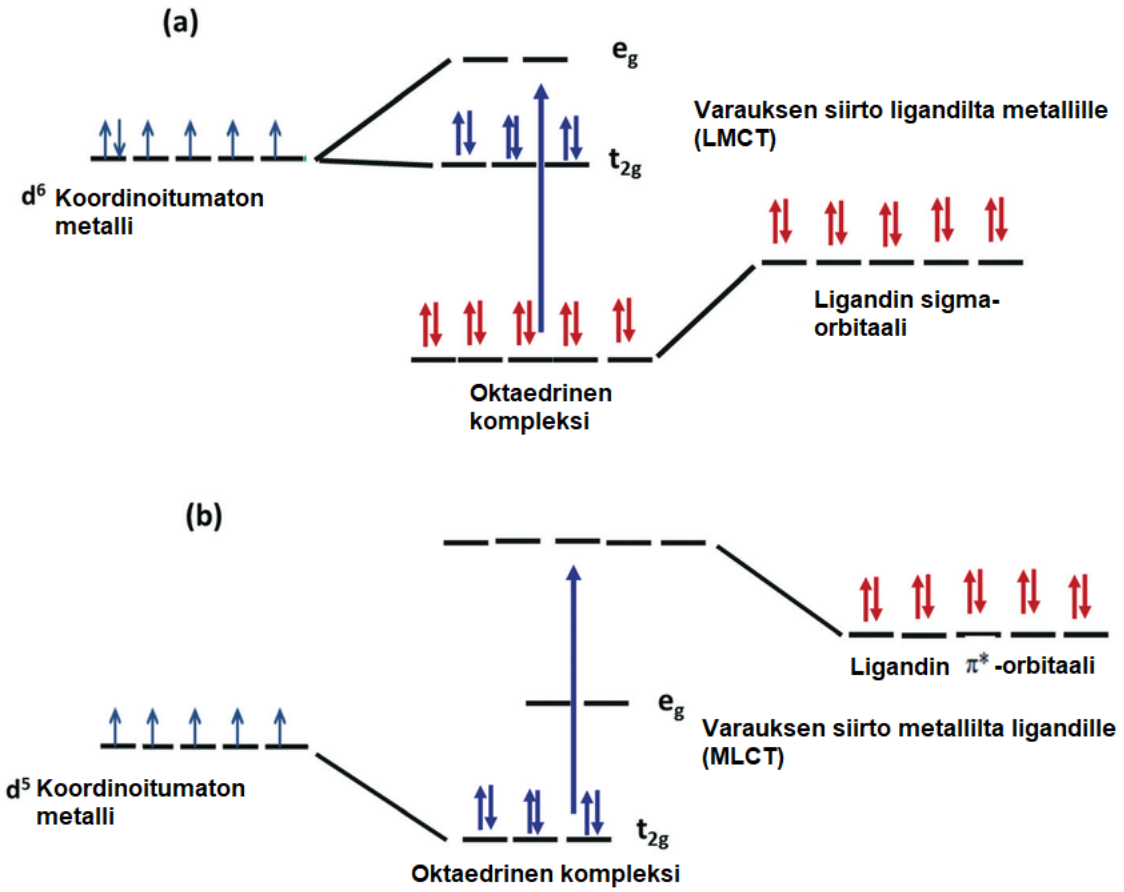
voimakkaampi sekä ominaisuuksiltaan moninaisempi luminesenssi kuin siirtymämetalleilla, HMOF-rakenne parantaa näitä ominaisuuksia entisestään käyttämällä siirtymämetallia sekä ligandia antennina. Fysikaaliset sekä kemialliset ärsykkeet voivat aiheuttaa muutoksia luminesenssissa ja magneettisissa ominaisuuksissa. Erityisesti hengittävien MOF-rakenteiden tapauksessa kiinteän yhdisteen ominaisuuksia voidaan reversiibelisti muokata, mikä luo mahdollisuuksia muun muassa sensori-, muisti- sekä kytkinsovelluksiin.[26]

Metalliorgaaniset verkkorakenteet ovat hyviä lähtökohtia luminoiville yhdisteille sekä materiaaleille, koska niiden luminoivat keskukset ovat selkeissä, toisiaan vastaavissa ympäristöissä koko rakenteen alueella. MOF-rakenteissa merkittävimmät luminoivat komponentit ovat ligandit ja rakenteen metallikationit. Ligandien luminesenssiominaisuudet ilmenevät joko suoraan emissiona tai varauksen siirtona. Yleensä luminoivilla ligandeilla on aromaattinen tai π-konjugoitunut perusrakenne. Rakenteen metalli-ionit voivat synnyttää yhteisefektejä esimerkiksi antenniefektin avulla, jota esiintyy erityisesti lantanoideilla. Lantanoideja sisällytetään tyypillisesti rakenteen noodeihin, ligandeihin tai kanavistoihin vierasmolekyylien tapaan. Näissä hybridimateriaaleissa on usein useampia eri lumesenssikeskuksia. Yleensä ne ovat metalli-ioni sekä linkkimolekyyli. Ligandikeskeinen luminesenssi on kaikkein tyypillisin. Ligandien emissio on tyypillisesti sinisen sekä violetin valon aallonpituudella. Lantanoidien luminesenssi ilmenee ensisijaisesti pidemmillä näkyvän valon aallonpituuksilla (Kuva 28). Esimerkiksi Eu^{3+}-ioni emittoi punaista valoa. Yhdistelemällä eri lantanoidikationeja keskenään tai siirtymämetallien kanssa on mahdollista hienosäätää luminesenssiominaisuuksia ja esimerkiksi integroimaan valkoista valoa eri sovelluksia varten (muun muassa valaistus sekä näytöt). Yhdistelyllä on hyötyä myös sensorisovellusten kannalta, koska rakenteiden reagointi eri ärsykkeisiin voidaan yksilöidä tarkemmin.[54,55]



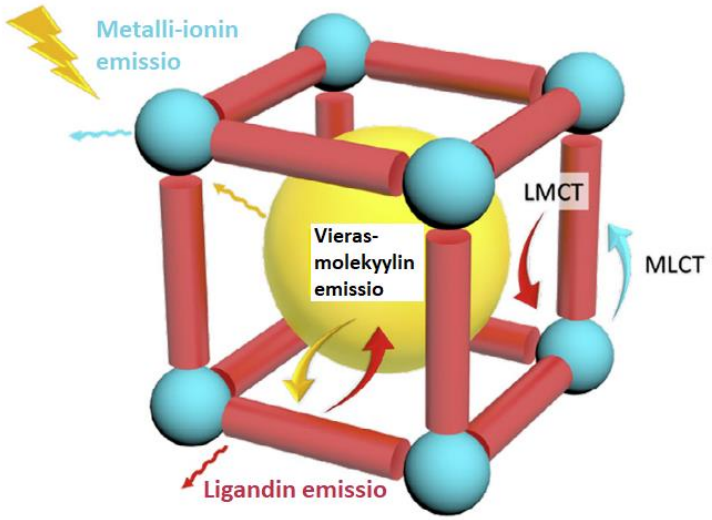
Kuva 28: Lantanoidikompleksien normalisoidut emissiosignaalit.[56]

Varauksen siirrossa elektroni siirtyy metallin ja ligandin orbitaalien välillä, eikä siirtymä ole rajoittunut valintasäännöillä, mikä johtaa suurempaan emission intensiteettiin. Varauksen siirto voidaan jakaa metallilta ligandille (engl. *metal-to-ligand charge transfer*, MLCT) ja ligandilta metallille (engl. *ligand-to-metal charge transfer*, LMCT) siirtoihin. MLCT:ssa elektroni siirtyy pääasiassa metalliluonteiselta orbitaalilta pääasiassa ligandiluonteiselle orbitaalille ja LMCT:n tapauksessa päinvastoin (Kuva 29 ja Kuva 30). MLCT:n tapauksessa siis metalli hapettuu ja ligandi pelkistyy, joten ilmiö on tyypillinen, jos systeemin metalli on helposti hapettuva ja ligandi vastaavasti helposti pelkistyvä. Tästä seuraa, että MLCT on todennäköinen, jos ligandilla on vapaa alhaisen energian π^*-orbitaali, kuten hiilimonoksidilla, pyridiinillä (py), 2,2-bipyridyylillä (bpy) tai muilla heterosyklisillä aromaattisilla yhdisteillä. Vastaavasti LMCT on tyypillinen, jos systeemin ligandi on helposti hapettuva ja metalli helposti pelkistyvä. Tästä johtuu, että MLCT:a esiintyy siitymämetalleilla, joilla on d^{10}-elektronirakenne (mm. Zn, Cd). Vastaavasti LMCT:a tapahtuu systeemeissä, joissa on d^{10}-elektronirakenteellinen siirtymämetalli, kuten Cu tai Ag.



Kuva 29: a) Varauksen siirto ligandilta metallille (LMCT) oktaedrisessä d^6-kompleksissa. b) Varauksen siirto metallilta ligandille (MLCT) oktaedrisessä d^5-kompleksissa.[57]

:

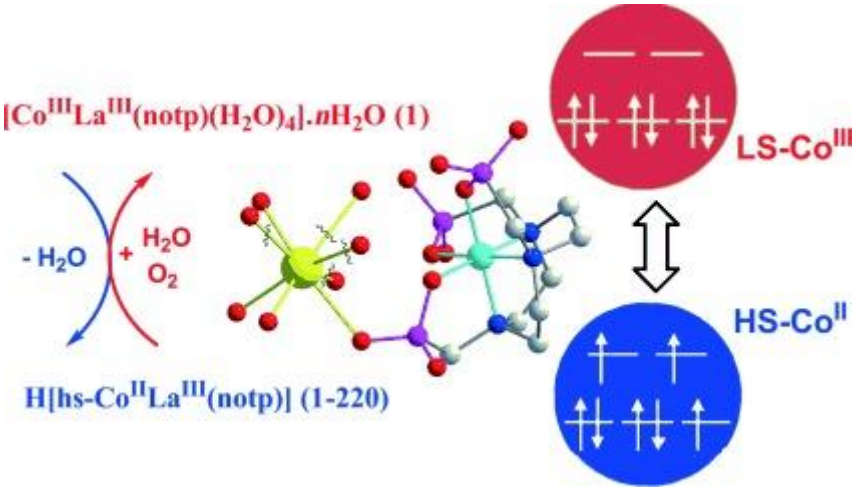


Kuva 30: Havainnollistus erilaisista luminesenssiin mahdollisesti johtavista prosesseista metalliorgaanisessa verkkorakenteessa.[55]

Siirtymien määrää voidaan pyrkiä kasvattamaan sisällyttämällä rakenteeseen kromoforeja (engl. *chromophore*) sisältäviä ligandeja.[7] IUPAC:in määritelmän mukaan kromofori on se osa molekulaarista entiteettiä, jossa tiettyyn spektraaliseen siirtymään johtava elektroninen siirtymä tapahtuu. Kyseessä voi olla yksittäinen atomi tai useamman atomin ryhmä.[58] Metalliorgaanisia systeemejä tarkasteltaessa kromoforiksi luokitellaan yleisimmin orgaanisen yhdisteen funktionaalinen ryhmä, joka aiheuttaa värillisyyden. Kromoforin sisältävän ligandin ja keskusmetallien orbitaalien energioiden ollessa sopivalla tasolla toisiinsa nähden ligandin virittynyt elektroni voi aiheuttaa varauksen siirron (LMCT). Tällöin metallille päätyy enemmän energiaa, joka saa aikaan enemmän kiellettyjä siirtymiä voimistaen ja pidentäen luminesenssin kestoa.

Homometallisten siirtymämetallisysteemien ongelma magneettisten ominaisuuksien osalta on matala spin ja alhainen yksiakselinen magneettinen anisotropia.[59] Näiden ominaisuuksien vuoksi magneettiset vuorovaikutukset ovat usein liian heikkoja sellaisenaan hyödynnettäväksi sovelluksissa esimerkiksi molekyylimagneetteina. Lantanoidi-ioneilla taas on yleisesti ottaen, gadoliniumia lukuun ottamatta, suuri yhden ionin anisotropia, joka johtuu sammuttamattomasta rataimpulssimomentista ja korkea-spin-perustilasta.[60,61] *f*-elektronien välisiä magneettisia vuorovaikutuksia tapahtuu kuitenkin vain vähän pelkissä lantanoidisysteemeissä.[60] Esimerkiksi Hong *et al.*[62] totesivat pelkän Ln-MOF -systeemin ($Ln(pqc)(Hpqc)(NO_3)_2$, (Ln = Tb, Dy, Ho, Er; Hpqc = 2-fenyyli-4-kinoliinikarboksyylihappo) lantanoidi-ionien välillä esiintyvän vain heikkoa ferromegneettista vuorovaikutusta. Cheng *et*

al.[63] taas havaitsivat Dy – Mn -systeemin metalli-ionien välillä edellistä vahvemman ferromagneettisen vuorovaikutuksen. Bao *et al*. valmistivat $[Co^{3+}La^{3+}(notp)(H_2O)_4] \cdot nH_2O$ -rakenteen (notp = 1,4,7-triatsasyklononaani- 1,4,7-triyyli-trismetyleenifosfonihapon) heksa-anioni), jossa koboltti-ionien hapetusluku muuttuu lämpötilan vaikutuksesta, mikä aiheuttaa muutoksen magneettisissa ominaisuuksissa. Alkuperäinen diamagneettinen rakenne koostuu oktaedrisistä Co(notp)-yksiköistä, jotka ovat yhteydessä $La(H_2O)_4^{3+}$ -yksiköihin fosfonaatin happiatomin kautta (Kuva 31). Lämmityksen yhteydessä koordinaatiopiirillä olevat vesimolekyylit voidaan poistaa, jolloin Co^{3+}-ioni pelkistyy Co^{2+}-ioniksi. Muutoksessa yhdisteen spin-tila muuttuu diamagneettisesta matala-spin-tilasta paramagneettiseksi korkea-spin-tilaksi.



Kuva 31: Bao *et al.*[64] Havainnollistus metallin hapetusluvun reversiibelin muutoksen spinin siirtymästä, joka aiheutuu lantaani-ionin koordinaatiopiirin vesimolekyylien poistosta tai lisäyksestä.

3*d* - 4*f*-systeemeissä metallien ominaisuudet täydentävät toisiaan, jolloin syntyy enemmän vuorovaikutuksia ja yhdiste on magneettisempi kuin sen homometalliset variaatiot olisivat. Molekyylimagneettisovelluksien kannalta tärkeimmät ominaisuudet ovat korkea perustilan spin ja suuri nollakentän silpoutuminen (engl. *zero-field splitting*, ZFS), joka seuraa suuresta magneettisesta anisotropiasta. ZFS:een vaikuttavat spin-ratakytkeytyminen, rakenteen vääristyneisyys sekä spin-spin -vuorovaikutukset. Yleisesti molempina ytiminä on käytetty paramagneettisia alkuaineita, joiden perustilan spiniä on pyritty nostamaan. On kuitenkin näyttöä, että diamagneettiset metalliatomit (mm. Zn, Mg, Al) voivat vaikuttaa elektronitiheyden jakautumiseen lantanoidiatomiin koordinoituneissa ligandeissa. Ligandien elektronitiheys vaikuttaa molekyylimagneettien määrääviin ominaisuuksiin. Toisin sanoen diamagneettisen metallin ja ligandin valinnalla voidaan vaikuttaa magneettisten ominaisuuksien suuruuteen.[60] Luonnollisesti magneettisia ominaisuuksia voidaan tehostaa myös valitsemalla sopiva paramagneettinen orgaaninen ligandi.[61] Lisäksi ligandin valinnalla voidaan mahdollistaa erilaisia kytkinsovelluksia, sillä muun muassa ligandin geometrian

muuttuminen jonkin ärsykkeen vaikutuksesta voi johtaa yhdisteen magneettisuuden muuttumiseen.[26,61] MOF-rakenteiden huokoisuudesta on tässä yhteydessä myös hyötyä, sillä rakenteen sisään voidaan vangita molekyylimagneetteja vierasmolekyylien tapaan muodostaen täten uudenlaisia hybridimateriaaleja.[61] Ylipäätään vierasmolekyylien avulla voidaan hienosäätää systeemin ominaisuuksia.[61,65] Esimerkiksi vierasmolekyylin vaihdon yhteydessä voi tapahtua muutos yksikiderakenteessa, joka johtaa suuriin magneettisen relaksaation muutoksiin.[65]

6. Sovellukset

Metalliorgaanisten verkkorakenteiden suurin rakenteellinen etu perinteisiin materiaaleihin verrattuna on niiden joko pysyvä tai dynaaminen huokoisuus sekä mahdollisuus rakenteiden kemialliseen ja fysikaaliseen muokkaukseen jälkisynteettisesti. MOF-rakenteissa, kuten aiemmin jo mainittiin, syntetisoidun verkkorakenteen osakomponenttien valinnalla voidaan merkittävällä tavalla vaikuttaa jo suunnitteluvaiheessa mahdollisen lopputuotteen fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin. Hyvällä suunnittelulla ja vaihtoehtoisilla synteesitekniikoilla voidaan saavuttaa rakenteellisesti erilaisia geometrioita, vaikka komponentit olisivat samoja. Näin ollen MOF-syntetiikan monimuotoiset variointimahdollisuudet niin komponenttien kuin valmistustekniikoiden osalta edesauttavat niiden mahdollisuuksia tarjota uudenlaisia ratkaisuja sekä lähestymistapoja nykypäivän ongelmiin ja haasteisiin. Näistä syistä MOF-sovelluksille on kysyntää muun muassa ympäristönsuojelun[66,67], kemiallisten turvatekniikoiden[68], biolääketieteen[55], kierto- ja tuotantotalouden[69] aloilla.

Tässä osiossa esitellään muutamia viime aikoina erityisen kiinnostuksen kohteina olleita sovellusaloja, joiden ongelmia on pyritty ratkaisemaan HMOF-teknologian avulla. HMOF-sovellusten tutkimus sekä kehitys ovat vielä alkutekijöissään, sillä tähänastinen tutkimus on keskittynyt pääasiassa rakennetutkimukseen, eikä niinkään ominaisuuksien tai mahdollisten sovellusten selvittämiseen. Maininnat sovelluksista ovat enemmän spekulatiivisia tai perustuvat samantyyppisten rakenteiden raportoituihin ominaisuuksiin. Koska HMOF:eet ovat MOF-rakenteiden erikoistapaus, joissa hyviä ominaisuuksia pyritään hienosäätämään, ovat samankaltaiset sovellukset niille mahdollisia. TM-Ln-HMOF-sovellukset ovat rajoittuneet käytännössä pelkästään sensori- ja tunnistussovelluksiin.

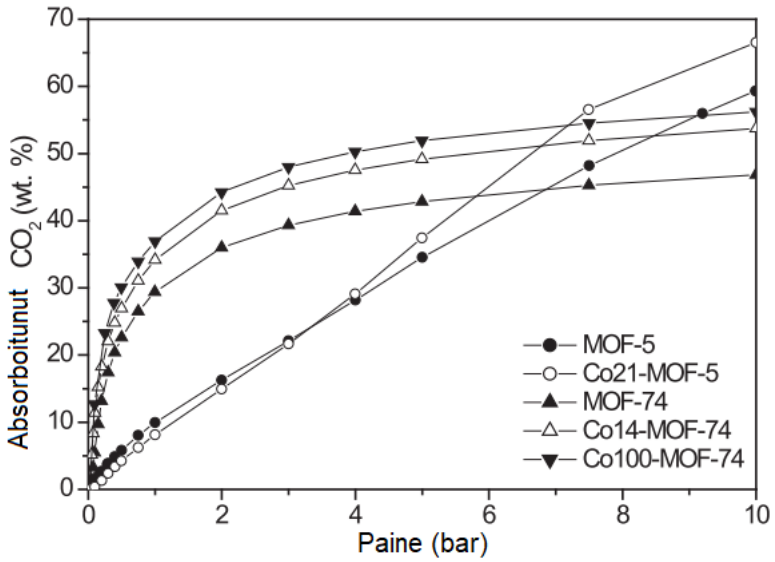
6.1. Kaasujen varastointi ja erottelu

Yksi tutkituimmista MOF-rakenteiden sovelluksista on kaasujen, erityisesti vedyn ja hiilidioksidin varastointi. Vetyautojen käyttöönotto vaatii nykyistä tehokkaampaa sekä turvallisempaa varastointia. Ongelmaksi ovat muodostuneet heikot van der Waals -voimat H_2-molekyylien ja huokosten pinnan välillä halutulla lämpötila-alueella.[70] Kasvihuonekaasuista erityisesti hiilidioksidin talteenotto ja varastointi on noussut tärkeäksi tutkimuskohteeksi ilmaston lämpenemisen hidastamiseksi. Tutkimuksen kohteena ovat myös erilaisten räjähteiden turvallinen varastointi ja ydinvoimaan liittyvät puhdistusprosessit, joissa tarvitaan esimerkiksi H_2/D_2- ja Xe/Kr-erotusprosesseja.[71]

Lisäksi pienten molekyylien varastoinnilla on merkitystä ympäristönsuojelun sekä elinympäristön turvallisuuden kannalta. Muun muassa haihtuvat orgaaniset yhdisteet (*engl. volatile organic compounds*, VOC), polysykliset aromaattiset yhdisteet (PAH), NO_x, SO_x ja CO kuuluvat haitallisiin yhdisteisiin, joiden pääsyä ympäristöön säädellään lainsäädännöllisesti. Haitalliset yhdisteet on tähän asti pyritty poistamaan esimerkiksi teollisuuden päästöistä muun muassa aktiivihiilen, zeoliittien ja alumiinisilikaattien avulla. Nämä eivät kuitenkaan enää riitä täyttämään alati tiukentuvia ympäristö- sekä ”vihreän energian”-säännöksiä.[66] Hiilidioksidi on tällä hetkellä tutkituin talteen otettavista kaasumaisista päästöistä. Ilmaston lämpenemisen hidastamiseksi hiiliemissioiden pääsyä ilmakehään pyritään rajoittamaan. Esimerkiksi polttolaitoksen palamiskaasut koostuvat pääasiassa hiilidioksidista (15 %) ja typpikaasusta (85 %). Hiilidioksidin talteenoton tehokkuus palamiskaasuista riippuu tasapainosta selektiivisyyden, adsorptiokyvyn, järkevän toimintasyklin, regeneraation, kustannusten ja materiaalin stabiilisuuden välillä. Lisäksi toimintakyvyn on säilyttävä poikkeavissa olosuhteissa, kuten korkeammassa ilmankosteudessa.[71]

Kaasujen varastoimiseen sekä erotteluun soveltuvien MOF-rakenteiden toimintaan vaikuttavat pääasialliset tekijät ovat huokosten koko, rakenteen sisäiset funktionaaliset kohdat ja vapaat kohdat metallien koordinaatiopiirillä.[72] Korvaamalla osa homometallisen rakenteen metalli-ioneista toiseen, rakenteeseen on mahdollista saada aikaan erilaisia koordinaatiogeometrioita, sitoutumispaikkoja sekä yhteisvaikutuksia metalli-ionien välillä. Esimerkiksi HMOF-rakenne voi olla joustavampi tai kankeampi kuin vastaava monometallinen MOF-rakenne, mikä voi vaikuttaa kaasumolekyylien pääsyyn sitoutumiskohtien luo. Esimerkiksi Botas et al.[34] korvasivat osan **MOF-5**:n Zn^{2+} -ioneista Co^{2+}- ioneilla (koboltti-ioneja 8 ja 21 %), jolloin havaittiin vedyn, metaanin ja hiilidioksidin adsorptiokapasiteetin kasvaneen monometalliseen rakenteeseen verrattuna. Suurempi

adsorptiokapasiteetti johtuu koboltti-ionien oktaedrisestä koordinaatiosta, joka mahdollistaa kaasumolekyylien suoran vuorovaikutuksen metalli-ionien kanssa. Lisäksi korkeassa paineessa havaittiin adsorptiokapasiteetin tehostuvan poikkeavasti (Kuva 32), minkä tulkittiin johtuvan suuremmasta rakenteen joustavuudesta verrattuna alkuperäiseen sinkkirakenteeseen. Myöhemmässä tutkimuksessaan Botas *et al.*[35] korvasivat vastaavasti osan monometallisen Zn-**MOF-74**-rakenteen Zn^{2+} -ioneista Co^{2+}- ioneihin kolmessa eri metalli-ionisuhteessa (koboltti-ioneja 14, 61 ja 100 %). Kuten Zn-Co-**MOF-5**-rakenteiden tapauksessa heterometallisella **MOF-74**-rakenteella havaittiin alkuperäistä sinkkirakennetta parempi adsorptiokapasiteetti vety-, metaani- ja hiilidioksidi-kaasujen tapauksessa koboltti-ionien oktaedrisen koordinaation seurauksena (Kuva 32). **MOF-74**-rakenteella oli kaikkien tarkasteltavien kaasujen tapauksessa suurempi adsorptiokapasiteetti verrattuna **MOF-5**-rakenteeseen, mikä johtuu **MOF-74**-rakenteen metalli-ioneista, jotka ovat kaasumolekyylien saavutettavissa toisin kuin **MOF-5**-rakenteessa.

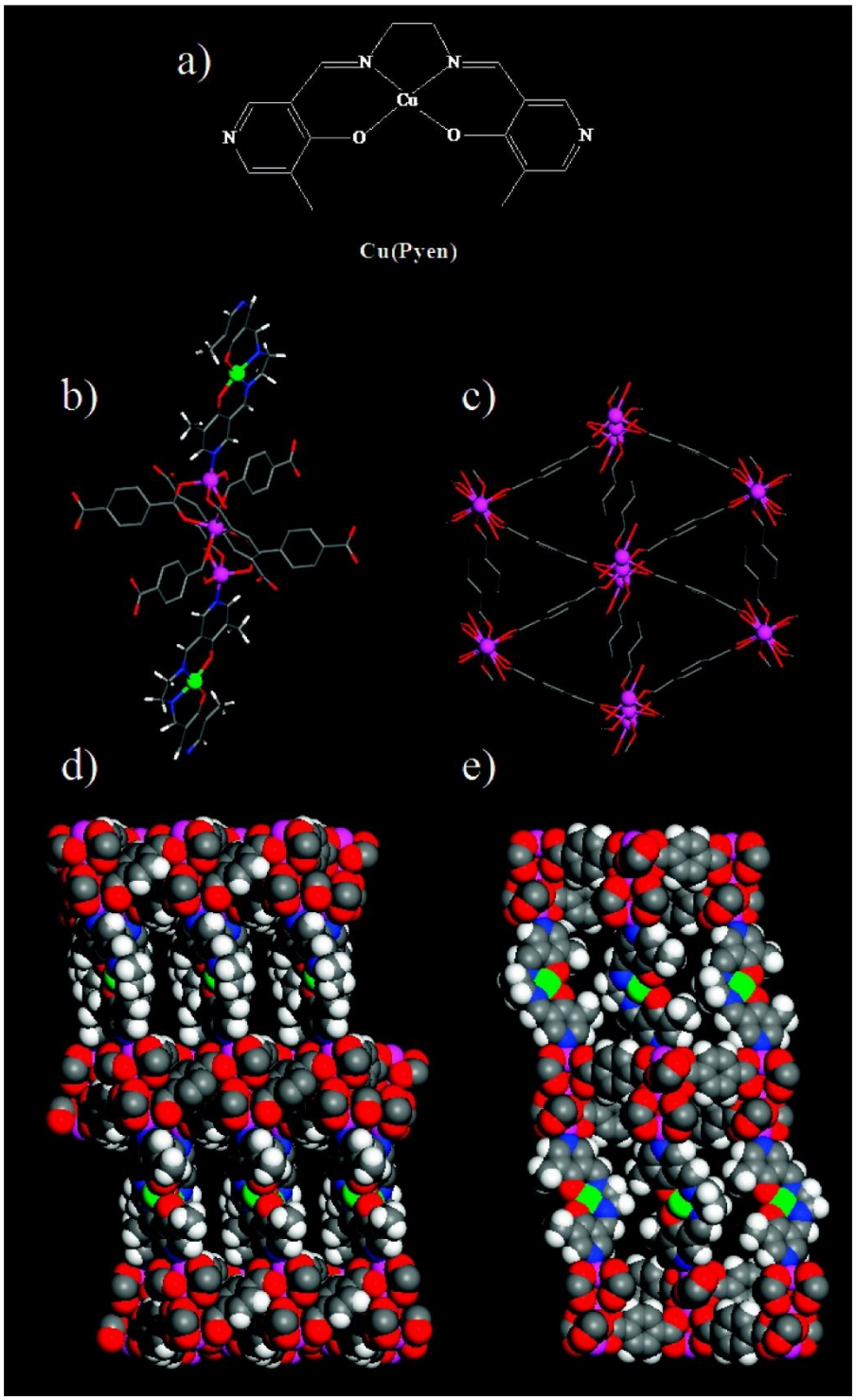


Kuva 32: Hiilidioksidin adsorptiokapasiteetti paineen suhteena **MOF-74** ja **MOF-5**-materiaaleissa. Pelkät **MOF-74** ja **MOF-5** merkinnät viittaavat alkuperäiseen sinkkirakenteeseen ja etuliitteet koboltti-ionien prosenttimäärään (esimerkiksi Co21-**MOF-5**-rakenteessa 21 % rakenteen metalli-ioneista on Co^{2+}-ioneja).[35]

Kuten edelliset esimerkit havainnollistivat, suureen adsorptiokykyyn vaikuttavat erityisesti avoimet kohdat metallien koordinaatiopiireillä. Tiettyjen vierasmolekyylien tapauksessa metallin identiteetillä on selkeä merkitys adsorption kvantitatiivisuuteen. Esimerkiksi Matzger *et al.*[73] tutkimuksessa verrattiin eri metallisuoloista (Co, Mg, Ni ja Zn) valmistettujen **MOF-74** rakenteiden hiilidioksidin adsorptiokykyä. He havaitsivat adsorptiokapasiteetin olevan suurin Mg-**MOF-74**:n tapauksessa ja pienin sinkkirakenteella (Mg > Co > Ni > Zn).[73]

Zhai *et al.*[74] jatkoivat tutkimusta pidemmälle rakenteella **CPM-200**, jolla kokeiltiin kaikkiaan kahdeksaa eri heterometallista siirtymämetalliyhdistelmää (Mg/Sc, Mg/V, Mg/Fe, Mg/Ga, Mg/In, Mn/In, Co/In ja Ni/In). Tässäkin tapauksessa suurin adsorptiokapasiteetti saavutettiin magnesiumpitoisilla rakenteilla. Verrattaessa Mg/Sc, Mg/V, Mg/Fe ja Mg/In -rakenteita toisiinsa havaittiin suuri ero eniten sekä vähiten CO_2:a adsorboivan yhdisteen välillä (Fe/Mg > In/Mg > V/Mg > Ga/Mg > Sc/Mg).[74]

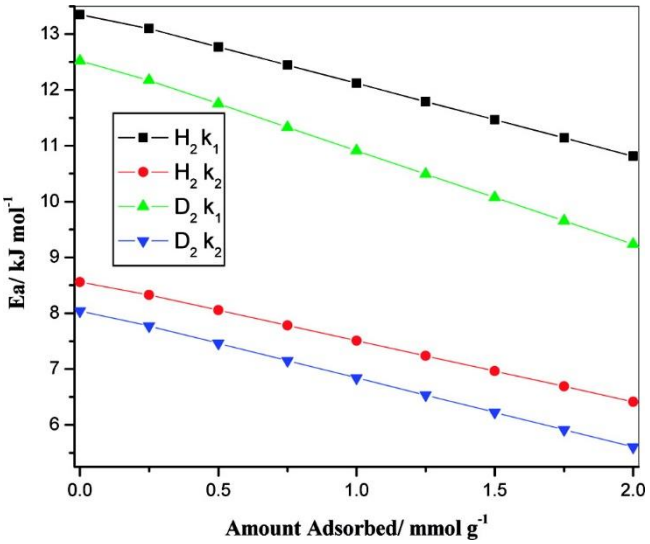
Chen *et al.*[36] osoittivat tutkimuksessaan, että heterometallisella metalliorgaanisella verkkorakenteella on mahdollista erottaa H_2- ja D_2-molekyylit toisistaan niiden kineettisten adsorptio-ominaisuuksien perusteella. Heterometallinen rakenne $Zn_3(bdc)_3[Cu(pyen)] \cdot (DMF)_5(H_2O)_5$ (pyen = metyyli-4-okso-1,4-dihydropyridiini-3-karbaldehydi, H_2bdc = bentseeni-1,4-dikarboksyylihappo) muodostui rakenneosien $Cu(pyenH_2)(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ ja H_2bdc itsejärjestymisen tuloksena DMF-vesiseoksessa 373 K lämpötilassa. Kiderakenne määritettiin yksikidediffraktiomenetelmällä 3D-MOF-rakenteeksi. Trinukleaariset bdc-anionit toimivat siltoina $Zn_3(COO)_6$ -yksiköiden välillä, jonka seurauksena rakenteessa esiintyy levymäisiä 2D-kerrostumia (Kuva 33). Cu(pyen)-molekyylit yhdistävät levyt toisiinsa kolmannessa ulottuvuudessa, jolloin muodostuu 3D-verkkorakenne. Rakenteessa on kahdentyyppisiä kanavia: *c*-akselin suuntaiset kanavat ovat noin 5,6 × 12,0 Å kokoisia ja muodoltaan kaartuneita. *b*-akselin suuntaiset kanavat sen sijaan ovat erittäin pieniä epäsäännöllisiä mikrohuokosia.



Kuva 33: $Zn_3(bdc)_3[Cu(pyen)] \cdot (DMF)_5(H_2O)_5$ HMOF:n kiderakenne: a) Rakenteen Cu(pyen)-yksikkö. b) trinukleaarinen $Zn_3(COO)_6$ -yksikkö. c) bdc-anionien ja $Zn_3(COO)_6$ -yksiköiden muodostama 2D-levy. d) *c*-akselin suuntaiset kaartuneet noin 5,6 · 12,0 Å kanavat. e) *b*-akselin suuntaiset epäsäännöllisesti muotoutuneet mikrohuokoset.[36]

Neljä rakenteen kupariatomien kuudesta koordinaatiopaikasta on sitoutunut pyen-rakenteen N- ja O-atomeihin, ja jäljelle jäävät kaksi koordinaatiopaikkaa sijoittuvat CuN_2O_2-tason molemmin puolin. Nämä koordinaatiopaikat ovat hyödynnettävissä vetymolekyylien sitoutumisessa. Vetymolekyylien vuorovaikutus koordinaatiopaikkojen kanssa on hyvin vahva (adsorption entalpia 12,29 ± 0,53 kJ/mol). Vetymolekyylien kulkeutumiseen kanavien

sisällä vaikuttaa huokosten koon aiheuttama kvanttivaikutus (engl. *quantum effect*). Kvanttivaikutuksia voi esiintyä silloin, kun H_2- ja D_2-molekyylien halkaisija ja rakenteen huokosen halkaisija ovat verrannollisia de Broglien aallonpituuteen. H_2- ja D_2-molekyyleilla havaittiin olevan erilaiset kineettiset energiat diffuusiolle (Kuva 34). Tämän todettiin johtuvan vedyn suuremmasta nollapisteen energiasta, joka aiheuttaa suuremman energiavallin. Erilaisen diffuusiokäyttäytymisen myötä kyseessä oleva HMOF-rakenne voisi toimia H_2/D_2-erotuksessa.[36]



Kuva 34: H_2- ja D_2-molekyylien aktivaatioenergioiden (E_a/kJ mol^{-1}) vaihtelu absorptiokapasiteettiin verrattuna (mmol/g).[36]

6.2. Sensoritekniikka

Tarve uusille fysikaalis-kemiallisille sensoreille on syntynyt muun muassa lisääntyneestä ympäristönsuojelusta ja ihmisten hyvinvoinnista huolehtimisesta. Teollisuuden on yhä enenevissä määrin tarkasteltava erilaisten orgaanisten saasteiden, epäpuhtauksien sekä karsinogeenien esiintyvyyttä ja määrää. Nykyisten menetelmien rinnalle tarvitaan nopeita, helppoja sekä halpoja analyysimenetelmiä. Esimerkiksi neste- sekä kaasukromatografiset ja kaasukromatografi-massaspektrometriset menetelmät vaativat suuria investointeja ja kiinteän sijainnin, ja ovat määritysmenetelminä myös usein liian hitaita.[33] Sensoroivilta materiaaleilta vaaditaan termistä ja kemiallista pysyvyyttä sekä riittävää robustisuutta muokkautua erilaisiin toimintaympäristöihin ilman, että materiaalin pitkäaikainen toiminnallisuus heikkenee. Ideaalisessa tapauksessa sensorimateriaalilla on suuri selektiivisyys vain tietylle vierasmolekyylille. Kokoselektiivisyyden ohella verkkorakenteisiin perustuvissa ioniselektiivisissä sensoreissa on hyödynnetty erilaisten funktionaalisten ryhmien, kuten Lewisin happojen/emäksien ja noodimetallien tunnettuja selektiivisiä vuorovaikutuksia spesifisten vierasmolekyylien kanssa.[75–79] Tyypillisin vuorovaikutusmalli sensorimateriaalin

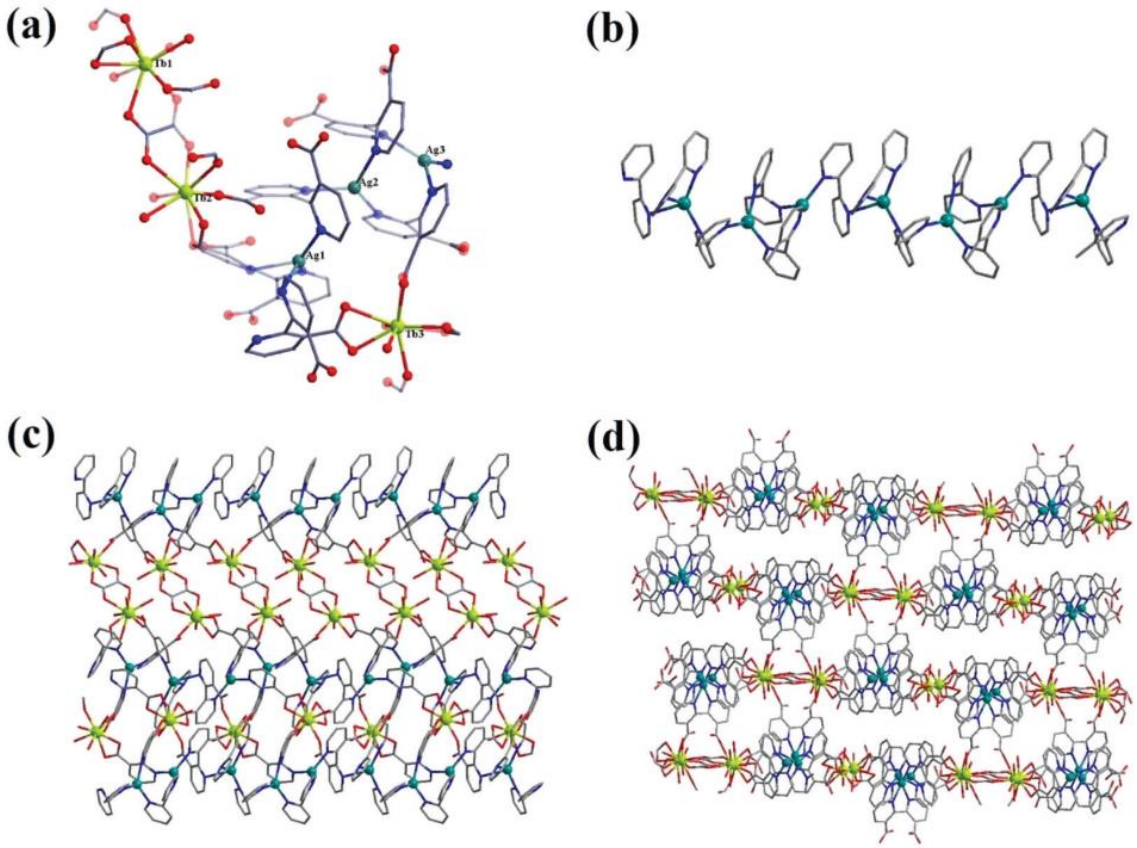
ja tunnistettavan vierasmolekyylin tai -ionin välillä on varauksen siirto (kts. luku 5.3.). Tämä perustuu energiaeroon tyypillisimpien vierasmolekyylien ja MOF-rakenteiden LUMO-orbitaalien energioiden välillä. Verkkorakenteen alimman energian orbitaalien energia on useimmiten vierasta alempi, mikä mahdollistaa varauksensiirron vierasmolekyylille. Toinen yleinen vuorovaikutusmalli on energiansiirto, joka riippuu vierasmolekyylien tai -ionien absorption sekä MOF-rakenteen emission päällekkäisyydestä. Usein energian- ja varauksensiirto tapahtuvat samaan aikaan vahvistaen toisiaan.[55]

MOF-sensorien toiminta perustuu yleisimmin rakenteiden luminesenssiin, joka voi sammua (engl. *quench*) ionien tai neutraalien vierasmolekyylien läsnäollessa. Vierasmolekyylit sammuttavat MOF:een luminesenssin, jos ne absorboivat samaa aallonpituutta kuin MOF-rakenteen luminesenssin osallistuvat rakenneosat (esimerkiksi metalli-ioni, noodiklusteri tai ligandi). Mitä suurempi pitoisuus näitä vierasmolekyylejä on MOF-rakenteen kanavistossa, sitä vähemmän säteilyä jää MOF-rakenteelle absorboitavaksi. Luminesenssiin johtavia siirtymiä tapahtuu vähemmän, ja luminesenssin intensiteetti heikkenee tai sammuu kokonaan. Tämän perusteella voidaan päätellä, miten suurina pitoisuuksina luminesenssin sammuttavia vierasmolekyylejä esiintyy näytteessä. Luminesenssin sammuttaviin vuorovaikutuksiin perustuvien mekanismien tapauksessa on havaittu ongelmia sensorin herkkyydessä. Esimerkiksi erot eri vieraiden aiheuttamissa luminesenssin muutoksissa voivat olla liian pieniä niiden seuraamiseen tai fyysisiltä ominaisuuksiltaan tai elektronirakenteeltaan samanlaiset vierasmolekyylit voivat tuottaa samanlaisen sammutusvaikutuksen. Päinvastainen mekanismivaihtoehto, jossa MOF-rakenne ei itsenään luminoi vaan vierasmolekyylin lisäys saa aikaan luminesenssin, on tältä kannalta lupaavampi. Niin sanotusti mustaa tai tyhjää taustaa vasten heikommatkin muutokset erottuisivat paremmin. Itsenään luminoimattomassa MOF-rakenteessa viritystila purkautuu säteilemättömällä tavalla, mutta vierasmolekyylien vuorovaikutukset rajoittavat niiden tapahtumista. Vierasmolekyylit voivat esimerkiksi rajoittaa linkkimolekyylin vapaata kiertoliikettä tai haitata LMCT:a hajottamalla MOF-rakenteen koordinaatiosidoksia.[55]

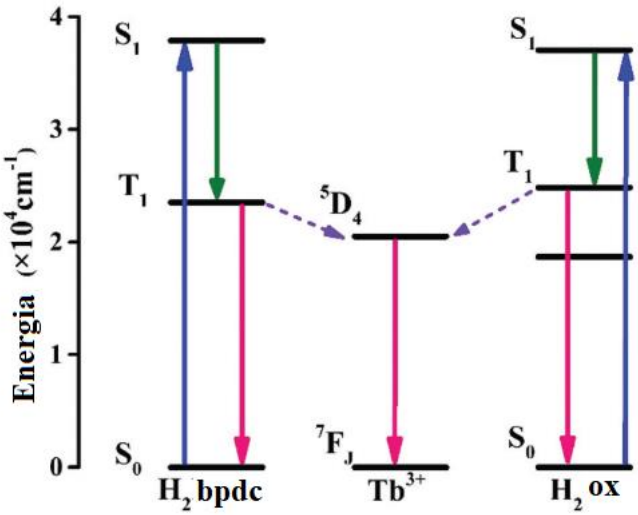
HMOF-rakenteiden huokoisuus mahdollistaa toiminnan molekyyliseulana, minkä avulla vierasmolekyylin konsentraatiota sekä isäntä-vieras vuorovaikutusten määrää voidaan kasvattaa. Samalla huokoisuus mahdollistaa MOF:en uudelleenaktivoinnin ja kierrätyksen. Tämä tarkoittaa, että luminesenssin hienosäätö jälkikäteen on mahdollista. Ylipäätään luminesenssin säätö on moninaisesti saavutettavissa: erilaiset valoa emittoivat ligandit, MOF:een geometria sekä metalli-ionien identiteetti ja määrä vaikuttavat emissioon. Sensorien käyttöä rajoittaa usein niiden kemiallinen tai terminen stabiilisuus. Useimmat HMOF:eet ovat

stabiileja korkeissakin lämpötiloissa metalli-ionien sekä ligandien välisten kovalenttisten sidosten vahvuuden ansiosta. Luminesenssin intensiteetti saattaa kuitenkin vähentyä korkeassa lämpötilassa. Tämä puolestaan mahdollistaa HMOF:en käyttämisen luminoivina lämpömittareina. Ligandien ja funktionaalisten ryhmien oikealla valinnalla (muun muassa HSAB-periaatteen avulla) voidaan sensorin toiminnallisuutta vesiympäristössä ja useissa eri pH-arvoissa parantaa.[55,68]

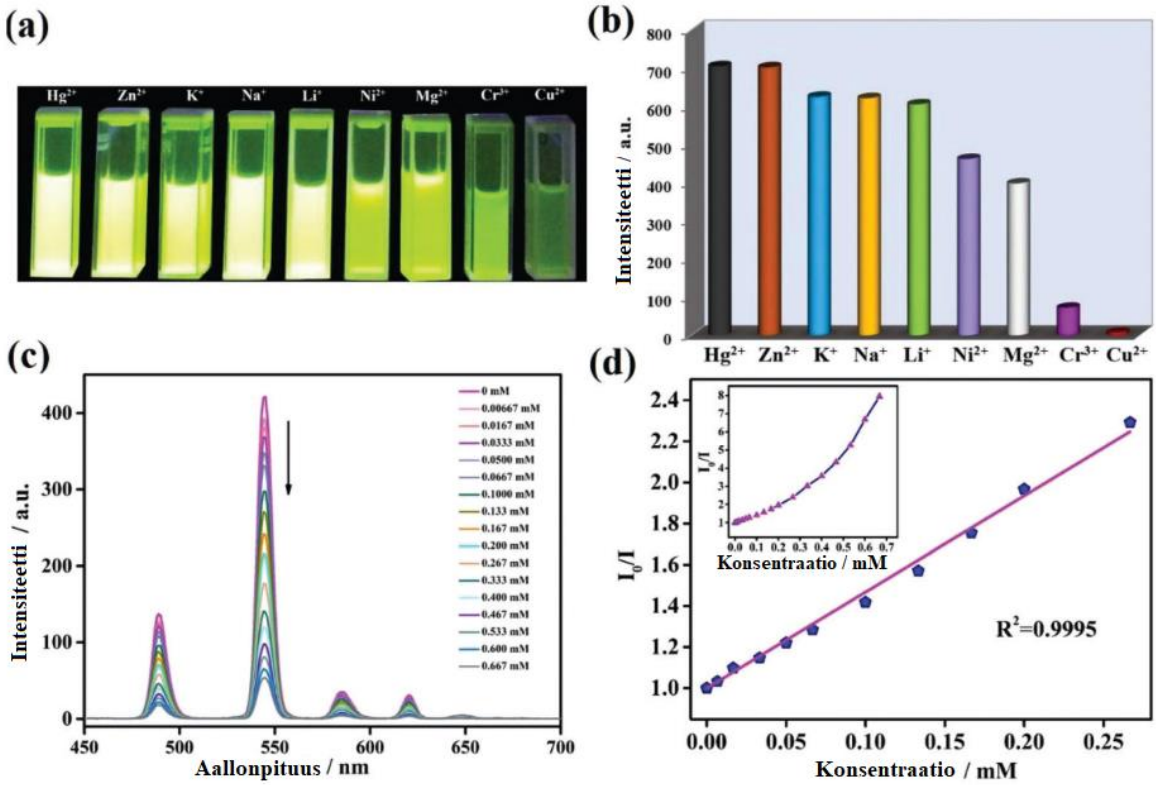
Useimmat luminoivat MOF-sensorit ovat selektiivisiä vain yhdelle tai kahdelle molekyylille.[33,55] Yhden rakenteen avulla on kuitenkin mahdollista tunnistaa myös useampia yhdisteitä. Ma *et al.*[33] onnistuivat kehittämään heterometallisen Ag-Tb MOF-rakenteen $[Tb_3Ag_3(bpdc)_5(ox)(H_2O)_7]\cdot 7\ H_2O$ (H_2bpdc = 2,2′-bipyridiini-3,3′-dikarboksyylihappo, H_2ox = oksaalihappo)(Kuva 35), jolla voidaan tunnistaa pienten liuotinmolekyylien (esimerkiksi asetoni), eri metalli-ionien, pentanolin isomeerien läsnäolo sekä määrittää bentseenidiamiinien pitoisuus kvantitativisesti. Hopeaan päädyttiin *d*-metallina sen useiden mahdollisten koordinaatiogeometrioiden perusteella. H_2bpdc valittiin ligandiksi, koska siinä esiintyy happi- sekä typpidonoreja. Teoriassa ja tässä tapauksessa käytännössä Ag-ioni sitoutuu typpidonoriin sekä lantanoidi kovaan happidonoriin. Oksaalihappo toimii rakenneosana siltaavana ligandina Tb-ionien välillä. Lisäksi molemmat ligandit vahvistavat terbium-ionien luminesenssia energian siirron välityksellä (Kuva 36). Herkkyys asetonimolekyylien läsnäololle määritettiin lisäämällä asetonin pitoisuutta MOF-rakenteen etanoliliuoksessa ja mittaamalla emission intensiteetti jokaisen lisäyksen jälkeen. Asetonin pitoisuuden ollessa kaksi tilavuusprosenttia emissio sammuu lähes kokonaan. Myös metallikationeja (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}) tutkittiin etanoliliuoksessa. Liuosten 290 nm emissiosignaalia seurattiin ja havaittiin selviä eroja eri metalliliuosten emissioiden välillä: kuparin läsnä ollessa luminesenssi sammuu lähes kokonaan, kun taas mm. Na^+- sekä Li^+-liuoksissa emissio on kirkas (Kuva 37). XPS- ja SEM-määrityksien myötä todettiin kupariatomien ja rakenteen happiatomien välille muodostuvan heikkoja vuorovaikutuksia. Cu-ionit peittävät MOF-rakenteen pintaa tasaisesti, mikä johtaa antennivaikutuksen vähentymiseen ja edelleen luminesenssin sammumiseen. Samaa tekniikkaa käytettiin pentanolin isomeerien tutkimiseen 290 nm emissiolla, joka on voimakkain syklopentanolin ja heikoin 3-pentanolin läsnä ollessa. Isomeerit jäävät MOF:een pinnalle ja vaikuttavat energian siirtymiseen ligandilta lantanoidinoodille. UV/VIS-määritykset bentseenidiamiinin tapauksessa antoivat samanlaiset tulokset. Bentseenidiamiini kilpailee ligandin kanssa absorptiossa, jolloin lantanoidille päätyy vähemmän virittävää energiaa.[33]



Kuva 35: HMOF-rakenteen $[Tb_3Ag_3(bpdc)_5(ox)(H_2O)_7]\cdot 7\ H_2O$ a) asymmetrinen yksikkö (vetyatomit ja vesimolekyylit poistettu selvyyden vuoksi), b) Ag-bpdc-ketju, c) ketjuista muodostunut kaksiulotteinen kerros, c) kerrostunut 3D-verkkorakenne.[33]



Kuva 36: Energiansiirto ligandeilta terbium-ionille.[33]



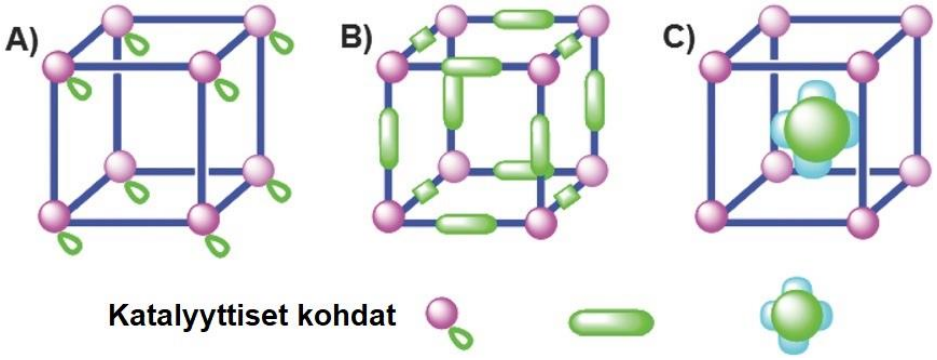
Kuva 37: a) HMOF-rakenne $[Tb_3Ag_3(bpdc)_5(ox)(H_2O)_7]\cdot 7\ H_2O$ eri metalli-ionien liuoksessa UV-valon alla (254 nm). b) Luminesenssin intensiteetti etanoliliuoksessa, johon on lisätty 10^{-2} mol/l eri metalli-ioneja. c) Rakenteen luminesenssi Cu^{2+}-ionien läsnä ollessa eri konsentraatioissa. d) Stern-Volmer -kuvaaja Cu^{2+}-ionien alhaisissa konsentraatioissa (0 – 1,67 mM).[33]

6.3.Katalyysi

Katalyyttisesti aktiivisilla HMOF-rakenteilla on raportoitu perinteisiin siirtymämetallikatalyytteihin verrattuna parempia aktivisuuslukuja, termistä ja kemiallista pysyvyyttä, reaktioselektiivisyyttä, sekä tehokkaampia ja yksinkertaisempia kierrätys- ja talteenottomenetelmiä. Verkkomainen rakenne mahdollistaa katalysoidun reaktion osasten reagoimisen huokosten pinnalla tai kapselimaisesti rakenteen sisällä. Aktiiviset kohdat lisäksi sijaitsevat tiheästi tasaisin välimatkoin. Tasainen esiintyvyys sekä linkittyneisyys voi saada aikaan yhteisefektejä ja parantaa näin katalyyttisiä ominaisuuksia. Huokosessa on oma katalyyttinen mikroympäristönsä, joka vaikuttaa lähtöaineiden reaktiivisuuteen. Mikroympäristö voi olla esimerkiksi elektroniköyhä tai -rikas tai steerisesti rajoittunut, jotta vain katalyysin kannalta oleelliset vierasmolekyylit sitoutuvat huokoseen ja katalyyttiset vuorovaikutukset voimistuvat. Huokosten aktiiviset funktionaaliset ryhmät voivat kasvattaa katalyysin tehokkuutta tuottamalla sopivan kontaktiympäristön reagensseille ja aktiiviselle kohdalle. Vaikutus voi tehostua myös huokosen ulkopinnan ryhmien yhteisvaikutuksesta.

Lisäksi huokoinen rakenne lisää katalyytin stabiilisuutta sekä käyttöikää, koska on mahdollista vangita metastabiilit katalyyttiset ryhmät näihin tiloihin.[80]

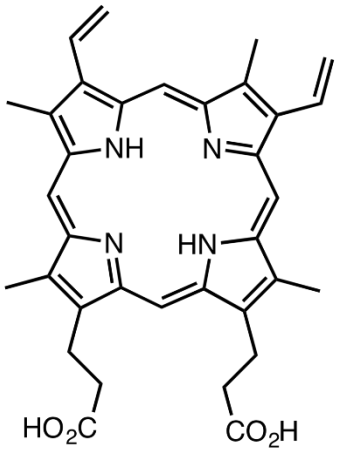
Katalyysin kannalta merkittävimpiä aktiivisia kohtia (Kuva 38) ovat metallien koordinaatiopiirien vapaat kohdat, sillä vierasmolekyyli pääsee vuorovaikuttamaan suoraan metallin kanssa. Koska metalliatomit ovat MOF-rakenteissa yleensä sijoittuneet noodikohtiin, siltaavat ligandit täyttävät metallien koordinaatiopiirin joko kokonaan tai osittain, jolloin ne eivät ole vierasmolekyylien ulottuvilla. Vierasmolekyylit voivat sitoutua metallin koordinaatiopiirille vain, jos piiriltä on mahdollista poistaa liuotinmolekyyli tai -molekyylejä. Todellisuudessa koordinaatiopiirin ympäristöä on vaikea ennustaa, sillä se on riippuvainen metallin ominaisuuksista ja eikä sitä voida kontrolloida *in situ* -synteeseissä. Kuitenkin MOF-rakenteissa, joissa noodit koostuvat klustereista, on havaittu olevan useammin vapaita koordinaatiokohtia. Klusterinoodin ominaisuuksia voidaan muokata ligandin valinnan avulla. Koordinaatiopiiri sekä sen suunnittelu että hallinta monipuolistuvat käytettäessä useampaa kuin yhtä ligandia. Tällaisia systeemejä kutsutaan sekaligandisysteemeiksi.[80]



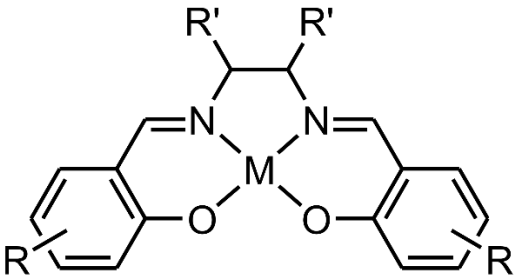
Kuva 38: Katalyyttisten kohtien mahdolliset sijainnit MOF-rakenteessa: a) metallien koordinaatiopiirin vapaat kohdat, b) ligandit, c) rakenteen sisäiset huokoset ja kanavat.[80]

Katalyyttinen kohta voi yhtä hyvin sijaita myös ligandissa, mikä antaa enemmän mahdollisuuksia erilaisten ominaisuuksien toteutumiselle rakenteessa. Esimerkiksi ligandit, joissa on metalliporfyriinejä aktiivisina kohtina, pystyvät hapettamaan monia orgaanisia molekyylejä miedoissa olosuhteissa. Porfyriinit ovat planaarisia aromaattisia makro- ja heterosyklisiä orgaanisia yhdisteitä, joita esiintyy runsaasti luonnon yhdisteissä, kuten esimerkiksi hemoglobiinissa (Kuva 39). Suuri aromaattinen rengasrakenne aiheuttaa tyypillisesti voimakkaan näkyvän valon absorption. Monet porfyriinejä sisältävät rakenteet matkivatkin biologisia systeemejä. Metalliporfyriinejä sisältävien rakenteiden avulla voidaan stabilisoida katalysoitavan reaktion lähtöaineita, parantaa niiden interaktiivisuutta, luoda yhteisefektejä mikroympäristön avulla sekä tunnistaa vierasmolekyylejä. Näin katalyyttinen

tehokkuus kasvaa ja saadaan aikaan erilaisia koko- ja muotoselektiivisiä ominaisuuksia. Lisäksi metalliporfyriinit ovat fotokemiallisesti aktiivisia, mikä mahdollistaa niiden käytön kromoforeina esimerkiksi keinotekoisessa fotosynteesissä. Toisena esimerkkinä metallisaleenit ovat erittäin hyviä kelatoivia ligandeja, jotka stabilisoivat MOF-rakennetta (Kuva 40). Metallisaleenit ovat kompleksijohdannaisia saleenista (N,N'-etyleenibissalisyyli-imiini). Näihin ligandeihin on mahdollista yhdistää monia metalli-ioneja erilaisten katalyyttisten ominaisuuksien kanssa. Lisäksi metallisaleenien avulla voidaan luoda enantioselektiivisiä katalyyttejä.[80]



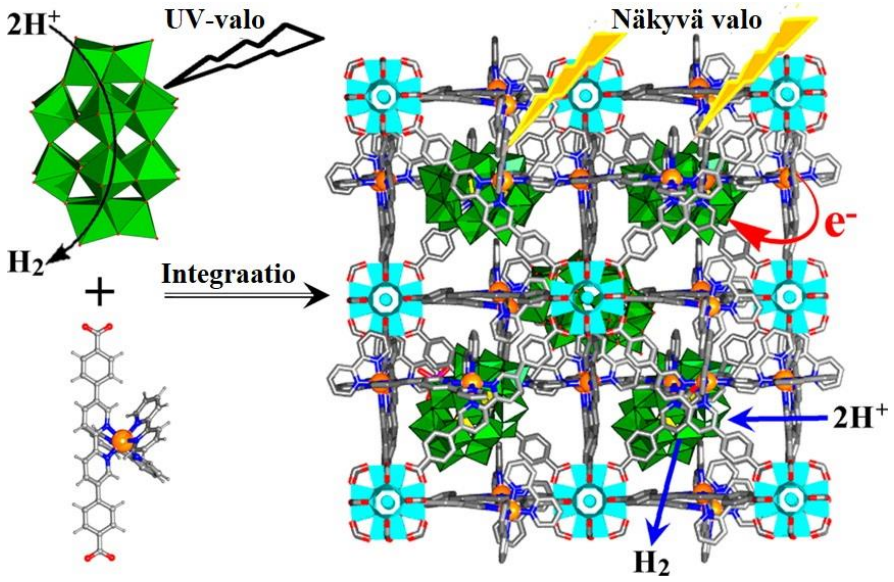
Kuva 39: Protoporfyriini IX on yleisesti luonnossa esiintyvä porfyriini, joka toimii prekursorina organismeille tärkeille yhdisteille, kuten hemoglobiinille.



Kuva 40: Metallisaleenin yleisrakenne (M = metalli, R ja R' = yleismerkintä funktionaaliselle ryhmälle).

Katalyytin ei välttämättä tarvitse olla kiinteänä osana MOF-rakennetta. Itse katalyytti voidaan myös vangita huokosten tai kanavien sisään. Tämä mahdollistaa ns. superkatalyyttiset ominaisuudet, joissa yhdistyvät homogeenisten sekä heterogeenisten katalyyttien ominaisuudet. Esimerkiksi metalliporfyriinien ja polyoksometallaattien on todettu olevan toimivia katalyyttejä myös MOF-rakenteen erillisenä osana. Lin *et al.*[38] syntetisoivat kationisen fosforoivan MOF-rakenteen $[Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(bdc\text{-}Ru)_6](CO_2CF_3)_{12}$, jonka

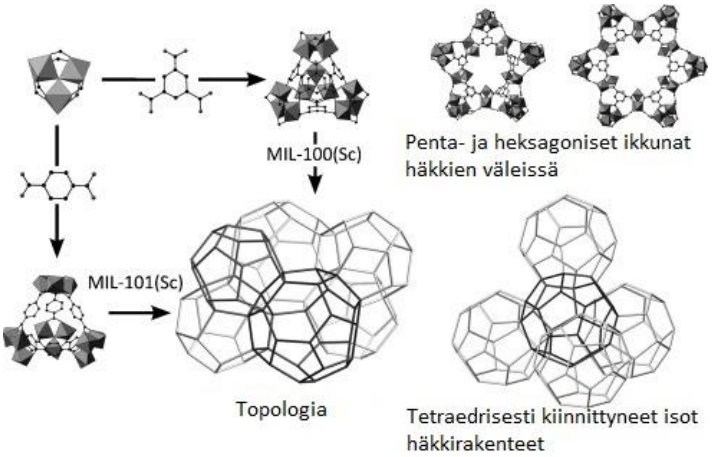
rutenium-dikarboksylaattiligandeissa on $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ -kromoforeja (Kuva 41). Huokosiin voidaan vangita $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ -vierasmolekyylejä, joille kromoforit siirtävät energiaa ja jotka toimivat fotokatalyyttisinä kohtina.



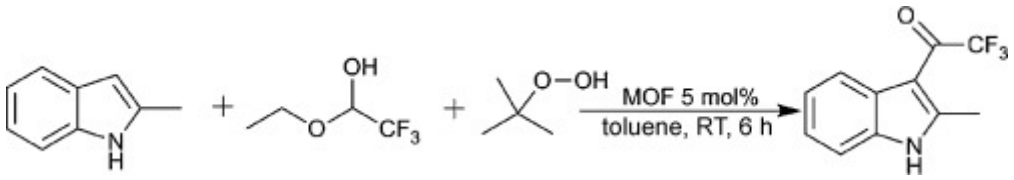
Kuva 41: Havainnollistus $[Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(bdc\text{-}Ru)_6](CO_2CF_3)_{12}$ -MOF-rakenteesta ja sen kromoforien ja vierasmolekyylien välisestä elektronisiirrosta näkyvän valon vaikutuksesta. Vihreä: $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, turkoosi: Zr, oranssi: Ru, sininen: N, punainen: O.[38]

Nykyään kiinnostus on kääntynyt synergisiin katalyytteihin, joissa reaktion lähtöaineiden aktivaatio tapahtuu eri tyyppisillä aktiivisilla kohdilla. Verrattuna perinteisiin katalyytteihin, katalyysi on tällöin varmempi sekä reaktion energiavalli selvästi alhaisempi. HMOF:en katalyyttinen tutkimus tähtää useampien aktiivisten kohtien yhteisvaikutuksiin ja parempiin ominaisuuksiin. Siirtyminen tandemreaktioihin perinteisten yksittäisten katalyysireaktioiden sijaan on yksi heterogeenisten katalyyttien tutkimuksen tavoitteista. Tandemreaktiossa ei eristetä erillisiä välituotteita seuraavaa reaktiota varten, vaan kaksi tai useampi reaktiota tapahtuu samanaikaisesti samassa systeemissä. Tämä on mahdollista vain, jos tarjolla on riittävästi reaktioselektiivisesti aktiivisia kohtia eli ensimmäisellä aktiivisella kohdalla syntyy välituote, joka reagoi edelleen toisella aktiivisella kohdalla lopputuotteeksi. Useimmiten tämä saavutetaan kahden katalyytin tai katalyyttisesti aktiivisen MOF-rakenteen seoksella. Heterometallisten verkkorakenteiden avulla on mahdollista saavuttaa eri katalyyttien tapauksessa tapahtuvaa sekventaalista vuorovaikutusta vastaava efekti samassa rakennekokonaisuudessa sijaitsevien katalyyttisesti aktiivisten metallien avulla. Tällaisessa HMOF-tandemkatalyytissä lähekkäin sijaitsevat eri metallit toimivat yhteistoiminnallisesti saaden aikaan synenergisen edun.[80]

Eräs tandemreaktioihin kykenevistä HMOF-rakenteista on **MIL-100**, jonka metallinoodeina toimivat Fe^{3+} sekä Sc^{3+}.[39] **MIL-100**-rakenne sopii pohjaksi useille aktiivisille kohdille, sillä sen pinta-ala on suuri ja se koostuu helposti saavutettavista häkkimuodostelmista (Kuva 42). Katalyytin todettiin olevan sopiva 2-metyyli-indolin sekä 1-etoksi-2,2,2-trifluorietanolin väliselle Friedel-Crafts -additioreaktiolle, jota seuraa hapetusreaktio lopullisen tuotteen saamiseksi (Kuva 43). Rakenteen katalyyttisinä kohtina toimivat metalli-ionit. Deasetalisaatio ja alkylaatio tapahtuvat skandiumionin Lewisin-happamilla kohdilla. Alkoholin hapettuminen käynnistyy Fe^{3+}-ionien vaikutuksesta. Samassa tutkimuksessa osoitettiin tandemreaktioiden välttyvän tyypillisiltä lähtöaineiden diffuusio-ongelmilta, koska syntyvät välituotteet ovat jo valmiiksi lähellä seuraavan reaktion aktiivista kohtaa. Tämä merkitsee tehokkaampaa katalyysiä verrattuna erillisiin katalyytteihin.[39]



Kuva 42: MIL-100 MOF-rakenne.[81]



Kuva 43: 2-metyyli-indolin sekä 1-etoksi-2,2,2-trifluorietanolin välinen Friedel-Crafts -additioreaktio, jota voidaan katalysoida (Fe,Sc)-**MIL-100** MOF:n avulla.[39]

Yleisimmin katalyyttisiin hajotusprosesseihin on käytetty hapetus-pelkistys- tai happo-emäsaktiivisia metalliorgaanisia verkkorakenteita. Kiinnostusta ovat herättäneet erityisesti fotokatalyysiin kykenevät rakenteet, joiden avulla voidaan hajottaa muun muassa alkoholeja, fenoleja sekä kemialliseen sodankäyntiin käytettyjä aineita. Siirtymämetallit voivat toimia voimakkaina hapettimina, mikä saa aikaan vapaita radikaaleja. Kemialliseen sodankäyntiin käytettäviä yhdisteitä pystytään hajottamaan hydrolyysin tai hapetuksen avulla. Kasvihuonekaasujen vähentämiseksi hiilidioksidin muuttaminen hyödynnettäviksi

kemikaaleiksi on houkutteleva vaihtoehto. Hiilidioksidin voidaan antaa reagoida esimerkiksi syklisten karbonaattien kanssa muodostaen karbonaattiestereitä. Karbonaattiestereitä käytetään laajasti poolisina aproottisina liuottimina sekä paristoissa elektrolyytteinä.[82] On myös esitetty mahdollisuus keinotekoiseen fotosynteesiin, jossa MOF-rakenteiden avulla hiilidioksidi muutetaan hyödylliseen muotoon.[66] Keinotekoisen fotosynteesin valjastaminen ei kuitenkaan ole vielä tänä päivänä järkevää. Kumar *et al.*[66] arvioivat, miten 500 MW kivihiilipolttolaitoksen tuottaman CO_2:n reagoiminen metaaniksi sekä hapeksi [ReI(CO)$_3$(dcbpy)Cl]-Zr$_6$O$_4$(OH)$_4$(pbpdc) -MOF-rakenteella onnistuisi (dcbpy = 2,2'-bipyridiini-5,5'-dikarboksylaatti, pbpdc = para-bifenyylidikarboksylaatti). Tehdas tuottaa noin 11 000 tonnia hiilidioksidia päivässä, joten hypoteettisen MOF/PCP-aurinkopaneelipellon tulisi kattaa n. 52 km^2 (maksimiadsorptio 215 g m^{-2}/päivä). Mikäli MOF-paneeli on 1 mm syvä ja MOF:n tiheys 0,5 tn/m^3, niin MOF-yhdistettä tarvittaisiin n. 26 300 tn. Kyseisen yhdisteen hinta olisi n. 200 000 $ (USD)/tn, joten jo pelkän MOF:n hinta olisi 5,3 miljardia USA:n dollaria.[66]

Suurimpia haasteita heterometallisten MOF-katalyyttien valmistuksessa ovat aktiivisten komponenttien kontrollointi sekä optimointi. Vaikka tiettyjen aktiivisten kohtien lisäys rakenteeseen lisää katalyysin tehokkuutta, se voi vastavuoroisesti alentaa katalyytin selektiivisyyttä. Lisäksi reaktio-olosuhteet ja aktiivisen kohdan ympäristö vaikuttavat suuresti katalyytin toimintaan. Nämä muuttujat tekevät aktiivisuuden sekä selektiivisyyden kontrolloimisesta ja suunnittelusta vaikeaa. Kuten muidenkin sovellusten yhteydessä, ongelmia aiheuttavat edelleen riittämättömät tiedot erilaisten katalyysiprosessien reaktiomekanismeista. Toistaiseksi heterogeenisten HMOF-katalyyttien toiminta on rajoittunut yksinkertaisiin nestefaasireaktioihin.[39]

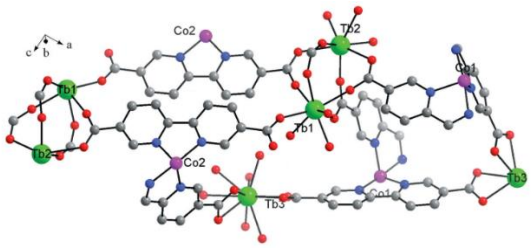
6.4.Molekyylimagneetit

Molekyylimagneetti on molekyyli, jolla on pysyvä tai ulkoisen kentän aiheuttama magneettinen dipolimomentti ja hidas magnetisaation relaksaatio estelämpötilan (engl. *blocking temperature,* T_B) alapuolella. Estelämpötilan alapuolella molekyylimagneetilla havaitaan hystereesiä, joka juontuu puhtaasti molekyylitasolta. Hystereesi on seuraus ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta magnetisaation relaksaatioon. Hystereesiä tarkastellaan *M vs. H* -kuvaajien (*M* = magnetisaatio, *H* = magneettikenttä) avulla, joihin muodostuu karakteristisia hystereesirenkaita. Tutkijat ovat innostuneet tästä yhdisteryhmästä, sillä ne voivat mahdollistaa useita tulevaisuuden sovelluksia, joita ovat muun muassa datan tehokas varastointi, kvanttitietokoneet, spintroniikka sekä magneettinen jäähdytys. Perinteiset magneetit ovat rajoittuneet metalleihin (esimerkiksi Fe, Gd, Ni), niiden oksideihin (muun

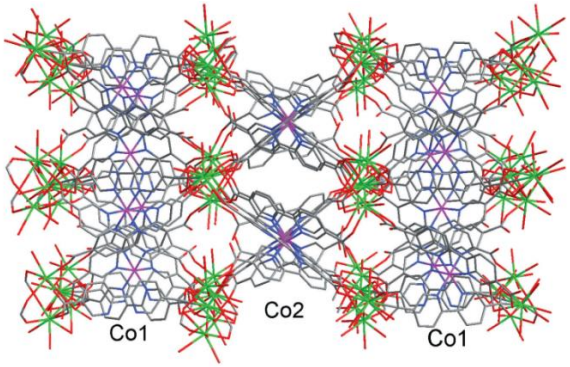
muassa magnetiitti) sekä niiden seoksiin (esimerkiksi ferritiitti), joiden toiminta perustuu useisiin järjestäytyneisiin magneettisiin momentteihin eli useiden atomien tai molekyylien välisiin vuorovaikutuksiin. Tätä vastoin molekyylimagneettien tapauksessa vuorovaikutuksia toisten molekyylien kanssa ei tarvita, vaan magnetisoitu molekyylimagneetti säilyttää magnetisaationsa molekyylitasolla. Molekyylimagneetit ovat useimmiten metalliorgaanisia, mutta voivat olla myös kokonaan orgaanisia yhdisteitä. Perinteisiin magneetteihin verrattuna molekyylimagneettien fyysiset ja kemialliset ominaisuudet ovat laajemmin muokattavissa, mutta toistaiseksi niiden toimintalämpötilat ovat hyvin alhaiset ja niiden kemiallinen pysyvyys sekä magneettiset ominaisuudet ovat melko vaatimattomia.[60]

Fang *et al.*[37] tutkimus seitsemällä eri lantanoidi-kobolttiyhdistelmällä osoittaa oikean metalliyhdistelmän tärkeyden. $\{[Ln_3Co_2(bp\text{-}5,5'\text{-}dc)_5(Hbp\text{-}5,5'\text{-}dc)(H_2O)_5](ClO_4)_2 \cdot mH_2O\}_n$ MOF-rakenteeseen sisällytettiin Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Tm sekä Lu ioneja ja niiden magneettisia ominaisuuksia verrattiin toisiinsa (Kuva 44). Ainoastaan dysprosiumia sisältäneen HMOF:een kohdalla havaittiin hidas magneettinen relaksaatio. Tämä osoitti, että systeemin magneettinen relaksaatio ja molekyylimagneettiset ominaisuudet johtuvat ainoastaan Dy-ioneista. Ligandi ja koboltti-ionit eivät osoittaneet magneettisia ominaisuuksia.[37]

a)



b)

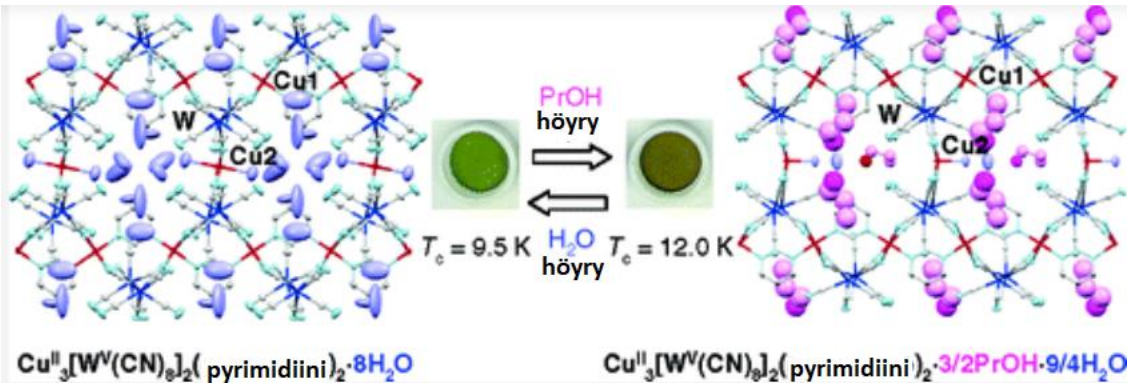


Kuva 44: HMOF-rakenteen $\{[Tb_3Co_2(bp\text{-}5,5'\text{-}dc)_5(Hbp\text{-}5,5'\text{-}dc)(H_2O)_5](ClO_4)_2 \cdot mH_2O\}_n$ a) Esitys rakenneyksiköistä, b) 3D-verkkorakenne (Tb = vihreä, Cu = violetti, O = punainen, N = sininen, C = harmaa). Vetyatomit, kidevesimolekyylit ja ClO_4^- -anionit poistettu selvyyden vuoksi.[37]

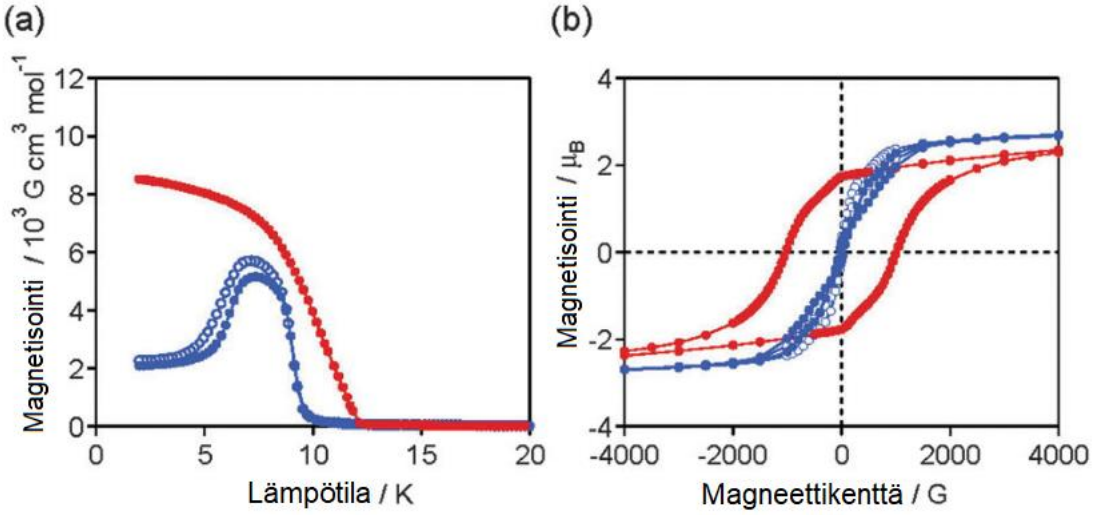
MOF-rakenteiden avulla voidaan luoda huokoisia magneetteja (engl. *porous magnets*), joiden ominaisuudet ovat muokattavissa aiheuttamalla muutoksia ligandissa tai koordinaatioympäristössä.[26] Esimerkiksi liuottimen poisto systeemistä voi aiheuttaa muutoksen koordinaatioympäristössä, mikä johtaa magneettisten ominaisuuksien muuttumiseen. Liuottimen poisto ja lisäys on usein toistettavissa oleva prosessi, jolloin

systeemin magneettisia ominaisuuksia on mahdollista muokata reversiibelisti. Myös pieni muutos ligandin geometriassa/asennossa voi saada aikaan merkittävän vaikutuksen. Ligandin orientaatio voi muuttua esimerkiksi vieras- tai liuotinmolekyylien poistamisen tai lisäämisen vaikutuksesta. Perinteisten magneettien ominaisuudet eivät ole jälkeenpäin samalla tavalla muokattavissa, eikä magneettisuuteen voida vaikuttaa ilman ulkoista magneettikenttää.[26]

Esimerkiksi Ohkoshi *et al.*[83] valmistivat ferromagneettisen dynaamisen koordinaatiopolymeerirakenteen $Cu_3[W(CN)_8]_2(pyrimidiini)_2 \cdot 8\ H_2O$, jonka magneettiset ominaisuudet muuttuvat systeemin altistuessa kaasumaiselle *n*-propanolille (PrOH). Rakenteessa kupari- ja volframi-ionit ovat silloittuneet syanidiryhmän välityksellä. Cu^{2+}-ioneilla on kaksi erilaista koordinaatiopiiriä. Kuvan 45 Cu1-ionin koordinaatiopiirillä on CN-ryhmiä ja pyrimidiini-ligandeja. Ionilla Cu2 puolestaan ei ole koordinoitunut pyrimidiinin kanssa, vaan sen koordinaatiopiirin täyttävät syanidiryhmät ja kaksi vesimolekyyliä. Kupari-ionien erilaiset koordinaatiopiirit saavat aikaan erilaiset kytkeytymiset Cu-NC-W-yksiköissä, joista toinen on ferromagneettinen ja toinen antiferromagneettinen. Altistuminen *n*-propanolille johtaa osittaiseen vesimolekyylien korvautumiseen propanolimolekyyleillä. $Cu_3[W(CN)_8]_2(pyrimidiini)_2 \cdot 3/2PrOH \cdot 9/4H_2O$ -rakenteessa toinen Cu2-ionin koordinaatiopiirin vesimolekyyleistä on poistunut, mikä muuttaa rakenteen geometriaa. Toinen kupari-ioneista on edelleen 6-koordinoituneessa pseudo-oktaedrisessä geometriassa, kuten alkuperäisessä rakenteessa, mutta Cu2-ionin koordinaatio on 5-koordinoitunut pyramidi. Tästä seuraa muutos Cu-NC-W-yksikön antiferromagneettisessa kytkeytymisessä, mutta ferromagneettinen kytkeytyminen pysyy samana, mikä johtaa spontaanin magnetoitumisen siirtymiseen T_C = 12,0 K:iin alkuperäisestä T_C = 9,5 K:stä (Kuva 46 a). Lisäksi koersiviteetin suuruus kasvaa muutoksen myötä 30 G:ta 1000 G:iin (Kuva 46 b) eli propanolilla käsitelty yhdiste säilyttää magneettisuutensa paremmin, kun ulkoinen magneettikenttä on poistunut.



Kuva 45: Havainnollistus reversiibeleistä rakenteellisista muutoksista $Cu_3[W(CN)_8]_2$(pyrimidiini)$_2$· 8 H_2O -koordinaatiopolymeerirakenteessa *n*-propanolin ja veden lisäämisen vaikutuksesta.[83]



Kuva 46: Rakenteiden $Cu_3[W(CN)_8]_2$(pyrimidiini)$_2$· 8 H_2O (siniset pallot, $Cu_3[W(CN)_8]_2$(pyrimidiini)$_2$ · 3/2PrOH · 9/4H_2O (punaiset pallot) ja elvytetyn rakenteen (sinivalkoiset pallot) magneettiset ominaisuudet. a) Magneettisuuskäyrät 50 G:n ulkoisessa kentässä. b) *M vs. H* -kuvaaja, jossa yhdisteiden hystereesirenkaat 2 K lämpötilassa.[83]

7. Yhteenveto

Heterometallisia metalliorgaanisia verkkorakenteita tutkitaan enenevissä määrin, sillä niiden avulla pyritään parantamaan ja voimistamaan homometallisten metalliorgaanisten verkkorakenteiden ominaisuuksia. HMOF-rakenteissa on mahdollista yhdistää perinteisten metalliorgaanisten verkkorakenteiden suunniteltavuus, muokattavuus, monipuoliset synteesimahdollisuudet ja huokoinen rakenne useamman eri metallin ominaisuuksiin ja yhteisvaikutuksiin. Toisen metalli-ionin lisääminen rakenteeseen voi saada aikaan epätyypillisiä koordinaatioympäristöjä ja rakenteellisia geometrioita. Yksi suosituista

synteesistrategioista on käyttää homometallista MOF-rakennetta lähtöaineena. Esimerkiksi osa tunnetun Zr-**UiO-66** MOF-rakenteen sinkki-ioneista voidaan korvata Ti^{4+}-ioneilla eri metallisuhteissa.[47] Metalli-ionien lisääminen ei tosin ole ongelmatonta: muodostunut rakenne voi olla alkuperäistä epästabiilimpi tietyissä olosuhteissa, metallit saattavat asettua linkkerien takia kauas toisistaan terminoiden toivotun synergisen efektin ja syntyviä topologioita sekä ominaisuuksia on vaikea ennustaa.[72] Erityisesti metalli-ionien konsentraatiota on vaikeaa kontrolloida, vaikka sillä on hyvin suuri merkitys yhdisteen ominaisuuksien kannalta. Lisäksi verkkorakenteen ominaisuuksiin vaikuttaa suuresti se, sitoutuuko metalli-ioni rakenteen noodikohtaan vai erilliseen osaan ligandia tai jopa vierasmolekyylin tapaan huokosten seinämille.

Erityisesti lantanoidi- ja siirtymämetalli-ioneilla on niiden elektronirakenteesta johtuen lupaavia emissio-, magneettisia sekä katalyyttisiä ominaisuuksia, jotka MOF-rakenteisiin yhdistämällä voivat tarjota uusia vaihtoehtoja perinteisille materiaaleille. Tämän hetken Ln-TM-HMOF tutkimus on keskittynyt lähes pelkästään sensorisovelluksiin, mutta lisätutkimuksille olisi aihetta muidenkin sovellustekniikoiden suhteen. Muiden heterometallisten rakenteiden tutkimuksessa on painotettu ensisijaisesti katalyyttisiä ja adroptio-ominaisuuksia. Ylipäätään HMOF-yhdisteiden tutkimus on keskittynyt pääasiassa rakenteellisiin ominaisuuksiin, ei niinkään mahdollisiin sovelluksiin. Tätä korostaa se, että suurimmassa osassa mahdollisia sovelluksia käsittelevissä artikkeleissa ei huomioida monia käyttöönoton kannalta elintärkeitä seikkoja. Näitä ovat muun muassa kehittynyt synteesimenetelmä, alhaiset tuotantokulut ja lopputuotteen hinta, stabiilisuus (esimerkiksi hydroterminen tai kemiallinen), regeneraatio sekä tuotteen kierrätys ja hävitys. Markkinoille on viime vuosien aikana ilmestynyt myös kaupallisia MOF-tuotteita, kuten **MOF-5**, mutta ne ovat toistaiseksi hyvin kalliita sekä alhaisen kysynnän että korkeiden tuotantokustannuksien vuoksi. Yleisesti MOF-rakenteiden sovelluskehitystä vaivaa synteesien vaatimat poikkeavat olosuhteet (muun muassa korkea paine ja lämpötila, kosteusherkkyys). Vaikka monesti itse synteesin periaate ja suoritus ovat yksinkertaiset, optimaalisten olosuhteiden ja suurempien saantoprosenttien saavuttaminen on usein hankalaa. Poikkeavat olosuhteet, alhaiset saantoprosentit ja lähtöaineiden kalleus kasvattavat HMOF-tutkimuksen hintaa ja samalla kynnystä kokeilla poikkeuksellisia synteesipolkuja. Koska jo pelkästään yhdisteiden syntetisoinnin yhteydessä havaitaan suuremman tuotantoskaalan kannalta epäedullisia olosuhteita ja ominaisuuksia, ei olla kovin kiinnostuneita tutkimaan niiden kierrätys- ja hävitysprosesseja, jotka olisivat sovellusten kannalta olennaisia.

KOKEELLINEN OSA

8. Työn tarkoitus ja tavoitteet

Erikoistyön tarkoituksena oli tutkia 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaanin karboksimetyyli- ja etyylijohdannaisten mahdollisuuksia muodostaa heterometallisia rakenteita. Kunnianhimoisimpana tavoitteena oli valmistaa heterometallisia metalliorgaanisia verkkorakenteita. Näiden ohella pyrittiin valmistamaan uusia asymmetrisiä ligandeja jatkoreagoimalla kandidaattitutkielman ”Lantanoideihin perustuvat luminoivat metallo-orgaaniset kahtaisionirakenteet”[84] yhdisteitä 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaanin kanssa. Lisäksi yritettiin valmistaa asymmetrisiä 1,3,5-tris(bromometyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeni (TBMM) –johdannaisia. Yhdisteiden karakterisointi suoritettiin pääasiassa ^{1}H NMR:n sekä yksikideröntgendiffraktion avulla. Tuotteita tutkittiin myös termogravimetrian keinoin.

Heterometallisten koordinaatiopolymeerien kompleksointien perusajatuksena oli muodostaa rakenteita, joissa noodimetalleina ovat samanaikasesti sekä siirtymä- että lantanoidiryhmän metalli. Siirtymämetallien osalta kompleksointeihin käytettiin pääasiassa sinkkiä, hopeaa, nikkeliä sekä kobolttia. Lantanoidi-metallien osalta valikoituja noodimetalleja olivat neodyymi, ytterbium ja lantaani. Muitakin metalleja käytettiin, mutta huomattavasti vähemmän. Yleisimmät metallisuolat olivat nitraatteja, asetaatteja sekä klorideja. Näiden ohella tehtiin kokeita perkloraateilla, triflaateilla ja bromideilla.

9. Käytetyt laitteet ja lähtöaineet

Synteeseissä käytetyt lähtöaineet valmistajineen sekä puhtausasteineen on koottu taulukkoon 1. Kompleksoinneissa käytetyt metallisuolat on vastaavasti esitetty taulukossa 2.

Taulukko 1: Työssä käytetyt lähtöaineet, niiden valmistaja, puhtaus sekä moolimassa. Reagenssinimien yhteydessä olevat lihavoidut koodit ovat työssä käytettäviä lyhenteitä. *Valmistettu kandidaattityössä 2016[84].

Reagenssi	Valmistaja	Puhtaus (%)	Moolimassa (g/mol)
1-etyyliasetaatti-1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaanibromidi* **R1**	Terhi Kirkkala, Antti Tiihonen	-	279,18
HBr	Riedel-de-Haën	≥ 62 %	80,91
KOH	VWR	> 85 %	56,11
1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani	Sigma-Aldrich	> 99 %	112,18
α,α'-dibromi-m-ksyleeni	Sigma-Aldrich	97 %	263,96
α,α'-dibromi-p-ksyleeni	Sigma-Aldrich	97 %	263,96
Akryylihappo	Fluka	≥ 99 %	72,06
1-bromi -3-(etyyli-isonikotinaatti)ksyleenibromidi* **R2**	Terhi Kirkkala	-	415,12
1-bromi-4-(etyyli-isonikotinaatti)ksyleenibromidi* **R3**	Terhi Kirkkala	-	415,12
1,3,5-tri(bromometyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeni	Fluka / Terhi Kirkkala	n. 97 % / -	398,96
Etyyli-isonikotinaatti	Sigma-Aldrich	99 %	151,16
Etyylinikotinaatti	Sigma-Aldrich	99 %	151,16
Tetrametyylietyylidiamiini	Sigma-Aldrich	99 %	116,21
Trietyyliamiini	Merck	≥ 99 %	101,19
1-(etyyliasetaatti)-1,4-diazabisyklo[2.2.2]oktaani* **3**	Terhi Kirkkala / Jenni Heikkilä	-	184,23

Taulukko 2: Erikoistyössä käytetyt metallisuolat, niiden valmistajat, puhtaus sekä moolimassa.

Metallisuola	Valmistaja	Puhtaus	Moolimassa (g/mol)
$CuCl_2$	Sigma-Aldrich	97 %	134,45
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	J.T.Baker	> 99 %	241,60
$Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$	Fluka	> 99 %	199,65
$Co(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$	Merck	> 99 %	285,11
$CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$	Fluka	> 99 %	237,93
$Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Sigma-Aldrich	98 %	291,03
$Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$	J.T.Baker	98 %	248,87
$NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$	J.T.Baker	98 %	237,68
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Merck	> 99 %	290,79
$Zn(OAc)_2 \cdot 2\ H_2O$	Merck	≥ 99,5 %	219,49
$ZnCl_2$	WVR	99 %	136,3
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Fluka	> 99 %	297,48
$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$	GFS-reagents	> 99 %	372,38
$Yb(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$	Strem	99,90 %	449,14
$Nd(OAc)_3 \cdot H_2O$	Sigma-Aldrich	99,90 %	339,39
$Nd(OTf)_3$	Strem	98 %	591,45
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$	Aldrich	99,90 %	438,35
$Nd(ClO_4)_3$	GFS-reagents	50 m-% (aq)	550,69
$LaCl_3 \cdot 7\ H_2O$	Riedel-de-Haën	≥ 99 %	371,37
La(OTf)	Strem	99,90 %	586,11
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$	Strem	99,90 %	435,01
$AgNO_3$	VWR	> 99,5	169,87

Ligandien ^1H NMR-spektrit mitattiin Bruker Avance III HD 300 MHz -laitteella. Yleisin NMR-liuotin oli deuteriumoksidi (D_2O) johtuen yhdisteiden liukoisuuksista. Lisäksi käytettiin deuteroitua kloroformia ($CDCl_3$) sekä deuteroitua dimetyylisulfoksidia (DMSO-d_6). NMR-tuloksista saatiin osviittaa synteesin onnistumisesta, tuotteen rakenteesta, epäpuhtauksista ja liuotinjäämistä. Tulosten perusteella päätettiin mm. onko uudelleenkiteytys tarpeellinen. Mitatut spektrit löytyvät liitteestä 2.

Yksikideröntgendiffraktion avulla varmistuttiin ligandin tai kompleksin rakenteesta. Mittauksiin käytettiin laitteistoja Bruker Kappa Apex II, säteilylähteenä Mo K_α (λ= 0.7107 Å) ja Agilent Supernova, säteilylähteenä Cu K_α (λ= 1.5418 Å). Tarkat mittausdatat löytyvät taulukoista 25 – 27 liitteestä 3. Termogravimetriset mittaukset suoritettiin TG/DSC simultaanilaiteistolla Perkin Elmer STA 6000 TG/DSC platinaupokkaassa käyttäen ilmaa

virtauskaasuna (40 ml/min) sekä tyypillisesti 10 °C/min lämmitysnopeutta lämpötilavälillä 24 - 600 °C. TG-käyrät on esitetty liitteessä 5.

Punnitukset tehtiin kolmella eri vaa’alla, jotka on listattu punnitusmaksimimäärineen ja virherajoineen taulukkoon 3. Synteesien lähtöaineet punnittiin suuremman punnitusmaksimimäärän vaaoilla ja kompleksointeihin käytettyjen liuosten lähtöaineet mikrovaa’alla.

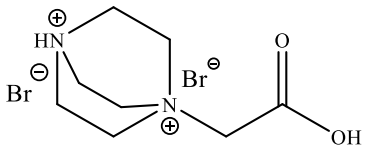
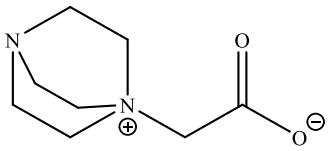
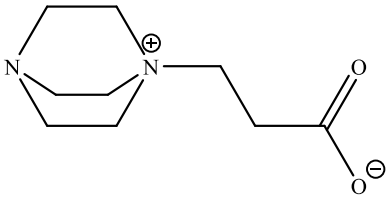
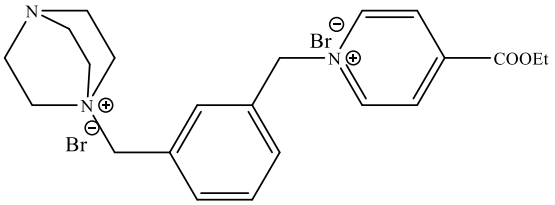
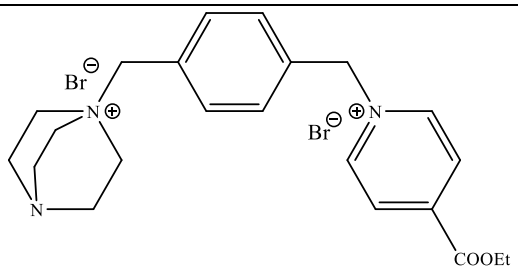
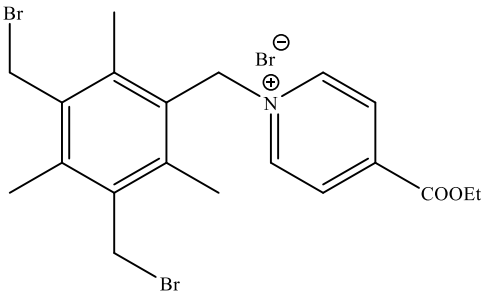
Taulukko 3: Työssä käytetyt vaa'at, niiden virherajat sekä maksimit.

Vaaka	Maksimi	Virhe (± mg)
Denver Instrument APX-200	200 g	0,1
Sartorius Practum224-1S	200 g	0,1
Mettler MT5	5 mg	0,001

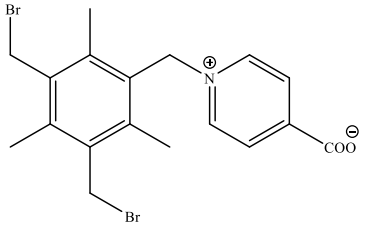
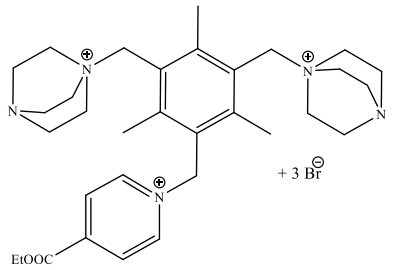
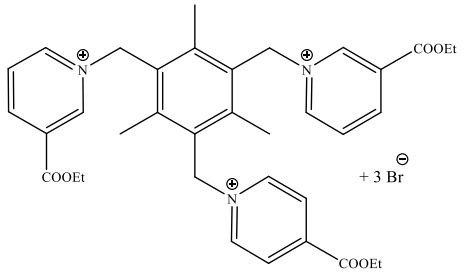
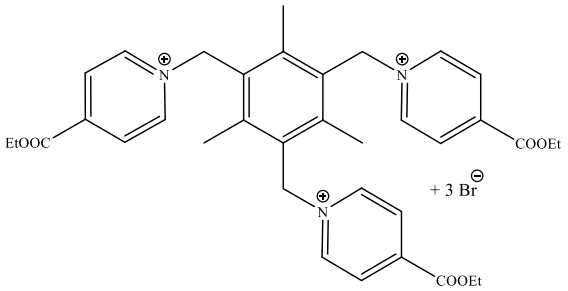
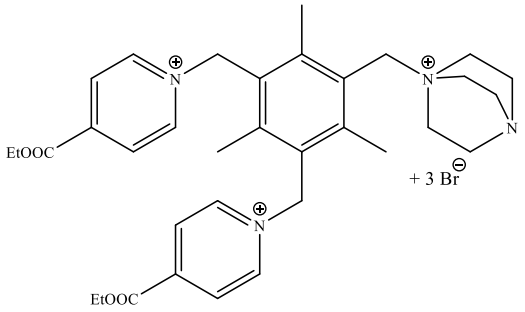
10. Synteesit

Synteeseissä keskityttiin valmistamaan lähtöaineita kompleksointeja varten sekä muita asymmetrisiä ligandeja. Ligandit syntetisoitiin pääsääntöisesti bromidisuoloina. Kompleksointeja ja kiteytyksiä varten tehtiin myös de-esteröintejä. Kaikille käsiteltäville tuotteille tehtiin liukoisuuskokeet, joiden tulokset ovat taulukossa 28 liitteessä 4. Taulukoissa 4 ja 5 on esitetty syntetisoidut tuotteet, tässä työssä käytetyt numeroinnit, molekyylipainot sekä saantoprosentit. Liitteessä 1 esitetään vastaavat taulukot 23 ja 24 täydennettynä käytetyillä synteesikoodeilla. Kaikkia synteesejä ei saatu onnistumaan tai tuotetta puhdistettua, jolloin saantoprosenttia ei voitu määrittää. Synteesiohjeiden perään on listattu NMR-liuotin, yhdisteelle olennaisten piikkien siirtymät (yksikkö ppm), multiplisiteetti sekä niiden tulkittu identiteetti. Varsinaiset NMR-spektrit on esitetty liitteessä 2.

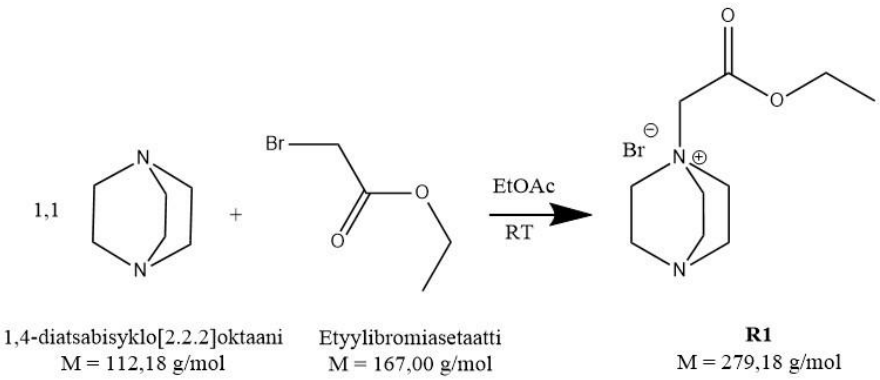
Taulukko 4: Työn synteesituotteiden rakenteet, molekyylipainot, saantoprosentit sekä käytetyt numeroinnit (jatkuu taulukossa 5).

Tuotteen numero	Tuotteen rakenne	M (g/mol)	Saanto (%)
1 **1.1**		332,04	55,0
2 **2.1**		170,21	23,1
3		184,24	11,2
4 **4.1** **4.2**		527,30	-
5		527,30	65,4
6 **6.1** **6.2**		550,13	90,6

Taulukko 5: Työn synteesituotteiden rakenteet, molekyylipainot, saantoprosentit sekä käytetyt numeroinnit.

Tuotteen numero	Tuotteen rakenne	M (g/mol)	Saanto (%)
6.3		441,16	16,3
7 **7.1** **7.2**		774,48	-
8 **8.1**		851,45	-
9		852,46	87,8
10 **10.1**		813,47	-

10.1. Lähtöaine R1

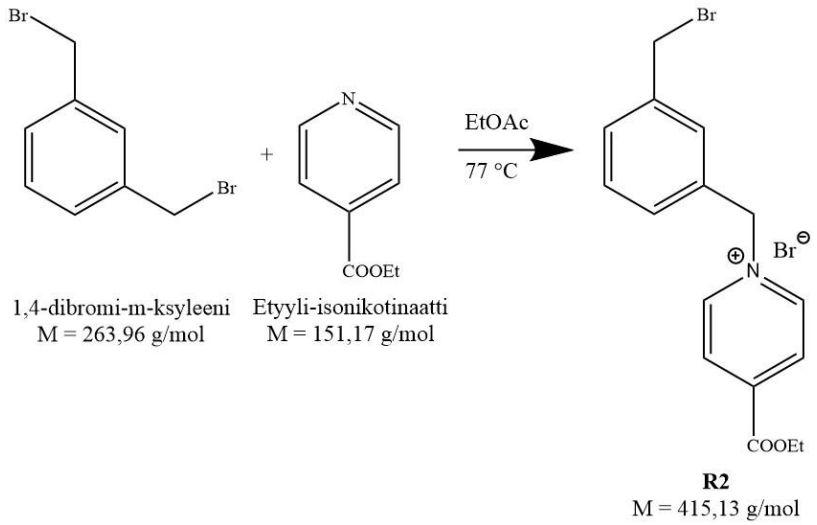


Esitetty synteesi on mukailtu aiemmin raportoidun synteesin pohjalta.[84] Lähtöaineena käytettiin aiemmin raportoidussa työssä syntetisoitua tuotetta ilman jatkokäsittelyä.[84]

1,992 g (17,16 mmol) DABCO:a liuotettiin 50 ml etyyliasetaattia (EtOAc) 100 ml kolvissa. Liuokseen lisättiin 1,797 ml (17,16 mmol) etyylibromiasetaattia samalla sekoittaen. Valkoinen saostuma syntyi lähes välittömästi, ja liuotinmäärää kasvatettiin 85 ml:aan riittävän sekoittuvuuden varmistumiseksi. Sekoitusta jatkettiin noin 15 min ajan, jonka jälkeen muodostunut saostuma suodatettiin hännällisessä lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperilla) sekä pestiin pienellä määrällä EtOAc:a. Vakuumikuivauksen jälkeen tuotteessa oli edelleen liuotinjäämiä, joten se kuivattiin pienellä määrällä dietyylieetteriä (Et_2O) ja kuivattiin uudelleen vakuumissa. NMR-tutkimuksen perusteella todettiin tuotteen olevan puhdas (2A, Liite 2 sivu 1). Synteesituotetta saatiin 3,792 g, joka vastaa 76,5 % saantoa.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.373 (t, 3 H, CH_2CH_3), 3.323 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 3.741 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 4.320 (s, 2 H, liuotin), 4.386 (k, 2 H, CH_2CH_3) (2A, Liite 2 sivu 1).

10.2. Lähtöaine R2

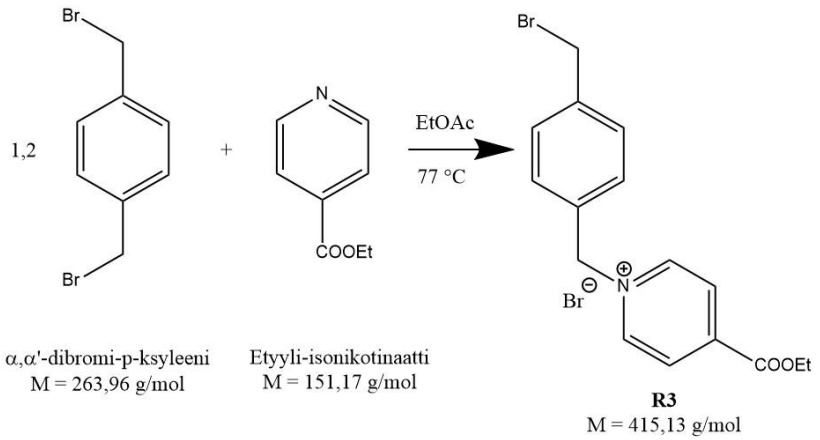


Lähtöaineena käytettiin aiemmin raportoidussa työssä syntetisoitua tuotetta ilman jatkokäsittelyä.[84] Lisäksi yhdistettä **R2** syntetisoitiin isompi erä erikoistyön aikana.

3,002 g (11,4 mmol) *m*-dibromiksyleeniä liuotettiin 50 ml etyyliasetaattia 100 ml kolvissa. 1,420 ml (9,47 mmol) etyyli-isonikotinaattia liuotettiin 20 ml EtOAc:a dekantterilasissa ja lisättiin kolviin. Seosta refluksoitiin öljyhauteessa (85 ℃) 16 h. Muodostunut tuote suodatettiin hännällisessä lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperilla), pestiin EtOAc:lla sekä kuivattiin dietyylieetterillä. Yhdisteen annettiin kuivua vetokaapissa huoneenlämmössä. Suodokseen muodostui lisää tuotetta, joka käsiteltiin vastaavalla tavalla. Ensimmäisessä fraktiossa muodostui 2,724 g ja seuraavassa 0,143 g eli yhteensä 2,867 g. Synteesi onnistui 72,9 % saannolla.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.405 (t, 3 H, CH_2CH_3), 1.650 (s, 1 H, H_2O), 4.467 (k, 4 H, CH_2Br), 6.528 (s, 2 H, $C_6H_4CH_2$), 7.363 (m, 2 H, C_6H_4), 8.417 (d, 2 H, NCH_2CH_2), 9.852 (d, 2 H, NCH_2CH_2) (2B, Liite 2 sivu 1).

10.3. Lähtöaine R3



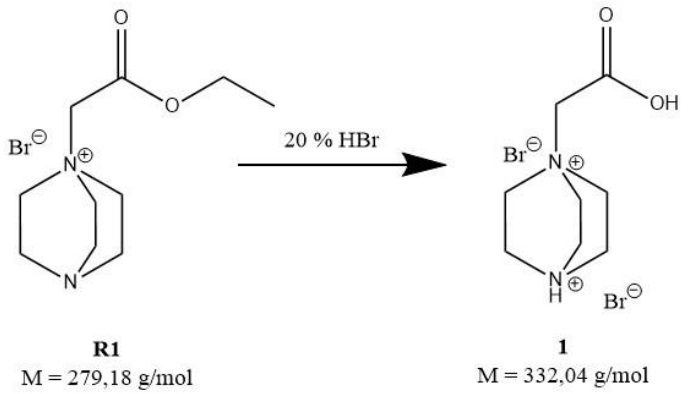
Erikoistyön aikana yritettiin syntetisoida suurempi erä yhdistettä **R3** mukaillen aiemmin raportoitua synteesiä.[84] Saatu tuote oli kuitenkin epäpuhdasta, eikä yhdiste uudelleenkiteytynyt. Yhdisteen **5** synteesin lähtöaineena käytettiin kandidaattityössä[84] valmistettua **R3**:a.

Punnittiin 3,001 g (11,4 mmol) *p*-dibromiksyleeniä 100 ml kolviin, jossa se liuotettiin 50 ml etyyliasetaattia samalla lämmittäen. 1,420 ml (9,47 mmol) etyyli-isonikotinaattia liuotettiin 30 ml EtOAc:a ja lisätiin kolviin. Väritön liuos muuttui keltaiseksi lämmitettäessä. Reaktioliuosta refluksoitiin öljyhauteessa (85 °C) 16 h. Jo 10 min kuluttua aloituksesta havaittiin saostuman muodostumista. Refluksointi lopetettiin, kun todettiin kolvin olevan täynnä valkoista saostumaa. Saostuma imusuodatettiin Büchner-suppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperilla) sekä pestiin pienellä määrällä etyyliasetaattia ja kuivattiin dietyylieetterillä. Tuote kuivattiin vakuumissa. Tuotetta saatiin 2,788 g, mutta havaittiin, ettei tuote liuennut kokonaan veteen eli se oli epäpuhdasta.

Tuotteen NMR-spektri (2C, Liite 2 sivu 2) poikkesi aiemman tuotteen spektristä *p*-dibromiksyleenin aromaattisen alueen osalta. Spektrissä näkyi ainoastaan singletti, eikä odotettua dupletin duplettia. Yhdiste yritettiin uudelleenkiteyttää liuottamalla tuote 50 ml vettä ja suodattamalla liukenematon saostuma pois lasisuppilossa pumpulin läpi. Liuosta haihdutettiin haihdutusmaljassa lämpölevyllä, kunnes jäljellä oli noin 10 ml. Jäännös jätettiin avonaisena vetokaappiin yön yli. Jäljellä oli noin 2 ml viskoosia nestettä, joka siirrettiin 22 ml lasipurkkiin spaattelin sekä veden avulla. Purkki siirrettiin suurempaan kannelliseen astiaan, jonka pohjalle lisättiin THF:a. THF:n diffuntointi ei tuottanut kiteitä ennen astian täyttymistä.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.359 (t, 3 H, CH_2CH_3), 4.436 (k, 2 H, CH_2CH_3), 4.706 (s, 2 H, CH_2Br), 5.988 (s, 2 H, $C_6H_4CH_2$), 7.527 (s, 4 H, C_6H_4), 8.528 (d, 2 H, NCH_2CH_2), 9.400 (d, 2 H, NCH_2CH_2) (2C, Liite 2 sivu 2).

10.4. Yhdiste 1



De-esteröinti suoritettiin 45 ml 20 % vetybromidia 100 ml kolvissa manttelilla refluksoiden noin 23 h. Lähtöaineena käytettiin 2,004 g (7,16 mmol) **R1**:a. Refluksoinnin aikana keltainen väri vaaleni värittömäksi. Synteesiliuoksesta saatiin saostuma lisäämällä liuokseen etanolia. Kun liuos jätettiin haihtumaan yön yli, muodostui isoja, kirkkaita kiteitä, joiden kiderakenne saatiin määritettyä yksikideröntgendiffraktion avulla (katso rakenneanalyysiosio).

Kiteet suodatettiin gravimetrisesti lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperilla), pestiin vedellä sekä etanolilla. Suodosta konsentroitiin lämpölevyllä ja jätettiin haihtumaan viikonlopun yli. Liuos oli muuttunut kellertäväksi ja pohjalla oli suuri vinoneliön muotoinen kide. Kide poistettiin ja liuoksen haihdutusta jatkettiin, jolloin saatiin valkoinen saostuma. NMR-mittaukset (2D, Liite 2 sivu 2) vahvistivat tuotteen olevan haluttu kaikissa fraktioissa. Yhteissaanto oli 1,308 g eli n. 55,0 %.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 3.946 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 4.257 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 4.411 (s, 2 H, NCH_2CO) (2D, Liite 2 sivu 2).

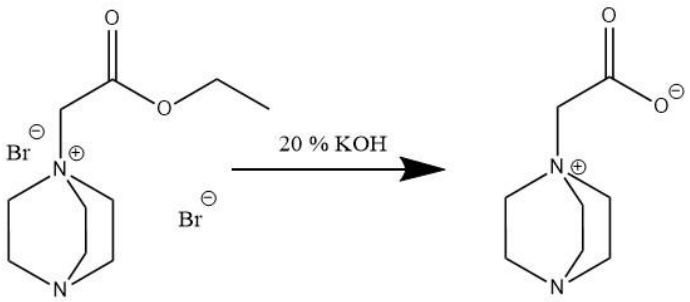
10.5. Yhdiste 1.1

Tehtiin vastaavasti kuin yhdisteen **1** synteesi, mutta 4,011 g (14,3 mmol) lähtöainemäärällä sekä 90 ml n. 16 % HBr-vesiliuosta. Liuosta refluksoitiin öljyhauteessa (130 °C) 16 h. Reaktioliuos siirrettiin 100 ml dekantterilasiin, ja liukoinen tuote saostettiin 10 ml etanolia. Koska saostuman muodostuminen vaikutti jatkuvalta, asetettiin kellolasi astian päälle haihtumisen hidastamiseksi. Viikonlopun jälkeen saostuma suodatettiin lasisuppilossa

(Whatman 41 -suodatinpaperi), pestiin etanolilla sekä dietyylieetterillä ja kuivattiin vakuumissa. Saatiin 4,77 g pääasiassa kiteistä tuotetta 60,9 % saannolla.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 3.939 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 4.270 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 4.329 (s, 2 H, NCH_2CO) (2E, Liite 2 sivu 3).

10.6. Yhdiste 2



Emäs de-esteröinti suoritettiin samoin 100 ml kolvissa kuin happoreaktio 2,007 g (7,16 mmol) lähtöainemäärällä, mutta käyttämällä 50 ml 20 % kaliumhydroksidin vesiliuosta. Reaktioseosta refluksoitiin öljyhauteessa (130 °C) noin 23 tunnin ajan. Liuosta haihdutettiin lämpölevyllä, kunnes tapahtui kiteytyminen koko nesteen alueelta pitkiksi kiteiksi. Saatu hilemäinen seos suodatettiin lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperi) ja pestiin metanolilla. Tuote kuivattiin vakuumissa, jossa se sementoitui purkin pohjalle. Tuotetta saatiin 1,610 g, joka on enemmän kuin teoreettinen saanto 1,224 g. NMR-spektrin (2F, Liite 2 sivu 3). perusteella tuote vaikutti puhtaalta. Pääteltiin metanolin saostavan kaliumkarbonaattia tuotteen joukkoon. Suodoksesta saatiin toinen fraktio (0,372 g) jatkamalla haihdutusta yön yli. Mittauskelpoinen kide saatiin seisomaan jääneestä liukoisuuskokeesta metanoliin, josta saatiin kiderakenne **L2**. Pääteltiin toisen fraktion olevan puhdasta kahtaisionimuotoista tuotetta, koska sitä ei pesty metanolilla. Yhdistettä **2** saatiin siis 0,372 g eli 23,1 %:in saannolla.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 3.262 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 3.689 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 3.869 (s, 2 H, NCH_2CO) (2F, Liite 2 sivu 3).

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 3.290 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 3.717 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 3.897 (s, 2 H, NCH_2CO) (2G, Liite 2 sivu 4).

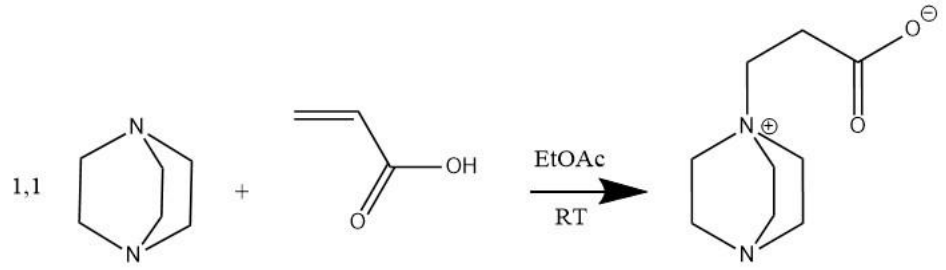
10.7. Yhdiste 2.2

Yhdisteen 2 synteesi tehtiin toisen kerran ilman metanolipesua (2,004g **R1**, 50 ml 20 % KOH-vesiliuosta). Tuotetta (3.274 g) saatiin huomattavasti yli teoreettisen saannon (1,222 g), mutta NMR-spektrissä (2H, Liite 2 sivu 4) ei näkynyt poikkeavuutta lukuun ottamatta hyvin heikkoa CH_2-signaalia (integraali 0,26), jonka integraalin olisi pitänyt olla 2 ollakseen yhdistettä **2**. 2,003 g tuotetta liuotettiin noin 25 ml:aan etanolia. Jäljelle jäi valkea saostuma, joka suodatettiin lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperi) sekä pestiin etanolilla ja kuivattiin dietyylieetterillä. Vakuumikuivauksen jälkeen tuotetta saatiin 0,328 g, jossa oli NMR-mittauksen (2I, Liite 2 sivu 5) perusteella edelleen lähtöainetta **R1** joukossa. Etanoliin liuennutta yhdistettä ei tutkittu, sillä aiemmin oli todettu halutun tuotteen olevan liukenematon etanoliin. Uuden synteesin perusteella on todennäköistä, ettei tuotteen **2** toinen fraktio ollut puhdasta tuotetta. Ennen synteesiä **2.2** ehdittiin tehdä lukuisia kompleksointeja (kts. osio 4.1.1.), jotka kaikki epäonnistuivat.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 3.271 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 3.696 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 3.864 (s, 0.26 H, NCH_2CO) (2H, Liite 2 sivu 4).

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.268 (m, 10 H, CH_2CH_3), 3.307 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 3.740 (m, 11 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCO$), 3.924 (s, 2 H, NCH_2CO), 4.024 (d, 2 H, CH_2CH_3) (2I, Liite 2 sivu 5).

10.8. Yhdiste 3



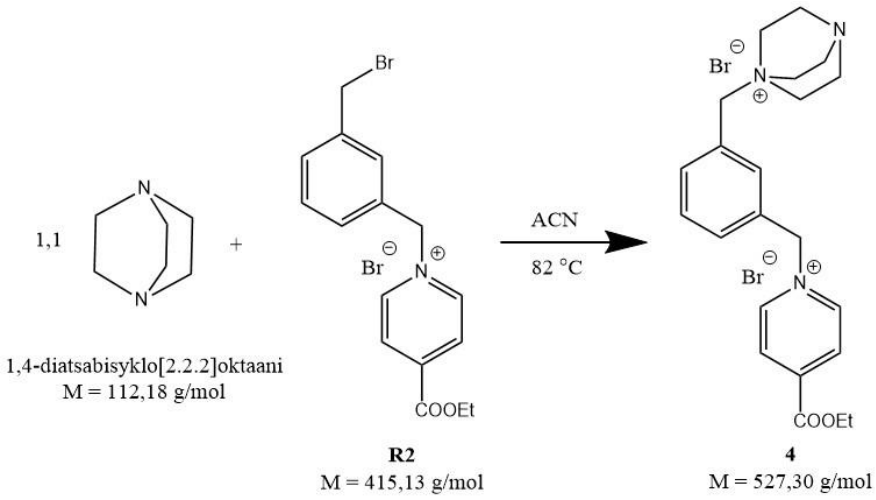
1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani M = 112,18 g/mol | Akryylihappo M = 72,062 g/mol | **3** M = 184,24 g/mol

1,502 g (13,4 mmol) DABCO:a liuotettiin 50 ml EtOAc:a 100 ml dekantterilasissa sekoittaen. 0,920 ml (12,2 mmol) akryylihappoa lisättiin liuokseen tipoittain. Noin 10 min kuluttua aloituksesta saostumaa alkoi muodostua, mutta sekoitusta jatkettiin 25 h ajan. Saostuma suodatettiin lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperi), pestiin asetonilla sekä dietyylieetterillä. NMR-analyysin (2J, Liite 2 sivu 5) perusteella synteesituotteeseen on pesujen jälkeenkin jäänyt vielä akryylihappoa. Synteesituote uudelleenkiteytettiin höyrydiffuusion avulla; liuottamalla se etanoliin sekä diffuntoimalla liuokseen

dietyylieetteriä. Kiteiden muodostuminen näkyi jo seuraavana päivänä, mutta yhdeksän päivän kuluttua kiteitä oli käsiteltävä määrä. Kiteet olivat huonolaatuisia, joten kiderakennetta ei saatu mitattua.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 2.728 (t, 2 H, NCH_2CH_2COO), 3.249 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCH_2$), 3.457 (t, 6 H, $N(CH_2)_3(CH_2)_3NCH_2$), 3.579 (t, 2 H, NCH_2CH_2COO).

10.9. Yhdiste 4



1,001 g (2,41 mmol) **R2**:a liuotettiin 40 ml asetonitriiliä 100 ml kolvissa tuottaen kirkkaan keltaisen liuoksen. 0,297 g (2,65 mmol) DABCO:a lisättiin liuokseen, ja seosta refluksoitiin 21 tuntia manttelilla. Refluksoinnin aikana liuos muuttui ensin rusehtavaksi, sitten kelmeän oranssiksi ja lopulta syvän oranssiksi. Kolvin pohjalla sekä reunamilla oli tummempaa saostumaa. Osa saostumasta vaikutti geelimäiseltä, joten tuote on todennäköisesti erittäin hygroskooppinen.

Liuos dekantoitiin kaksikaulakolviin. Saostuma liuotettiin metanoliin ja kaadettiin kolviin muun liuoksen joukkoon. Syntyi valkoista saostumaa, joka liukeni hetken kuluttua uudelleen. Tulkittiin liuottimen olevan liian kosteaa, joten lisättiin uutta kuivempaa ACN:ä sekä jätettiin seos korkilla suljettuun kolviin yöksi. Saostuma oli liuennut uudelleen lähes kokonaan. Liuotinta poistettiin vakuumitislaamalla mahdollisimman pieneen tilavuuteen. Loput liuottimesta haihdutettiin typpivirtauksen avulla. Havaittiin THF:n muodostavan liuoksesta enemmän saostumaa kuin MeOH sekä sen olevan stabiilimpi. Konsentroituun liuokseen lisättiin noin 50 ml THF, ja liuos siirrettiin 100 ml kaksikaulakolviin. Valkeaa saostumaa syntyi liuokseen vain vähän. Pohjalle kertyi amorfisen näköistä vaaleanruskeaa kiinteää ainesta.

Viikonlopun jälkeen liuokseen lisättiin 20 ml THF:a, jolla saatiin valkea saostuma. Tunnin kuluttua saostuma suodatettiin kaksipuolisella sintterillä välttäen ilmakosketusta. Oranssinruskea saostuma pestiin ACN:llä sekä pari kertaa THF:llä. Osa saostumasta vaikutti liukenevan ACN:iin. saostuma (fraktio 1) siirrettiin THF:n mukana 22 ml purkkiin, josta THF haihdutettiin typpivirran avulla. Suodokseen lisättiin THF, joka sai aikaan uuden saostuman (fraktio 2). Vakuumikuivauksen jälkeen otetut NMR-spektrit (fraktio 1; 2K, liite 2 sivu 6; fraktio 2; 2L, liite 2 sivu 6) paljastivat tuotteiden olevan molemmissa tapauksissa hyvin epäpuhtaita. Alla on esitetty toisen fraktion tärkeimmät NMR-signaalit.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.474 (t, 3 H, CH_2CH_3), 3.258 (m, 7 H, NCH_6CH_6N), 3.525 (m, 7 H, NCH_6CH_6N), 4.515 (k, 6 H, CH_2CH_3), 5.550 (t, 2 H, C_6CH_2N), 6.049 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.608 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.177 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2L, liite 2 sivu 6).

10.10. Yhdiste 4.1

Tehtiin samoin kuin tuotteen **4** synteesi (1,001 g **R2**; 0,299 g DABCO), mutta DABCO:n lisäys suoritettiin vaiheittain. Refluksointilaitteistoon liitettiin typpihuuhtelu eli synteesi suoritettiin typpiatmosfäärissä kosteuden vähentämiseksi. 10 min kuluttua aloituksesta liuos muuttui tummemmaksi, mutta 20 min kuluttua vaaleni takaisin alkuperäiseen väriinsä. Liuosta refluksoitiin manttelilla 17 h, jonka päätteeksi kolvin seinämillä havaittiin valkoista saostumaa ja pohjalla oranssia viskoosia nestettä. Koeputkitestein todettiin, ettei pelkkä putken sulkeminen korkilla estä THF:lla muodostunutta saostumaa liukenemasta uudelleen. Liuos siirrettiin 100 ml kolmikaulakolviin ja suodatettiin pieni saostuma kaksipuolisella sintterillä. 20 ml THF:a saosti liuoksesta uuden valkoisen saostuman, joka tarttui pohjalle sekä värjäytyi tummemmaksi lähes välittömästi. Uusi 10 ml THF-lisäys tuotti lisää saostumaa, joka tuli sintteristä läpi. Saostuman pesun yhteydessä sintteri tukkiutui, eikä siihen kertynyttä vähäistä saostumaa saatu talteen.

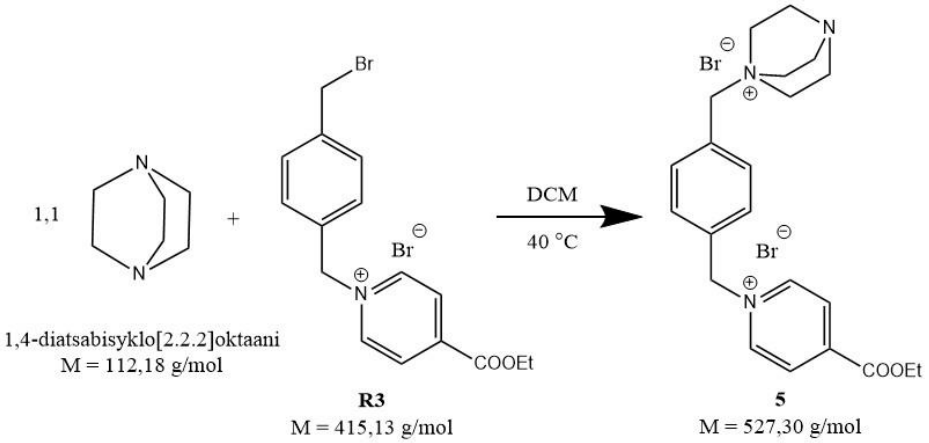
10.11. Yhdiste 4.2

Seuraavassa synteesivariaatiossa synteesiliuottimeksi valittiin dikloorimetaani (DCM). Ilma ja kosteus kuplitettiin pois systeemistä typpikaasulla, jonka virtausta jatkettiin koko synteesin ajan. Lähtöaine **R2** (1,002 g) liukeni 100 ml kuumaa DCM:a. DABCO (0,296 g) liuotettiin pariin millilitraan DCM:a sekä lisättiin synteesiliuokseen tuottaen oranssin liuoksen. Liuos vaaleni, ja saostuma muodostui muutaman minuutin kuluttua aloituksesta. 18 h refluksoinnin (mantteli) jälkeen kolvin pinta oli muuttunut sameaksi saostumasta sekä oranssi liuos

vihertävän keltaiseksi. Pohjalla pyöri erillinen nestekerros. DCM-seos dekantoitiin 250 ml kaksikaulakolviin. Pohjalle jäänyt raskaampi viskoosi vihreä neste pestiin DCM:llä kahdesti ja siitä otettiin NMR-näyte. NMR:n (2M, liite 2 sivu 7) perusteella se on vähintäänkin epäpuhdas tai seos. Neste liuotettiin metanoliin sekä vakumoitiin yön yli. Saatiin pieni keltainen saostuma, jonka keskellä oli vihreä lammikko hieman kiteytynyttä geelimäistä nestettä. Kiteet eivät olleet mittauskelpoisia.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.360 (m, 5 H, CH_2CH_3), 3.037 (t, 6 H, NCH_6CH_6N), 3.353 (k, 8 H, NCH_6CH_6N), 4.441 (m, 3 H, CH_2CH_3), 6.107 (s, 3 H, C_6CH_2N), 7.603 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.535 (t, 3 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.523 (t, 3 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2M, liite 2 sivu 7).

10.12. Yhdiste 5

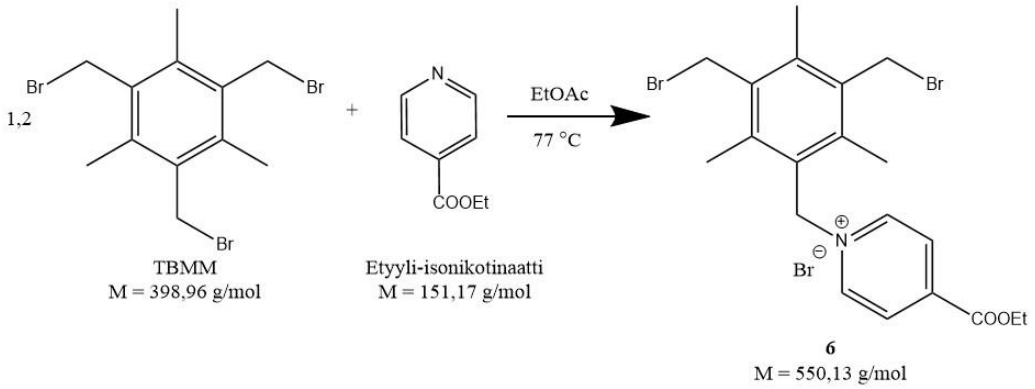


Synteesi suoritettiin samoin kuin tuotteen **4.2**. Lähtöaineena punnittiin 1,001 g (2,41 mmol) **R3**:a, joka liuotettiin 35 ml:aan dikloorimetaania. Liuos muuttui keltaiseksi. Liuoksesta sekä kolvista kuplitettiin ilma sekä kosteus pois typpikaasun avulla. 0,301 g (2,68 mmol) DABCO:a liuotettiin 10 ml:aan DCM:a. DABCO-lisäys muutti liuoksen oranssiksi, mutta väri vaaleni nopeasti. Minuutin kuluttua refluksoinnin (70 ℃ öljyhaude) aloituksesta kolvissa havaittiin saostuma ja 20 minuutin kuluttua ruskeita nestepalleroita. Koko liuos oli muuttunut rusehtavaksi. Refluksointi lopetettiin 21 h kuluttua.

Laitteisto oli päässyt vuotamaan tai refluksointi ollut liian raju, sillä liuosta oli jäljellä enää noin 10 ml. Saostumaa ei ollut enää näkyvissä, mutta kolvin pohjalla oli kerros ruskeaa nestettä. Nesteet erotettiin toisistaan dekantoimalla. Ruskea, viskoosi neste pestiin DCM:lla, siirrettiin purkkiin sekä vakumoitiin yön yli. Tuote kuivui kovaksi ja kiinteäksi laataksi purkin pohjalle. NMR-tutkimus (2N, liite 2 sivu 7) osoitti tuotteen olevan epäpuhdasta, mutta mahdollisesti oikeaa tuotetta. Kuivattua tuotetta saatiin 0,832 g eli saantoprosentti oli 65,4 %.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.347 (t, 3 H, CH_2CH_3), 3.339 (m, 6 H, NCH_6CH_6N), 3.402 (m, 6 H, NCH_6CH_6N), 4.450 (k, 2 H, CH_2CH_3), 5.745 (t, 1 H, C_6CH_2N), 6.128 (s, 2 H, C_6CH_2N), 7.625 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 7.726 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 8.537 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.511 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2N, liite 2 sivu 7).

10.13. Yhdiste 6



Punnittiin 1,000 g (2,51 mmol) TBMM:ä (1,3,5-tri(bromometyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeni) 100 ml kolviin, jossa se liuotettiin 50 ml etyyliasetaattia. 0,300 ml (2,09 mmol) etyyli-isonikotinaattia liuotettiin 10 ml EtOAc ja liuos lisättiin kolviin samalla sekoittaen. Seosta refluksoitiin öljyhauteessa 77 ℃ lämpötilassa noin 19 h. Kahden minuutin kuluttua refluksoinnin aloituksesta kolviin alkoi muodostua valkoista saostumaa. Tuote suodatettiin lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperi), pestiin EtOAc sekä dietyylieetterillä ja pidettiin vakuumin alla yön yli. NMR-mittaus (2O, liite 2 sivu 8) osoitti tuotteen olevan toivottu. Yhdistettä saatiin 0,998 g, jolloin saantoprosentiksi todettiin 90,6 %.

Ligandin rakenne (**L6**) saatiin kuumasta asetonitriilistä uudelleenkiteyttämällä. Saadut kiteet olivat kuitumaisia ja taipuisia. Vastaavasti yhdiste kiteytyi kuumasta dimetyyliformamidista neulamaisina ei-taipuisina kiteinä. Näillä yksikiteillä on samat kideparametrit, eikä liuotinta havaittu, joten yksikiderakenteen perusteella mekaanisten ominaisuuksien määrittäminen ei ollut mahdollista.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.458 (t, 3 H, CH_2CH_3), 2.377 (s, 6 H, C_6CH_3), 2.584 (s, 3 H, C_6CH_3), 4.554 (k, 2 H, CH_2CH_3), 4.872 (s, 4 H, C_6CH_2Br), 6.147 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.546 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 8.879 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2O, liite 2 sivu 8).

10.14. Yhdiste 6.1

1,001 g (2,51 mmol) TBMM:ä liuotettiin 100 ml dekantterilasissa 50 ml:aan EtOAc. Magneettisekoittajalla sekoittaen lisättiin tipoittain 0,300 ml (2,09 mmol) etyyli-isonikotinaattia. Dekantterilasin päälle asetettiin kellolasi, joka tiivistettiin parafilmillä. Viiden minuutin kuluttua lisäyksestä liuokseen muodostui valkoista saostumaa. Liuoksen annettiin sekoittua huoneenlämmössä n. kaksi vuorokautta.

Saatu tuote suodatettiin lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperi) ja pestiin etyyliasetaatilla sekä dietyylieetterillä. Vakuumikuivattua yhdistettä saatiin 0,866 g, joka vastaa 78,6 % saantoa. NMR-mittauksen (2P, liite 2 sivu 8) perusteella tuote on samaa kuin refluksoinnin avulla, mutta ei yhtä puhdasta.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.353 (t, 3 H, CH_2CH_3), 2.328 (s, 6 H, C_6CH_3), 2.399 (s, 1 H, C_6CH_3), 4.436 (k, 2 H, CH_2CH_3), 4.797 (s, 4 H, C_6CH_2Br), 6.126 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.472 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 8.924 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2P, liite 2 sivu 8).

10.15. Yhdiste 6.2

Tehtiin suurempi erä yhdisteelle **6** esitetyn synteesin mukaisesti. 5,006 g (12,5 mmol) TBMM:ä liuotettiin 270 ml etyyliasetaattia sekä siirrettiin 1000 ml kolviin. 1,56 ml (10,4 mmol) etyyli-isonikotinaattia sekoitettiin 30 ml EtOAc ja liuokset yhdistettiin. Seosta refluksoitiin 21 h. Saatu saostuma oli paperimainen sekä lähes puhtaanvalkoinen. Tuotetta saatiin 5,195 g 90,7 % saantoprosentilla.

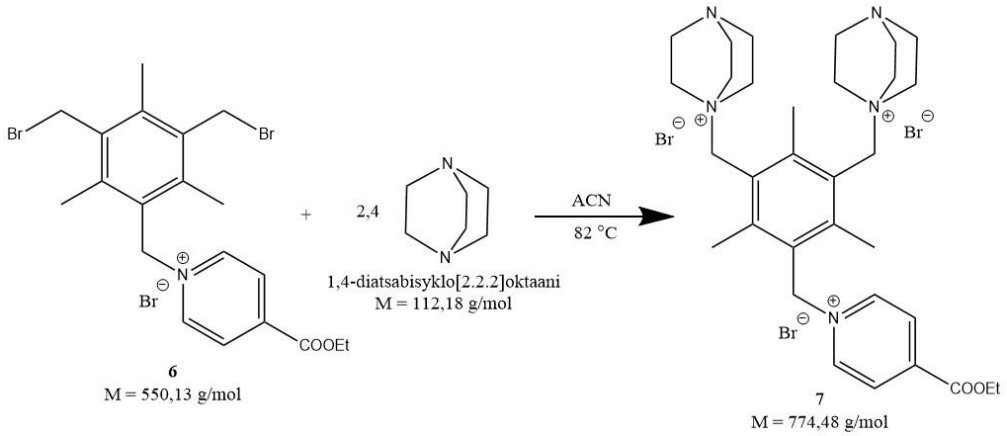
^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.487 (t, 3 H, CH_2CH_3), 2.407 (s, 6 H, C_6CH_3), 2.619 (s, 3 H, C_6CH_3), 4.273 (k, 2 H, CH_2CH_3), 4.908 (s, 4 H, C_6CH_2Br), 6.178 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.575 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 8.908 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2Q, Liite 2 sivu 9).

10.16. Yhdiste 6.3

De-esteröinti tehtiin kiderakenteen selvittämiseksi, koska tuotteen **6** kiteytyskokeet eivät vaikuttaneet tuottavan yksikiteitä. Lopulta kuitenkin yhdiste **6** saatiin uudelleenkiteytettyä (kts. kohta Yhdiste **6**). Punnittiin 1,001 g (18,2 mmol) ligandia **6** 100 ml kaksikaulakolviin ja liuotettiin lämmittäen 90 ml n. 20 % HBr-vesiliuosta. Reaktioliuosta refluksoitiin (120 °C öljyhaude) 16 h. Saostuma suodatettiin lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperi) ja pestiin etanolilla sekä kuivattiin dietyylieetterillä. Keltainen saostuma kuivattiin kellolasilla. De-esteröityä tuotetta saatiin 0,131 g eli 16,3 % saannolla.

Tuote liukeni osittain DMF:iin, jolla tehtiin DMF/asetoni-diffuusiokiteytys sekä haihdutuskiteytys 4 ml lasiastiassa. Molemmat tuottivat saostuman kahden viikon kuluessa. DMF/asetoni-kiteytys uusittiin lisäämällä rei'itetty korkki kiteytysputkeen diffuusion hidastamiseksi, mutta kiteitä ei syntynyt erikoistyön puitteissa.

10.17. Yhdiste 7



Liuotettiin 0,501 g (0,909 mmol) ligandia **6** 100 ml kaksikaulakolvissa 75 ml ACN:ä samalla lämmittäen. 0,337 g (3,01 mmol) DABCO:a liuotettiin 10 ml ACN:ä sekä lisättiin kolviin. Kellertävä liuos muuttui välittömästi lisäyksen jälkeen tummanruskeaksi ja valkoista saostumaa alkoi muodostua. Seosta refluksoitiin (89 ℃ öljyhaude) 18 h. Saostuma suodatettiin lasisuppilossa (Whatman 41 -suodatinpaperi) sekä pestiin kaksi kertaa asetonitriilillä ja dietyylieetterillä. Kuivattiin vakuumissa yön yli.

NMR-spektrissä (2R, liite 2 sivu 9) näkyi huomattavasti enemmän DABCO:a kuin olisi reaktioyhtälön mukaan pitänyt olla. Tuote uudelleenkiteytettiin höyrydiffuusiolla metanolista diffuntoimalla asetonia liuokseen. Saadut kiteet olivat neulamaisia, värittömiä ja kirkkaita. XRD-mittauksella selvisi, että tuote oli trisubstituoitunut DABCO:n suhteen. DABCO saattaa reagoida vahvana emäksenä liian voimakkaasti ja näin ollen voi syrjäyttää etyyli-isonikotinaatin alkuperäisestä rakenteesta.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.502 (t, 3 H, CH_2CH_3), 2.524 (s, 6 H, C_6CH_3), 3.227 (m, 79 H, NCH_6CH_6N), 3.699 (m, 70 H, NCH_6CH_6N), 4.591 (k, 2 H, CH_2CH_3), 4.967 (s, 27 H, C_6CH_2N), 6.242 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.618 (t, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 8.962 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) 9.042 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2R, liite 2 sivu 9).

10.18. Yhdiste 7.1

Synteesi uusittiin huoneenlämmössä kaksifaasisynteesinä johtuen lähtöaineen liukoisuudesta. 0,151 g DABCOa liuotettiin 20 ml asetonitriiliä. Tähän lisättiin 0,244 g tuotetta **6**, joka muutti värittömän liuoksen keltaiseksi. Synteesiä seurattiin ottamalla 10 µl liuosnäytteitä NMR-mittauksia varten. Ensimmäinen näyte otettiin heti **6**:n lisäämisen jälkeen, toinen puolen tunnin kuluttua, kolmas tunnin päästä ja näytteet 4 – 7 tunnin välein. Seoksen annettiin sekoittua yhteensä 23 tuntia, jolloin otettiin kahdeksas näyte.

Seuraavana päivänä kellertävä seos oli muuttunut rusehtavaksi. Saostuma imusuodatettiin sintterillä ja pestiin asetonitriilillä sekä dietyylieetterillä. Et_2O aiheutti valkoisen saostuman suodokseen. Saatu saostuma oli hennon keltaista sekä homogeenista ja liukeni veteen erittäin hyvin. NMR-mittauksen perusteella tuote saattaa olla samaa kuin aiemmin, mutta puhtaammassa muodossa. DABCO-ylimäärä ei ollut läheskään yhtä suuri, mutta signaaleissa oli päällekkäisyyksiä ja niitä oli enemmän kuin oli odotettavissa. Samoin monilla singleteillä oli vieressään toinen heikompi signaalipiikki viitaten tuotteen olevan seos.

Synteesiseurannan NMR-spektrit olivat hyvin samanlaiset. Suurin DABCO-signaalin siirtymä oli 0,272 ppm ensimmäisen ja toisen näytteen välillä (2T ja 2U, Liite 2 sivut 10-11). Muiden spektrien välillä vaihtelu oli erittäin pientä. Ensimmäisessä sekä toisessa spektrissä DABCO:n signaali oli leveä, eikä selvä singletti, kuten myöhempien näytteiden yhteydessä. Etukäteen odotettiin päinvastaista. Voi olla mahdollista, että toivottu reaktio tapahtuu jo ensimmäisen puolen tunnin kuluessa, jonka jälkeen DABCO reagoi edelleen syrjäyttäen etyyli-isonikotinaatin rakenteesta.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.502 (t, 3 H, CH_2CH_3), 2.539 (s, 7 H, C_6CH_3), 3.789 (d, 3 H, C_6CH_3), 3.513 (m, 15 H, NCH_6CH_6N), 3.632 (m, 6 H, NCH_6CH_6N), 3.720 (m, 9 H, NCH_6CH_6N), 4.602 (k, 2 H, CH_2CH_3), 5.020 (d, 7 H, C_6CH_2N), 6.294 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.633 (t, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 8,927 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.030 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2S, liite 2 sivu 10).

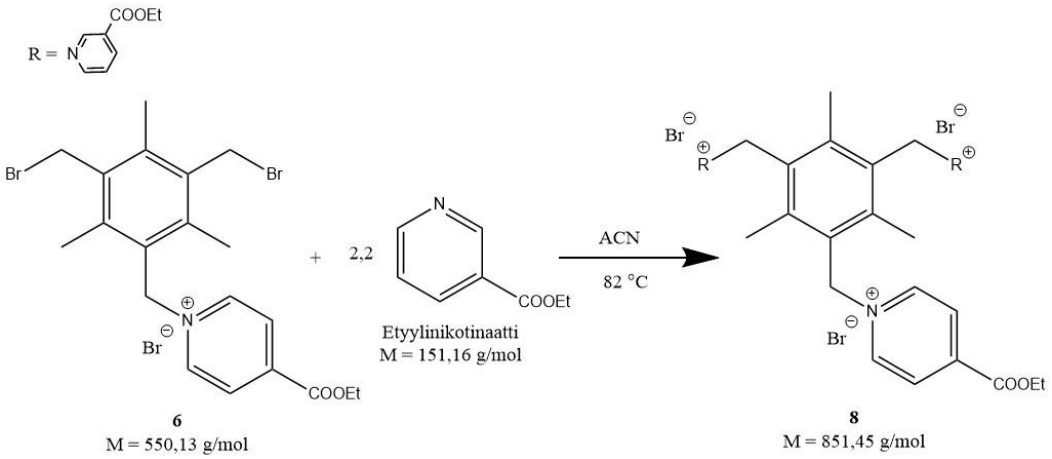
10.19. Yhdiste 7.2

Huomattiin, että synteeseissä **7** - **7.1** ja **8** - **8.1** oli käytetty lähtöaineiden ainemäärissä suhdetta 1:3,3 aiotun 1:2,4 sijasta. Synteesi päätettiin suorittaa vielä alkuperäisellä suhteella punniten 0,501 g ligandia **6** sekä 0,245 g DABCO:a. Synteesi suoritettiin samoin kuin tuotteen **7**: ligandi **6** liuotettiin noin 90 ml ACN:ä 250 ml kolvissa, johon lisättiin DABCO liuotettuna

noin 10 ml asetonitriiliä. Liuosta refluksoitiin (80 ℃ öljyhaude) 22 h. Bühner-suppilossa imusuodatettu saostuma oli hienojakoinen ja harmahtava. Suodos oli edelleen kellertävä. Vakuumissa kuivuttuaan tuote muuttui kellertäväksi. NMR-mittauksen (2V, liite 2 sivu 11) perusteella saatu tuote on samanlainen seos kuin **7**. Jopa DABCO:a on vastaavasti suuri ylimäärä integraalien perusteella. Tosin kolmasosan vähemmän kuin verrattaessa tuotteeseen **7**.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.477 (t, 3 H, CH_2CH_3), 2.526 (d, 5 H, C_6CH_3), 2.750 (m, 24 H, C_6CH_3), 3.513 (m, 54 H, NCH_6CH_6N), 3.486 (m, 10 H, NCH_6CH_6N), 3.654 (m, 46 H, NCH_6CH_6N), 4.579 (k, 1 H, CH_2CH_3), 4.978 (m, 34 H, C_6CH_2N), 6.240 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.612 (t, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 8,929 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.028 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2V, liite 2 sivu 11).

10.20. Yhdiste 8



Tehtiin samoin kuin tuotteen **7** synteesi. 0,503 g ligandia **6** liuotettiin 90 ml kuumaa asetonitriiliä. 0,380 ml etyylinikotinaattia liuotettiin 250 ml kaksikaulakolvissa 10 ml asetonitriiliä. Etyylinikotinaattiliuos lämmitettiin, ja tuotteen **6** liuos lisättiin. Synteesiliuos oli tummankeltainen refluksoinnin (101 ℃ öljyhaude) alkaessa. Refluksointi lopetettiin 18 h kuluttua. Liuos oli edelleen kirkas, mutta oranssinruskea. Liuoksen jäähtyessä muodostui valkeaa pumpulimaista saostumaa. Loput tuotteesta saostettiin liuoksesta dietyylieetterin (45 ml) avulla. Saostuma imusuodatettiin sintterillä ja pestiin eetterillä. Sintteriin jäänyt saostuma muuttui tummaksi, paikoitellen mustaksi sekä hyvin tiiviiksi. Suodokseen muodostui heti lisää valkoista saostumaa. Tumma saostuma ei ollut kokonaan liukoinen veteen. Jäljelle jäi valkoinen saostuma. NMR-mittauksen (2W, liite 2 sivu 12) perusteella tuote oli epäpuhdasta.

Synteesiliuos haihdutettiin noin 20 ml tilavuuteen lämpölevyllä. Jäähtyessä muodostunut valkoinen saostuma suodatettiin lasisuppilossa pumpulin läpi, jolloin saatiin kirkas tumman punaruskea liuos. Vesi saosti liuoksesta valkoisen hienojakoisen saostuman. Asetonilla saatiin enemmän raskaampaa pumpulimaista saostumaa. Synteesituotetta uudellenkiteyttettiin höyrydiffuusiolla diffuntoimalla liuokseen asetonia, mutta yksittäiskiteitä ei muodostunut. Itse konsentroituun synteesiliuokseen muodostui suuria pyöreäreunaisia neliömäisiä kiteitä sekä pienempiä kiteitä. Kiteet olivat mittauskelpoisia, ja niistä saatiin rakenne XRD-mittauksella. Myös etyylinikotinaatti syrjäyttää etyyli-isonikotinaatin, eikä asymmetristä rakennetta muodostunut näissä reaktio-olosuhteissa.

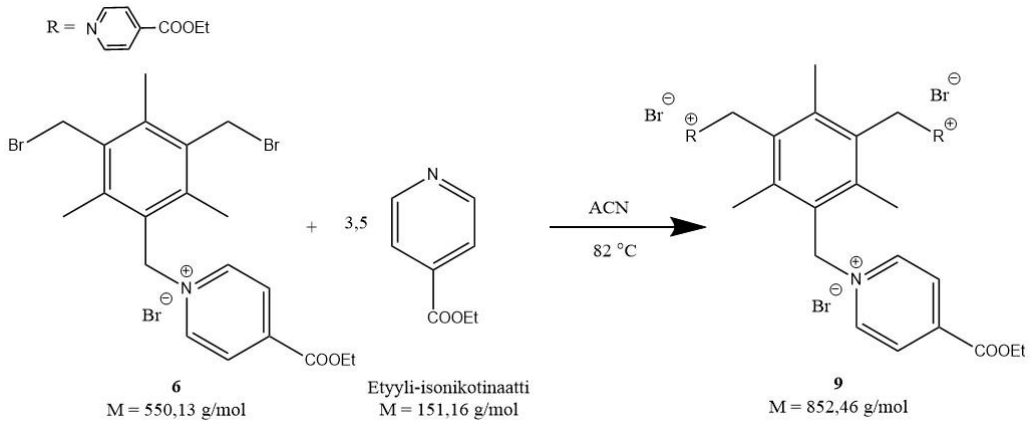
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.401 (t, 3 H, CH_2CH_3), 2.097 (s, 3 H, C_6CH_3), 2.351 (d, 3 H, C_6CH_3), 4.408 (k, 2 H, CH_2CH_3), 6.294 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.283 (t, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 8,510 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 8,752 (d, 1 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.568 (d, 0,25 H, $N(CH)_3(CH)_2C$), 9.889 (m, 0,25 H, $N(CH)_3(CH)_2C$), 10,283 (d, 0,5 H, $N(CH)_3(CH)_2C$) (2W, liite 2 sivu 12).

10.21. Yhdiste 8.1

Tehtiin kaksifaasisynteesinä, kuten tuotteen **7.1** tapauksessa. Myös synteesiseuranta suoritettiin vastaavasti. 0,190 ml etyylinikotinaattia liuotettiin 10 ml ACN 25 ml dekantterilasissa. Lisättiin 0,250 g tuotetta **6**. 20 min kuluttua liuos oli samentunut sekä muuttunut lilahtavaksi. 6 h aloituksesta liuos oli vaaleanpunainen. Synteesiseurannan näytteet otettiin aloitettaessa, 20 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h ja 23 h kuluttua. Hienojakoinen valkea saostuma imusuodatettiin sintterillä ja tehtiin NMR-määritys. NMR:n (2X, liite 2 sivu 12) perusteella saostuma on pääasiassa lähtöainetta. Pinkki liuos sen sijaan oli monen yhdisteen seos. Synteesiseurannan suurimmat eroavaisuudet ovat ensimmäisessä sekä viimeisessä näytteessä. Viimeisessä NMR-spektrissä (2Z, liite 2 sivu 13) on selvästi läsnä useampaa yhdistettä, kun taas ensimmäisessä (2Y, liite 2 sivu 13) on nähtävissä lähes puhdas lähtöaine.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.446 (t, 3 H, CH_2CH_3), 2.417 (s, 4 H, C_6CH_3), 2.536 (s, 2 H, C_6CH_3), 4.516 (k, 3 H, CH_2CH_3), 6.554 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.490 (t, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.387 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2X, liite 2 sivu 12).

10.22. Yhdiste 9

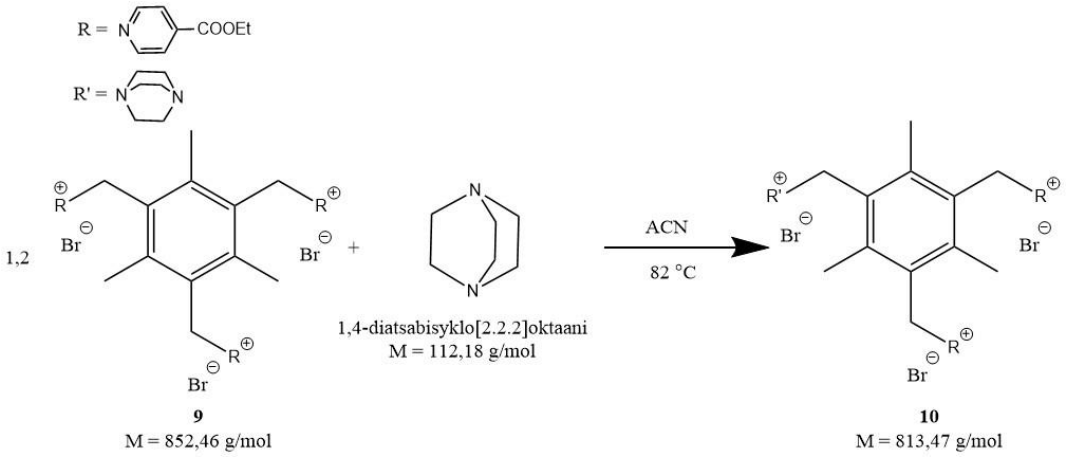


Edellisten synteesien perusteella päätettiin valmistaa etyyli-isonikotinaatin suhteen trisubstituoitunutta TBMM:ää. Osa etyyli-isonikotinaateista korvattaisiin edelleen toisella substituentilla edellisten reaktioiden tapaan.

2,001 g (5,01 mmol) TBMM liuotettiin 120 ml asetonitriiliä 250 ml kaksikaulakolvissa öljyhauteessa lämmittäen. Tähän lisättiin 2,64 ml (17,5 mmol) etyyli-isonikotinaattia, joka muutti värittömän liuoksen keltaiseksi. Liuosta refluksoitiin (96 ℃ öljyhaude) 18 h. Muodostunut saostuma imusuodatettiin Büchner-suppilossa. Kellertävä saostuma kuivattiin vakuumissa yön yli. Kuivaa kirkkaan keltaista tuotetta saatiin 3,754 g 87,8 % saannolla. NMR-mittaus D_2O:ssa (2Å, Liite 2 sivu 14) varmisti tuotteen olevan trisubstituoitu.

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.264 (s, 3 H, CH_2CH_3), 2.418 (s, 9 H, C_6CH_3), 4.608 (k, 6 H, CH_2CH_3), 6.287 (s, 6 H, C_6CH_2N), 8.645 (d, 6 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.024 (d, 6 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2Å, Liite 2 sivu 14).

10.23. Yhdiste 10



0,503 g (0,586 mmol) ligandia **9** liuotettiin 40 ml ACN 100 ml kolvissa. 0,055 g (0,489 mmol) DABCO:a liuotettiin 10 ml asetonitriiliä ja liuokset yhdistettiin. Reaktioseosta refluksoitiin (89 ℃ öljyhaude) 66 h. Valkoinen saostuma imusuodatettiin sintterillä. NMR-tutkimuksen (2Ä, Liite 2 sivu 14) perusteella tuote oli epäpuhdasta. Tuote ei myöskään liuennut kokonaan, paitsi kuumaan DMSO:iin. Havaittiin asetonin muodostavan saostuman DMSO-liuoksesta, joten tehtiin DMSO/Ac- sekä DMSO/THF-kiteytykset. Kiteitä yritettiin saada myös hitaasti haihduttamalla, mutta niitä ei muodostunut. Koska tuote liukeni osittain metanoliin ja veteen, tehtiin suodatetuista liuoksista MeOH/asetoni-, MeOH/THF-, H_2O/asetoni- sekä H_2O/THF-kiteytyskokeet. Kokeiden tulokset on listattu taulukkoon 6. Lisäksi kiteytystä kokeiltiin hitaasti haihduttamalla metanolista, mutta tuote saostui 12 h aikana. Tulosten saamiseksi toinen H_2O/asetoni-kiteytyskoe happamoitiin vetybromidilla ja uutettiin dikloorimetaanilla. Vesifaasi otettiin talteen ja siihen diffuntoitiin dietyylieetteriä. Vajaan kuukauden jälkeen saatiin mittauskelpoisia kiteitä. Kiteet olivat diprotonoituneen DABCO:n hemihydraattia (**L10**).

^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ/ppm = 1.503 (t, 6 H, CH_2CH_3), 2.357 (s, 2 H, C_6CH_3), 2.599 (s, 5 H, C_6CH_3), 3.280 (s, 6 H, NCH_6CH_6N), 3.588 (s, 5 H, NCH_6CH_6N), 4.604 (k, 3 H, CH_2CH_3), 6.280 (s, 3 H, C_6CH_2N), 8.638 (d, 4 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.008 (d, 4 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2Ä, Liite 2 sivu 14).

Taulukko 6: Tuotteella **10** tehdyt kiteytyskokeet ja niiden tulokset.

Kiteytyskoe	Tulos
DMSO/Ac	Saostuma
DMSO/THF	Saostuma
MeOH/Ac	Ei muutosta
MeOH/THF	Saostuma
H2O/Ac	Ei muutosta
H2O/THF	Ei muutosta

10.24. Yhdiste 10.1

Syntetisoitiin suurempi erä yhdistettä **10** jatkotutkimuksia varten. Tehtiin samoin kuin aiempi yhdisteen **10** synteesi lähtöainemäärillä 2,001 g (2,35 mmol) tuotetta **9** sekä 0,218 g (1,95 mmol) DABCO:a. Yhdiste **9** liuotettiin 50 ml ACN 100 ml kolvissa ja DABCO 30 millilitraan ACN 100 ml dekantterilasissa. Liuokset yhdistettiin kolvissa ja seosta refluksoitiin 45 h 100 ℃ öljyhauteessa. Vihertävä saostuma imusuodatettiin Büchner-suppilossa ja kuivattiin vakuumissa yön yli. Vaikka saatu sammaleenvihreä saostuma erosi ulkoisesti huomattavasti aikaisemmasta vaalean beigestä, tuote oli NMR:n (2Ö, Liite 2 sivu 15) mukaan samaa seosta kuin **10**.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = 1.366 (t, 6 H, CH_2CH_3), 2.256 (s, 5 H, C_6CH_3), 2.264 (s, 1 H, C_6CH_3), 3.305 (s, 3 H, NCH_6CH_6N), 3.508 (s, 3 H, NCH_6CH_6N), 4.456 (k, 4 H, CH_2CH_3), 6.202 (s, 2 H, C_6CH_2N), 8.493 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$), 9.256 (d, 2 H, $N(CH)_2(CH)_2C$) (2Ö, Liite 2 sivu 15).

11. Kompleksoinnit

Kompleksointeja tehtiin ligandeille **1**, **2** ja **3** homo- ja heterometallisina käyttäen siirtymä- sekä lantanoidimetalleja. Metallit valittiin niin, että saatiin mahdollisimman kattava katsaus kyseisten ligandien koordinoitumisominaisuuksista. Kompleksoinnit suoritettiin pääasiallisesti metallisuolojen ja ligandien vesiliuoksia yhdistämällä sekä lämmittämällä seokset n. 60 ℃:een. Tämän jälkeen tuotteet pyrittiin kiteyttämään höyrydiffuusiolla eri antiliuottimilla tai hitaasti haihduttamalla huoneenlämmössä. Myös muutama hydroterminen synteesi tehtiin. Kiteytykset sekä niiden tulokset on taulukoitu (taulukot 7-21) osioiden yhteyteen. Kiderakenteet –osiossa esitellyt rakenteet on merkitty taulukoihin seuraavasti: **LX** (X = ligandin numerokoodi) tarkoittaa ligandirakennetta ja **KY** kompleksirakennetta (Y = kompleksin numerokoodi).

11.1. Kompleksoinnit ligandeilla 1 ja 2

Kompleksointeja tehtiin sekä happo- että emäs de-esteröidyillä ligandeilla. Emäs de-esteröity ligandi **2** vaikutti teoriassa paremmalta, koska se oli jo valmiiksi kahtaisioninen. Ligandi osoittautui kuitenkin hankalaksi valmistaa ja se muodosti saostuman metalliliuosten kanssa

erittäin herkästi. Täten protonoitunutta happo de-esteröityä ligandia **1** suosittiin kompleksoinneissa. Kokeilut aloitettiin homometallisista systeemeistä, joita kokeiltiin kolmella eri ligandi-metalli (L:M) suhteella: 1:1, 1:2 ja 2:1.

11.1.1. Ligandi 2

Ligandista sekä metallisuoloista tehtiin 59 mmol/l –vesiliuokset. Siirtymämetalleista käytettiin kuparin, koboltin, nikkelin ja sinkin asetaatti-, nitraatti- ja kloridisuoloja. Lantanoidisuoloista kokeiltiin neodyymiasetaattimonohydraattia, praseodyyminitraattiheksahydraattia, lantaanikloridiheptahydraattia sekä neodyymibromiditrihydraattia. Lisäksi tehtiin pienet testit nikkelibromidilla ja kobolttiperkloraatilla. Diffuusiokiteytyksissä tyypillisesti käytettyjä antiliuottimia olivat asetoni, tetrahydrofuraani, isopropanoli sekä asetonitriili. Sisäastioina käytettiin 2 ml koeputkia, jotka asetettiin 10 ml tai 12 ml lasipurkkeihin. Lasipurkit suljettiin muovikorkein (Kuva 47). Esimerkiksi sinkkinitraatilla tehty 2:1 (L:M) vesi/THF -diffuusiokiteytyskoe suoritettiin pipetoimalla 2 ml koeputkeen 400 µl (23,5 µmol) ligandin 59 mmol/l vesiliuosta ja 200 µl (11,8 µmol) vastaavaa sinkkinitraatin vesiliuosta. 12 ml lasipurkkiin pipetoitiin Pasteur-pipetillinen (noin 3 ml) THF:a. Koeputki asetettiin varovasti pinsetein keskelle lasipurkkia ja purkki suljettiin muovikorkilla.

Kuva 47: Esimerkki diffuusiokiteytyskokeen toteutuksesta.

Käytettäessä näitä 11,8 – 23,5 µmol lähtöainemääriä (Taulukko 7), muodostui välittömästi saostuma riippumatta metallisuolasta. Liuoksia laimennettiin 1:10 eli vastaavasti tehtyjen kiteytyskokeiden lähtöainemäärät olivat 1,18 – 2,35 µmol, jolloin saostumista ei tapahtunut. Näistä kokeista ei muodostunut myöskään kiteitä. Todennäköisesti kiteitä ei muodostunut liian pienten lähtöainemäärien takia. Kuitenkin tätä konsentroituneemmat liuokset saostuivat lähes välittömästi. Vastaavanlainen ilmiö havaittiin haihdutuskiteytysten tapauksessa. Kokeet

haluttiin lämmittää noin 60 ℃ lämpötilaan, mutta saostuma muodostui lähes heti lämmityksen alettua huolimatta 1,18 – 2,35 µmol lähtöainemääristä. Kiteytykset sekä niiden tulokset on listattu taulukkoihin 7 - 10. Mikäli muodostuneen saostuman väriä ei ole erikseen mainittu, kyseessä on likaisen valkoinen saostuma. Amorfisella tarkoitetaan tässä yhteydessä kiteytysprosessin aikana astian pohjalle muodostunutta lasimaista kerrosta.

Taulukko 7: Kiteytyskokeet ligandilla **2**: käytetty metallisuola, kiteytysmenetelmä, lähtöaineiden moolisuhde sekä havainnot (jatkuu taulukoissa 8 - 10).

Metallisuola	Menetelmä (liuotin / antiliuotin)	Moolisuhde (L:M) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (L/M) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (L/M) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Saostuma
$Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Saostuma
$CuCl_2$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Saostuma
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Valkoinen saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
$Zn(OAc)_2 \cdot 2\ H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Valkoinen saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
$ZnCl_2$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Valkoinen saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Valkoinen saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
$Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Valkoinen saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
$NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Valkoinen saostuma

Taulukko 8: Kiteytyskokeet ligandilla **2**: käytetty metallisuola, kiteytysmenetelmä, lähtöaineiden moolisuhde sekä havainnot (jatkuu taulukoissa 9 ja 10).

Metallisuola	Menetelmä (liuotin / antiliuotin)	Moolisuhde (L:M) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (L/M) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (L/M) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Sininen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Sininen saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Sininen saostuma
	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 1,18 : 1,18	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 1,18 : 2,35	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 2,35 : 1,18	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio H_2O/THF	1:1 1,18 : 1,18	0,006	0,2 / 0,2	2 ml	Liuos muuttui ruskeaksi
		1:2 1,18 : 2,35	0,006	0,2 / 0,4	2 ml	Liuos muuttui ruskeaksi
		2:1 2,35 : 1,18	0,006	0,4 / 0,2	2 ml	Liuos muuttui ruskeaksi
	Diffuusio H_2O/IPA	1:1 1,18 : 1,18	0,006	0,2 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 1,18 : 2,35	0,006	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 2,35 : 1,18	0,006	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio H_2O/ACN	1:1 1,18 : 1,18	0,006	0,2 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 1,18 : 2,35	0,006	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 2,35 : 1,18	0,006	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio n. 50 % EtOH/Ac	1:1 1,77 : 1,77	0,006	0,3 / 0,3	2 ml	Ruskea saostuma
		1:2 1,18 : 2,35	0,006	0,2 / 0,4	2 ml	Ruskea saostuma
		2:1 2,35 : 1,18	0,006	0,4 / 0,2	2 ml	Ruskea saostuma
	Haihdutus n. 50 % EtOH	1:1 2,94 : 2,94	0,006	0,5 / 0,5	4 ml	Amorfinen
		1:2 2,94 : 5,89	0,006	0,5 / 1,0	4 ml	Amorfinen
		2:1 5,89 : 2,94	0,006	1,0 / 0,5	4 ml	Amorfinen

Taulukko 9: Kiteytyskokeet ligandilla **2**: käytetty metallisuola, kiteytysmenetelmä, lähtöaineiden moolisuhde sekä havainnot (jatkuu taulukossa 10).

Metallisuola	Menetelmä (liuotin / antiliuotin)	Moolisuhde (L:M) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (L/M) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (L/M) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Co(OAc)_2 \cdot 4\,H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Sininen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Sininen saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Sininen saostuma
	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 1,18 : 1,18	0,006	0,2 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 1,18 : 2,35	0,006	0,2 / 0,4	2 ml	Violetti saostuma
		2:1 2,35 : 1,18	0,006	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Haihdutus	1:1 29,4 : 29,4	0,006	0,5 / 0,5	5 ml	Saostuma
		1:2 29,4 : 58,9	0,006	0,5 / 1,0	5 ml	Saostuma
		2:1 58,9 : 29,4	0,006	1,0 / 0,5	5 ml	Saostuma
$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Sininen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Sininen saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Sininen saostuma
	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 1,18 : 1,18	0,006	0,2 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 1,18 : 2,35	0,006	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 2,35 : 1,18	0,006	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
$Nd(OAc)_3 \cdot H_2O$	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 17,7 : 17,7	0,059	0,3 / 0,3	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä

Taulukko 10: Kiteytyskokeet ligandilla **2** sekä lantanoideilla: käytetty metallisuola, kiteytysmenetelmä, lähtöaineiden moolisuhde sekä havainnot.

Metallisuola	Menetelmä (liuotin / antiliuotin)	Moolisuhde (L:M) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (L/M) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (L/M) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 17,7 : 17,7	0,059	0,3 / 0,3	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
$LaCl_3 \cdot 7\,H_2O$	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 17,7 : 17,7	0,059	0,3 / 0,3	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
NdBr3	Diffuusio H_2O/THF	n. 1:1 11,8 : 13,3	0,059 / 0,067	0,2 / 0,2	2 ml	Saostuma

11.1.2. Ligandi 1

Ligandin **1** homometallisissa kiteytyskokeissa tehtiin diffuusio-, haihdutus- sekä kerroskiteytyksiä. Näihin käytettiin pääasiassa 59 mmol/l –vesiliuoksia, mutta myös 80 mmol/l, 40 mmol/l ja 20 mmol/l liuoksia (Taulukot 11 ja 12). Vastaavaa saostumista kuin ligandilla **2** ei tapahtunut käytettäessä näitä pitoisuuksia. Kokeet suoritettiin pääasiassa ligandi-metalli -suhteilla 1:1, 1:2 sekä 2:1. Kokeet tehtiin pääasiassa vesifaasissa, sillä ligandi saostui herkästi ulos alkoholiliuoksista. Lisäksi tutkittiin emäksen vaikutusta lisäämällä joihinkin kiteytysseoksiin 0,01 mol/l ammoniakkia, 1,0 mol/l natriumhydroksidia tai trietyyliamiinia suoraan pipetoimalla tai diffuntoimalla (Taulukko 11). Taulukoihin 11 ja 12 on listattu kaikki tehdyt homometalliset kiteytyskokeet metallisuolakohtaisesti. Taulukossa esitetään koekohtainen menetelmä, ligandi-metalli (L:M) -moolisuhde sekä ainemäärä, käytettyjen liuosten konsentraatio, pipetoidut tilavuudet, käytetyn astian tilavuus sekä havainnot eli kokeen tulos. Diffuusiokiteytyksissä sisäastioina käytettiin 2 ml kiteytysputkia sekä 4 ml lasipulloja. Ulkoastioina toimivat 12 ml ja 22 ml muovikorkilliset lasipurkit. Haihdutuskiteytykset lämmitettiin ensin noin 60 ℃ lämpötilaan lämpölevyllä ja jätettiin avonaisena tai rei'itetyllä korkilla haihtumaan huoneenlämmössä. Käytetyt astiat olivat joko 2 ml kiteytysputkia tai lasipurkkeja (Taulukot 11 ja 12). Esimerkiksi ligandin **1** ja $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$:n 1:2 H_2O/THF -diffuusiokiteytykseen käytettiin lähtöaineiden 59 mmol/l vesiliuoksia, joita pipetoitiin 0,2 ml ja 0,4 ml kahden millilitran kiteytysputkeen. Kokeen lähtöainemäärät olivat 11,8 µmol ligandia sekä 23,5 µmol kobolttinitraattia. Kiteytysputki siirrettiin 12 ml

lasipurkkiin, jonka pohjalle oli pipetoitu pari millilitraa THF:a. Lasipurkki suljettiin muovikorkilla. Kiteitä ei muodostunut ennen sisäastian täyttymistä. Yhdestäkään kokeesta ei syntynyt metallikompleksia, mutta sen sijaan useita ligandirakenteita muodostui (kts. osio kiderakenteet ja taulukot 11 ja 12).

Heterometallisissa kiteytyksissä käytettiin 80 mmol/l ja 20 mmol/l -liuoksia, joissa metallisuolat oli liuotettu etanoliin ja ligandi veteen. Kaikki kiteytykset on esitetty taulukossa 13 samoin kuin homometalliset kiteytyskokeet taulukoissa 11 ja 12. Tehtiin neljä 1:2:1 (TM:L:Ln) diffuusiokiteytystä käyttäen dioksaania antiliuottimena. Metallisuoloina käytettiin sinkin ja neodyymin perkloraatti-, nitraatti ja asetaattisuoloja sekä nikkeli- ja lantaanikloridia. Kokeet suoritettiin lisäämällä 2,0 ml (40 µmol) molempien metallien 20 mmol/l etanoliliuoksia ja 1,0 ml (80 µmol) ligandin **1** 80 mmol/l vesiliuosta 12 ml lasipurkkiin. Seokset lämmitettiin noin 60 ℃ lämpötilaan lämpölevyllä. Kaikki kokeet siirrettiin isoon suljettavaan lasipurkkiin, jonka pohjalle lisättiin noin 10 ml dioksaania. Kokeet merkittiin lisäämällä niihin erikokoiset magneettisauvat. Lisäksi tehtiin yksi haihdutuskiteytys samaan tapaan kuin diffuusiokiteytykset, mutta jättäen koe haihtumaan hitaasti huoneenlämmössä. Pyrittiin myös tekemään diffuusiokiteytys käyttäen sinkki- ja lantaanikloridia, mutta seos saostui lämmityksen aikana. Kokeesta kuitenkin uudelleenkiteytyi mitattavia kiteitä. Ligandin **1** osalta kiteytyskokeet eivät tuottaneet heterometallisia koordinaatiopolymeereja. Sen sijaan kiteytyksissä muodostui useita homometallisia polymeerirakenteita sekä metallivapaita ligandirakenteita (katso osio kiderakenteet ja taulukot 11 - 13).

Taulukko 11: Ligandilla **1** tehdyt homometalliset kiteytyskokeet: käytetyt metallisuolat, kiteytysmenetelmä (diffuusio: liuotin/antiliuotin, kerroskiteytys: alempi/ylempi faasi), lähtöaineiden moolisuhde ja havainnot (jatkuu taulukossa 12). * = rei'itetty korkki.

Metallisuola	Menetelmä	Moolisuhde (L:M) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (L/M) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (L/M) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	Haihdutus	2:1 500 : 250	0,167 / 0,050	3,0 / 5,0	16 ml*	Kiteitä, **L1.1**
$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Haihdutus	1:1 105,9 : 105,9	0,059	1,8 / 1,8	6 ml	Amorfinen
	40 µl 1 mol/l NaOH, haihdutus	1:1 105,9 : 105,9	0,059	1,8 / 1,8	6 ml	Amorfinen
	Diffuusio H_2O/0,01 mol/l NH_3 (aq)	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	4 ml*	Saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	4 ml*	Saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	4 ml*	Saostuma
	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
$Co(OAc)_2 \cdot 4\,H_2O$	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio H_2O + 40 µl 1 mol/l NaOH/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml	Sininen saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml	Sininen saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml	Sininen saostuma
	Kerroskiteytys H_2O/IPA	1:1 88,5 : 88,5	0,059	1,5 / 1,5	Pasteur-pipetti	Ei kiinteää faasia
		1:2 88,5 : 177,0	0,059	1,5 / 3,0	Pasteur-pipetti	Ei kiinteää faasia
		2:1 177,0 : 88,5	0,059	3,0 / 1,5	Pasteur-pipetti	Ei kiinteää faasia
$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio H2O/trietyyliamiini	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	2 ml*	Saostuma
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	2 ml*	Saostuma
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	2 ml*	Saostuma

Taulukko 12: Ligandilla **1** tehdyt homometalliset kiteytyskokeet: käytetyt metallisuolat, kiteytysmenetelmä (diffuusio: liuotin/antiliuotin, kerroskiteytys: alempi/ylempi faasi), lähtöaineiden moolisuhde ja havainnot. * = rei'itetty korkki.

Metallisuola	Menetelmä	Moolisuhde (L:M) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (L/M) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (L/M) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	4 ml	Kiteitä, **L1.1**
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	4 ml	Kiteitä, **L1.1**
	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio H_2O/ACN	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
Co(ClO4)2	Diffuusio H_2O/Ac	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	4 ml	Hentoja, kalvomaisia kiteitä, ei mitattavia
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio H_2O/THF	1:1 11,8 : 11,8	0,059	0,2 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 11,8 : 23,5	0,059	0,2 / 0,4	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 23,5 : 11,8	0,059	0,4 / 0,2	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$	Haihdutus	2:1 80 : 40	0,080 / 0,040	1,0 / 1,0	4 ml	Haihtui kuiviin
$LaCl_3 \cdot 7\ H_2O$	Haihdutus, H_2O : EtOH	2:1 80 : 40	0,080 / 0,020	1,0 / 2,0	9 ml*	Ei mitattavia kiteitä
$Zn(OAc)_2 \cdot 2\ H_2O$	Haihdutus, H_2O : EtOH	2:1 80 : 40	0,080 / 0,020	1,0 / 2,0	9 ml*	Ei mitattavia kiteitä

Taulukko 13: Ligandin **1** heterometalliset kiteytyskokeet: käytetyt lähtöaineet, liuottimet, moolisuhteet, menetelmä sekä havainnot. * = rei'itetty korkki.

Lähtöaineet	Liuotin	Menetelmä	Moolisuhde (TM:L:Ln) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (TM/L/Ln) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (TM/L/Ln) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Zn(ClO_4)_2$: **1** : $Nd(NO_3)_3$	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:2:1 40 : 80 : 40	20 / 80 / 20	2,0 / 1,0 / 2,0	6 ml*	Kiteitä, **L1.3, L1.4**
$Zn(ClO_4)_2$: **1** : $Nd(NO_3)_3$	EtOH : H_2O : EtOH	Diffuusio antiliuottimena dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	20 / 80 / 20	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Ei muutosta
$Zn(OAc)_2$: **1** : $Nd(OAc)_3$	EtOH : H_2O : H_2O	Diffuusio antiliuottimena dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	20 / 80 / 20	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Ei muutosta
$Zn(NO_3)_2$: **1** : $Nd(NO_3)_3$	EtOH : H_2O : EtOH	Diffuusio antiliuottimena dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	20 / 80 / 20	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Kiteitä, **L1.2**
$NiCl_2$: **1** : $LaCl_3$	EtOH : H_2O : EtOH	Diffuusio antiliuottimena dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	20 / 80 / 20	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Saostui välittömästi
$ZnCl_2$: **1** : $LaCl_3$	EtOH : H_2O : EtOH	Uudelleenkiteytyminen saostumasta huoneenlämmössä	1:2:1 40 : 80 : 40	20 / 80 / 20	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Kiteitä, **K1**

11.2. Kompleksoinnit ligandilla 3

Ligandilla **3** tehtiin eniten heterometallisia kiteytyksiä, koska sillä oli jo todistettavasti saatu useita homometallisia rakenteita.[85,86] Joitakin homometallisia kiteytyksiä kuitenkin tehtiin toistoina, jotta varmistuttaisiin ligandin toimivuudesta (taulukot 14 ja 15). Tehtiin diffuusio- ja haihdutuskiteytyksiä 54 mmol/l sekä 120 mmol/l vesiliuoksista. Kiteytykset suoritettiin samoin kuin ligandin **2** homometalliset kiteytyskokeet. Metallisuoloina käytettiin nikkelinitraattia, -kloridia ja -asetaattia sekä kobolttinitraattia ja -asetaattia.

Heterometalliset kiteytykset aloitettiin tekemällä kokeita TM:L:Ln-suhteilla 1:1:1, 1:1:2, 1:2:1, 2:1:1 ja 2:1:2. Käytetyt liuokset olivat pitoisuuksiltaan 20 mmol/l, 40 mmol/l, 50 mmol/l, 80 mmol/l ja 100 mmol/l. Esim. haihdutuskiteytyskokeeseen $ZnCl_2$: **3** : $Nd(NO_3)_3$, 1:2:1 pipetoitiin metallien 40 µmol/l etanoliliuoksia 1 ml ja ligandin 80 µmol/l vesiliuosta 1 ml. Kaikki heterometalliset kiteytykset lämmitettiin noin 60 ℃ lämpötilaan lämpölevyllä. Kokeiden perusteella todettiin, että suosiollisin yhdistelmä oli 1:2:1. Yleisin liuotin oli vesi, mutta kompleksointeja tehtiin myös metanoli- sekä etanoli-vesiyhdistelmissä. Kiteytyskokeita tehtiin metallien Ag, Yb, Zn, Nd ja La nitraatti-, asetaatti-, perkloraatti-, kloridi- ja triflaattisuoloista. Heterometalliset kiteytyskokeet ainemäärineen, pipetoiteineen, astioineen ja tuloksineen on listattu taulukoihin 16 – 19. Ligandilla **3** tehtiin myös muutama hydroterminen synteesi sekä kokeiltiin apuligandin vaikutusta (kts. osiot 4.2.1. ja 4.2.2.).

Taulukko 14: Homometalliset kiteytyskokeet ligandilla **3**: käytetty metallisuola, menetelmä, moolisuhde sekä havainnot (jatkuu taulukossa 15).

Metallisuola	Menetelmä	Moolisuhde (L:M) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (L/M) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (L/M) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Diffuusio H2O/THF	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio H2O/Ac	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
$NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$	Diffuusio H2O/THF	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Saostuma
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio H2O/Ac	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Päässyt haihtumaan, amorfinen
	Haihdutus	X : 0,43 mol Kylläinen liuos ligandin suhteen	X / 0,21	X / 2,0	9 ml	Amorfinen
	Haihdutus	1:1 217 : 217	217	1,0 /1,0	6 ml	Valkoinen saostuma
$Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$	Diffuusio H2O/THF	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Saostuma
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Saostuma
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Saostuma
	Diffuusio H2O/Ac	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Saostuma
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Saostuma
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Saostuma

Taulukko 15: Homometalliset kiteytyskokeet ligandilla **3**: käytetty metallisuola, menetelmä, moolisuhde sekä havainnot.

Metallisuola	Menetelmä	Moolisuhde (L:M) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (L/M) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (L/M) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Co(OAc)_2 \cdot 4\,H_2O$	Diffuusio H2O/THF	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Liuos ruskea
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Liuos ruskea
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Liuos ruskea
	Diffuusio H2O/Ac	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Saostuma
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Saostuma
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Saostuma
$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	Diffuusio H2O/THF	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Saostuma
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Saostuma
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Saostuma
	Diffuusio H2O/Ac	1:1 16,3 : 16,3	0,054	0,3 / 0,3	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 10,9 : 21,7	0,054	0,2 / 0,4	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 21,7 : 10,9	0,054	0,4 / 0,2	2 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio 50 % EtOH/Ac	1:1 60 : 60	0,12	0,5 / 0,5	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 60 : 120	0,12	0,5 / 1,0	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 120 : 60	0,12	1,0 / 0,5	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Diffuusio 50 % EtOH/ACN	1:1 60 : 60	0,12	0,5 / 0,5	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		1:2 60 : 120	0,12	0,5 / 1,0	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
		2:1 120 : 60	0,12	1,0 / 0,5	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	Haihdutus 50 % EtOH	1:1 240 : 240	0,12	2,0 / 2,0	4 ml	Amorfinen
		1:2 120 : 240	0,12	2,0 / 2,0	4 ml	Amorfinen
		2:1 240 : 120	0,12	2,0 / 2,0	4 ml	Amorfinen

Taulukko 16: Heterometalliset kiteytyskokeet ligandilla **3**: käytetty metallisuola, menetelmä, moolisuhde sekä havainnot. * = rei'itetty korkki.

Lähtöaineet	Liuotin	Menetelmä	Moolisuhde (TM:L:Ln) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (TM/L/Ln) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (TM/L/Ln) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$AgNO_3$: **3** : $Yb(NO_3)_3$	H_2O : EtOH : H_2O	Haihdutus	1:1:1 50 : 50 : 50	0,1	0,5 / 0,5 /0,5	2 ml	Amorfinen
			1:1:2 50 : 50 : 100	0,1	0,5 / 0,5 / 1,0	2 ml	Amorfinen
			1:2:1 50 : 100 : 50	0,1	0,5 / 1,0 / 0,5	2 ml	Amorfinen
			2:1:1 100 : 50 : 50	0,1	1,0 / 0,5 /0,5	2 ml	Saostuma
	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:1:1 80 : 80 : 80	0,1	0,8 / 0,8 / 0,8	9 ml	Saostuma
			1:1:2 80 : 80 : 160	0,1	0,8 / 0,8 / 1,6	9 ml	Saostuma
			1:2:1 80 : 160 : 80	0,1	0,8 / 1,6 / 0,8	9 ml	Saostuma
			2:1:1 160 : 80 : 80	0,1	1,6 / 0,8 / 0,8	9 ml	Saostuma
			2:1:2 160 : 80 : 160	0,1	1,6 / 0,8 / 1,6	9 ml	Saostuma
	EtOH : EtOH : H_2O	Haihdutus	1:1:1 50 : 50 : 50	0,1	0,5 / 0,5 /0,5	4 ml*	Saostuma
			1:1:2 50 : 50 : 100	0,1	0,5 / 0,5 / 1,0	4 ml*	Saostuma
			1:2:1 50 : 100 : 50	0,1	0,5 / 1,0 / 0,5	4 ml*	Saostuma
			2:1:1 100 : 50 : 50	0,1	1,0 / 0,5 /0,5	4 ml*	Amorfinen
			2:1:2 100 : 50 : 100	0,1	1,0 / 0,5 / 1,0	4 ml*	Saostuma
$AgNO_3$: **3** : $Nd(NO_3)_3$	H_2O	Haihdutus	1:1:1 50 : 50: 50	0,1	0,5 / 0,5 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
			1:1:2 50 : 50 : 100	0,1	0,5 / 0,5 / 1,0 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
			1:2:1 50 : 100 : 50	0,1	0,5 / 1,0 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
	EtOH : H_2O : EtOH	Diffuusio H_2O/Dioksaani	2:1:1 100 : 50 : 50	0,1	1,0 / 0,5 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
			2:1:2 100 : 50 : 100	0,1	1,0 / 0,5 / 1,0 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
			1:2:1 40 : 80 : 40	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Kiteitä, **K4**

Taulukko 17: Heterometalliset kiteytyskokeet ligandilla **3**: käytetty metallisuola, menetelmä, moolisuhde sekä havainnot. * = rei'itetty korkki.

Lähtöaineet	Liuotin	Menetelmä	Moolisuhde (TM:L:Ln) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (TM/L/Ln) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (TM/L/Ln) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$AgNO_3$: **3** : Nd(OTf)	H_2O	Haihdutus	1:1:1 50 : 50: 50	0,1	0,5 / 0,5 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
			1:1:2 50 : 50 : 100	0,1	0,5 / 0,5 / 1,0 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
			1:2:1 50 : 100 : 50	0,1	0,5 / 1,0 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
			2:1:1 100 : 50 : 50	0,1	1,0 / 0,5 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
			2:1:2 100 : 50 : 100	0,1	1,0 / 0,5 / 1,0 + 4,0 H_2O	12 ml	Punaruskea saostuma
	MeOH : MeOH : H_2O	Haihdutus	1:1:1 30 : 30 : 30	0,1	0,3 / 0,3 / 0,3	2 ml*	Saostuma
			1:1:2 30 : 30 : 60	0,1	0,3 / 0,3 / 0,6	2 ml*	Saostuma
			1:2:1 30 : 60 : 30	0,1	0,3 / 0,6 / 0,3	2 ml*	Saostuma
			2:1:1 60 : 30: 30	0,1	0,6 / 0,3 / 0,3	2 ml*	Saostuma
			2:1:2 60 : 30 : 60	0,1	0,6 / 0,3 / 0,6	2 ml*	Saostuma
$Zn(NO_3)_2$: **3** : $Yb(NO_3)_3$	H_2O	Haihdutus	1:1:1 50 : 50 : 50	0,1	0,5 / 0,5 /0,5	9 ml	Amorfinen
			1:1:2 50 : 50 : 100	0,1	0,5 / 0,5 / 1,0	9 ml	Amorfinen
			1:2:1 50 : 100 : 50	0,1	0,5 / 1,0 / 0,5	9 ml	Amorfinen
			2:1:1 100 : 50 : 50	0,1	1,0 / 0,5 /0,5	9 ml	Amorfinen
	MeOH : MeOH : H_2O	Haihdutus	1:1:1 50 : 50 : 50	0,1	0,5 / 0,5 /0,5	2 ml*	Saostuma
			1:1:1,5 50 : 50 : 75	0,1	0,5 / 0,5 / 0,75	2 ml*	Saostuma
			1:1,5:1 50 : 75 : 50	0,1	0,5 / 0,75 / 0,5	2 ml*	Saostuma
			1,5:1:1 75 : 50 : 50	0,1	0,75 / 0,5 /0,5	2 ml*	Saostuma
			2:1:2 50 : 25 : 50	0,1	0,5 / 0,25 / 0,5	2 ml*	Saostuma
	H_2O	Diffuusio H_2O/Et_2O	1:1:1 25 : 25 :25	0,1	0,25 / 0,25 / 0,25	2 ml*	Astia täyttyi, ei kiteitä
			1:2:1 25 : 50 : 25	0,1	0,25 / 0,5 / 0,25	2 ml*	Astia täyttyi, ei kiteitä
			2:1:2 50 : 25 :50	0,1	0,5 / 0,25 / 0,5	2 ml*	Astia täyttyi, ei kiteitä
	H_2O	Diffuusio H_2O/THF	1:2:1 30 : 60 : 30	0,1	0,3 / 0,6 / 0,3	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
			2:1:2 30 : 15 : 60	0,1	0,3 / 0,15 /0,3	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	H_2O	Diffuusio H_2O/Ac	1:2:1 30 : 60 : 30	0,1	0,3 / 0,6 / 0,3	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
			2:1:2 30 : 15 : 60	0,1	0,3 / 0,15 /0,3	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä

Taulukko 18: Heterometalliset kiteytyskokeet ligandilla **3**: käytetty metallisuola, menetelmä, moolisuhde sekä havainnot. * = rei'itetty korkki.

Lähtöaineet	Liuotin	Menetelmä	Moolisuhde (TM:L:Ln) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (TM/L/Ln) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (TM/L/Ln) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Zn(NO_3)_2$: **3** : $Nd(NO_3)_3$	H_2O	Haihdutus	1:1:1 50 : 50: 50	0,1	0,5 / 0,5 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Amorfinen
			1:1:2 50 : 50 : 100	0,1	0,5 / 0,5 / 1,0 + 4,0 H_2O	12 ml	Amorfinen
			1:2:1 50 : 100 : 50	0,1	0,5 / 1,0 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Amorfinen
			2:1:1 100 : 50 : 50	0,1	1,0 / 0,5 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Amorfinen
			2:1:2 100 : 50 : 100	0,1	1,0 / 0,5 / 1,0 + 4,0 H_2O	12 ml	Amorfinen
	H_2O	Diffuusio H_2O/Dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	0,05 / 0,08 / 0,05	0,4 + 0,1 H_2O / 1,0 / 0,4 + 0,1 H_2O	4 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	EtOH : H_2O : EtOH	Diffuusio H_2O/Dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:2:1 40 : 80 : 40	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml*	Amorfinen
$Zn(NO_3)_2$: **3** : Nd(OTf)	H_2O	Haihdutus	1:1:1 50 : 50: 50	0,1	0,5 / 0,5 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Amorfinen
			1:1,5:1 50 : 75 : 50	0,1	0,5 / 0,75 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Amorfinen
			1:2:1 50 : 100 : 50	0,1	0,5 / 1,0 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Amorfinen
			2:1:1 100 : 50 : 50	0,1	1,0 / 0,5 / 0,5 + 4,0 H_2O	12 ml	Amorfinen
			2:1:2 100 : 50 : 100	0,1	1,0 / 0,5 / 1,0 + 4,0 H_2O	12 ml	Saostuma
$Zn(ClO_4)_2$: **3** : $Nd(ClO_4)_3$	H_2O	Haihdutus	1:2:1 250 : 500 :250	0,17	1,5	12 ml	Amorfinen
			1:4:1 250 : 1000 : 250	0,17	1,5	12 ml	Saostuma
	H_2O	Diffuusio H_2O/Dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	0,08 / 0,08 / 0,08	0,5 + 0,5 H_2O / 1,0 / 0,5 + 0,5 H_2O	9 ml	Saostuma
	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:2:1 40 : 80 : 40	0,08 / 0,08 / 0,08	0,5 + 0,5 H_2O / 1,0 / 0,5 + 0,5 H_2O	4 ml*	Amorfinen
	EtOH : H_2O : EtOH	Diffuusio H_2O/Dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Saostuma

Taulukko 19: Heterometalliset kiteytyskokeet ligandilla **3**: käytetty metallisuola, menetelmä, moolisuhde sekä havainnot. * = rei'itetty korkki.

Lähtöaineet	Liuotin	Menetelmä	Moolisuhde (TM:L:Ln) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (TM/L/Ln) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (TM/L/Ln) (ml)	(Sisä)astian tilavuus	Havainnot
$Zn(OAc)_2$: **3** : Nd(OTf)	H_2O	Haihdutus	1:1:1 30 : 30 : 30	0,05	0,6 / 0,6 / 0,6	4 ml	Amorfinen
			1:2:1 30 : 60 : 30	0,05	0,6 / 1,2 / 0,6	4 ml	Amorfinen
			2:1:2 60 : 30 : 60	0,05	1,2 / 0,6 / 1,2	4 ml	Amorfinen
	H_2O + 40 µl 1 mol/l NaOH	Haihdutus	1:1:1 30 : 30 : 30	0,05	0,6 / 0,6 / 0,6	4 ml	Saostui 60 °C:ssa
			1:2:1 30 : 60 : 30	0,05	0,6 / 1,2 / 0,6	4 ml	Saostui 60 °C:ssa
			2:1:2 60 : 30 : 60	0,05	1,2 / 0,6 / 1,2	4 ml	Saostui 60 °C:ssa
$Zn(OAc)_2$: **3** : $Nd(OAc)_3$	H_2O	Diffuusio H_2O/Dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	0,08 / 0,08 / 0,08	0,5 + 0,5 H_2O / 1,0 / 0,5 + 0,5 H_2O	9 ml	Saostuma
	EtOH : H_2O : H_2O	Diffuusio H_2O/Dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Astia täyttyi, ei kiteitä
	EtOH : H_2O : H_2O	Haihdutus	1:2:1 40 : 80 : 40	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml*	Amorfinen
$ZnCl_2$: **3** : $LaCl_3$	H_2O	Diffuusio H_2O/Dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	0,08 / 0,08 / 0,08	0,5 + 0,5 H_2O / 1,0 / 0,5 + 0,5 H_2O	9 ml	Kiteitä, **K6**
	EtOH : H_2O : EtOH	Diffuusio H_2O/Dioksaani	1:2:1 40 : 80 : 40	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Kiteitä, **K6**
	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:2:1 40 : 80 : 40	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml*	Kiteitä, **K6**
	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:2:4 20 : 40 : 80	0,02 / 0,08 / 0,02	1,0 / 0,5 / 4,0	12 ml	Saostui 60 °C:ssa
	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:1:4 20 : 20 : 80	0,02 / 0,08 / 0,02	1,0 / 0,25 / 4,0	12 ml	Saostui 60 °C:ssa
	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:2:2 40 : 80 : 80	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 4,0	12 ml	Saostui 60 °C:ssa
$ZnCl_2$: **3** : $Nd(OAc)_3$	EtOH : H_2O : H_2O	Haihdutus	1:2:2 40 : 80 : 80	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 4,0	12 ml*	Kiteitä, **K6**
$ZnCl_2$: **3** : $Nd(NO_3)_3$	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:2:2 40 : 80 : 80	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 4,0	12 ml*	Kiteitä, **K2**
$ZnCl_2$: **3** : $Nd(ClO_4)_3$	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:2:2 40 : 80 : 80	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 4,0	12 ml*	Kiteitä, **K3**
$ZnCl_2$: **3** : La(OTf)	EtOH : H_2O : EtOH	Haihdutus	1:2:4 20 : 40 : 80	0,02 / 0,08 / 0,02	1,0 / 0,5 / 4,0	12 ml*	Kiteitä, **K6**

11.2.1. Solvoterminen prosessi

Solvotermistä prosessia käytettiin muutamassa ligandin **3** kompleksoinnissa. Liuottimina käytettiin ionivaihdettua vettä sekä vesi-metanoli –seosta, joiden tilavuus kokeissa oli 4 ml tai 3,25 ml. Hydrotermisessä prosessissa ligandin 0,50 mmol/l vesiliuosta pipetoitiin 2 ml (100 µmol) ja metallien vastaavia liuoksia 1 ml (50 µmol) teräskuorelliseen Teflonastiaan. Vesi-metanoli kokeet valmistettiin pipetoimalla 1 ml 0,80 mmol/l (80 µmol) ligandin vesiliuosta sekä 1 ml 0,40 mmol/l (40 µmol) metallien vesiliuoksia. Lopuksi seokseen lisättiin 0,25 ml metanolia muuttamaan olosuhteita edullisemmiksi kompleksin muodostumiselle. Astiat suljettiin tiukasti ja siirrettiin 120 ℃:seen lämpökaappiin n. kahdeksi vuorokaudeksi. Tämän jälkeen lämpötila laskettiin 60 ℃:een kolmeksi tunniksi. Lopuksi lämpökaappi sammutettiin ja astioiden annettiin jäähtyä huoneenlämpöön. Kokeet sekä niiden tulokset ovat taulukossa 20. Yhdessäkään solvotermisessä prosessissa ei muodostunut kiteitä. Joko tekniikka ei sellaisenaan sovellu tälle yhdisteryhmälle tai reaktioliuottimen vesipitoisuus oli liian suuri kiteiden syntymiselle.

Taulukko 20: Solvotermiset kiteytyskokeet ligandilla **3**: lähtöaineet, liuottimet, moolisuhde sekä havainnot.

Lähtöaineet	Liuotin	Moolisuhde (TM:L:Ln) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (TM/L/Ln) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (TM/L/Ln) (ml)	Havainnot
$Zn(NO_3)_2$: **3** : $Yb(NO_3)_3$	4 ml H_2O	1:2:1 5000 : 10000 : 5000	5,0	1,0 / 2,0 / 1,0	Ei kiinteää faasia
$AgNO_3$: **3** : $Nd(NO_3)_3$	3 ml H_2O + 0,25 ml MeOH	1:2:1 40 : 80 : 40	0,1	0,25 / 0,25 / 0,25 + 0,75 H_2O	Harmaa saostuma
$Zn(ClO_4)_2$: **3** : $Nd(ClO_4)_3$	3 ml H_2O + 0,25 ml MeOH	1:2:1 40 : 80 : 40	0,08	0,5 / 0,5 / 0,5 + 0,5 H_2O	Haihtunut kuiviin
$Zn(OAc)_2$: **3** : $Nd(OAc)_3$	3 ml H_2O + 0,25 ml MeOH	1:2:1 40 : 80 : 40 1:2:1	0,08	0,5 / 0,5 / 0,5 + 0,5 H_2O	Ei kiinteää faasia

11.2.2. Apuligandikiteytykset

Apuligandeilla pyritään rajoittamaan halutun kompleksin geometriaa, jotta se kiteytyisi helpommin. Kirjallisuushakujen perusteella apuligandiksi valittiin tetrametyylietyleenidiamiini (tmeda).[87] Tmeda:sta, ligandista **3** ja sinkkiasetaatista valmistettiin 0,80 mmol/l sekä 0,20 mmol/l -metanoliliuokset. Kokeet yksityiskohtineen on listattu taulukkoon 21. Kokeet suoritettiin 12 ml lasipurkeissa. Esim. ensimmäinen koe tehtiin pipetoimalla 2,0 ml (160 µmol) 80 mmol/l lähtöaineliuoksia 12 ml lasipurkkiin. Seosta sekoitettiin magneettisekoittajan avulla kolmen tunnin ajan, jonka jälkeen magneettisauva poistettiin. Purkki suljettiin rei'itetyllä muovikorkilla ja jätettiin haihtumaan huoneenlämmössä. Kiteytykset pääsivät haihtumaan kuiviin, joten ei ole varmuutta, oliko yksittäiskiteitä jossain vaiheessa muodostunut. Kaikkiin astioihin muodostui kuiviin haihtuessa värittömiä kiteytymiä, joista ei saanut yksittäiskidemittaukseen sopivia yksilöitä. Tästä johtuen kuiviin haihtuneen $Zn(OAc)_2$: **3** : tmeda (0,80 mmol/l) -kokeen jäännös liuotettiin uudelleen metanoliin, ja siihen diffuntoitiin dietyylieetteriä. Mittauskelpoisia kiteitä muodostui sekä rakenne saatiin ratkaistua. Tmeda:ia ei esiintynyt rakenteessa, vaan muodostui Zn-**3** -polymeerijuoste (**K5**).

Taulukko 21: Apuligandikiteytykset liuottimineen, moolisuhteineen ja havaintoineen.

Lähtöaineet	Liuotin	Moolisuhde (TM:L:Ln) ja ainemäärä (µmol)	Konsentraatio (TM/L/Ln) (mol/l)	Pipetoitu tilavuus (TM/L/Ln) (ml)	Astian tilavuus	Havainnot
$Zn(OAc)_2$: **3** : tmeda	MeOH	1:1:1 160 : 160 : 160	0,08	2,0 / 2,0 / 2,0	12 ml	Haihtui kuiviin, **K5**
$Zn(OAc)_2$: **3** : tmeda	MeOH	1:1:1 40 : 40 : 40	0,02	2,0 / 2,0 / 2,0	12 ml	Haihtui kuiviin
$Zn(OAc)_2$: **3** : tmeda	MeOH	1:2:1 40 : 80 : 40	0,02 / 0,08 / 0,02	2,0 / 1,0 / 2,0	12 ml	Haihtui kuiviin

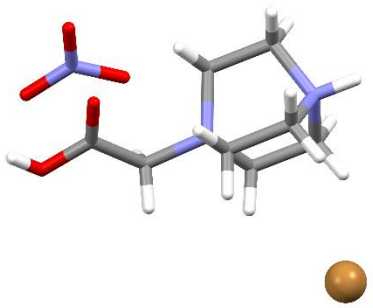
12. Kiderakenteet

Tässä osiossa esitellään projektissa saadut yksikiderakenteet. Kiderakenteet on jaoteltu syntetisoitujen ligandien sekä kompleksien kiderakenteisiin. Otsikossa kerrotaan ligandin tai kompleksin tyyppi ja tekstiosassa avataan, minkä kokeen tuloksena rakenne saatiin. Kiderakenneanalyysissä esitellään kiteen avaruusryhmä, metallin koordinaatiopiiri sekä avataan rakenne sanallisesti. Mitattujen yksittäiskiteiden kidedatat on esitetty liitteessä 3 taulukoissa 25 – 27. Ligandien yksikiderakenteilla varmistuttiin synteesin onnistumisesta sekä yhdisteen pakkautumisesta ja geometriasta.

12.1. Ligandien ja lähtöaineiden kiderakenteet

12.1.1. Ligandi L1

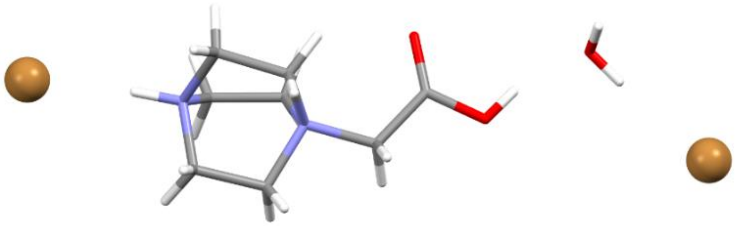
Ligandirakenne **L1** saatiin kolmesta nikkeli- ja sinkkinitraatin kompleksointikokeesta (kts. Taulukko 11, osio 4.1.2.). Ligandi **1** kiteytyy monokliinisessä kidejärjestelmässä avaruusryhmässä $P2_1/m$. Ligandi on protonoituneena molemmista päistään ja jokaista ligandimolekyyliä kohti esiintyy yksi bromidi- sekä nitraatti-anioni (Kuva 48).



Kuva 48: Ligandi **1** kiteytyy usein seka-anionisena suolana (bromidi ja nitraatti samassa rakenteessa) **L1**.

12.1.2. Ligandi L1.1

Kiderakenne muodostui synteesiosion kappaleessa **2.2** esitetyn synteesin yhteydessä muodostuneista kiteistä. Ligandi on protonoitunut sekä karboksylaattiryhmän että tertiäärisen amiinin osalta muodostaen dibromidisuolan (Kuva 49), joka kiteytyy monokliinisessä kidejärjestelmässä avaruusryhmässä $P2_1/c$. Rakenteeseen sisältyy myös yksi vesimolekyyli jokaista ligandimolekyyliä kohti.

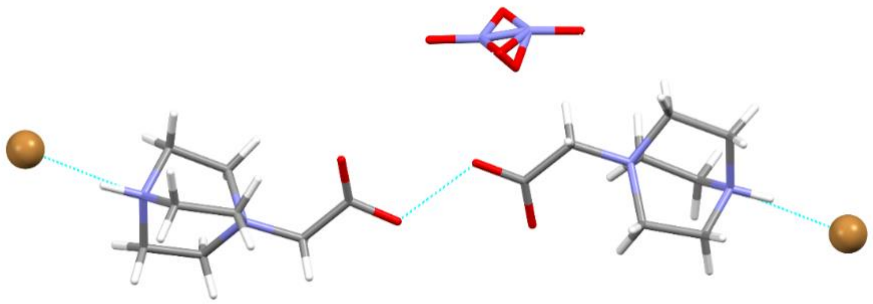


Kuva 49: Ligandi **1** kiteytyi tuotteen eristämisen yhteydessä dibromidina **L1.1**.

12.1.3. Ligandi L1.2 - Ligandin 1 bromidi-heminitraatti-hemihydraatti

Dioksaanilla diffuntoimalla ($Zn(NO_3)_2$: 1 : $Nd(NO_3)_3$, 1:2:1, EtOH : H_2O : EtOH, H_2O/dioksaani) ei muodostunut kompleksia, vaan protonoituneen ligandin bromidi-

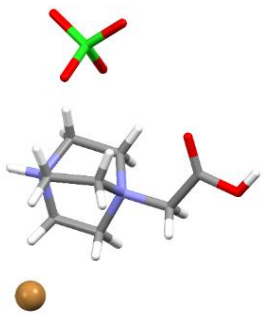
heminitraatti-hemihydraatti. Yhdisteen kidejärjestelmä on monokliininen ja avaruusryhmä *C*2. Kide koostuu kahdesta ligandimolekyylistä, joiden välille on muodostunut karboksyylihappo-karboksylaattivetysidos (vetyatomia ei näy rakenteessa, mutta vetysidosta ei muodostuisi ilman sitä, Kuva 50). Happomuotoinen ligandi on näin ollen muodollisesti positiivisempi. Tätä tasapainottavat nitraatti- ja vesimolekyyli, jotka molemmat ovat sijoittuneet bromidin viereen. On mahdollista, että tietyssä pH:ssa ligandi suosii tämän tapaisia karboksylaattipareja, mikä vaikeuttaa kompleksointia. Ligandimolekyylien typpipäät ovat myös protonoituneet, joten ligandi ei voi muodostaa sidosta metallin kanssa sitäkään kautta.



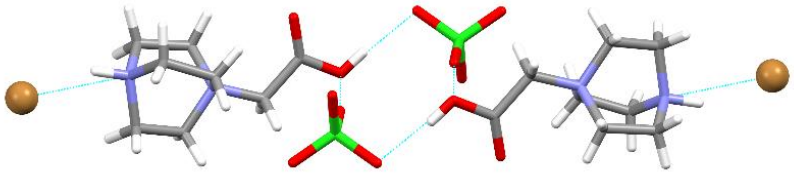
Kuva 50: L1.1 rakenne sekä vetysidokset. Vesimolekyyli on jätetty pois rakenteesta selkeyden vuoksi. Nitraatin epäjärjestystä ei ole poistettu kuvasta.

12.1.4. Ligandit L1.3 ja L1.4 - Protonoituneen ligandin 1 perkloraattisuola ja karboksyylihappo-karboksylaattipari

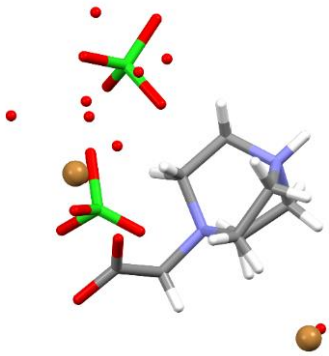
Haihdutuskiteytyksellä $Zn(ClO_4)_2$: **1** : $Nd(ClO_4)_3$, 1:2:1, EtOH : H_2O : EtOH, ei syntynyt kompleksia, vaan kaksi erilaista ligandin suolaa. Ensimmäinen kide (**L1.3**) koostui happo- sekä typpipäästään protonoituneesta ligandista, jonka vasta-anioneina toimivat perkloraatti- ja bromidianionit (Kuva 51 ja Kuva 52). **L1.3** kiteytyi monokliinisessä kidejärjestelmässä avaruusryhmässä $P2_1/n$. Toisessa kiteessä (**L1.4**) ligandi esiintyi jälleen vetysitoutuneina karboksyylihappo-karboksylaattipareina monokliinisessä kidejärjestelmässä ja avaruusryhmässä $P2_1/c$. Tämän vasta-anioneina toimivat kaksi perkloraattianionia: yksi epäjärjestynyt, happiatomeiltaan vapaasti pyörivä sekä toinen, jonka rinnalla on todennäköisesti epäjärjestynyttä bromidia (Kuva 53). Yhteismäärällisesti rakenteessa on pääasiassa perkloraattia ja joukossa hieman bromidia (0,1 ekv Br per 2,9 ekv Cl).



Kuva 51: L1.3 koostuu protonoituneesta ligandista **1**, perkloraatti- ja bromidi-anionista.



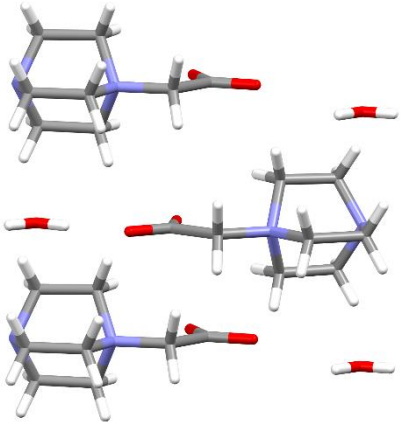
Kuva 52: Toistuva yksikkö rakenteessa **L1.3**.



Kuva 53: L1.4 sisältää typpipäästään protonoituneen ligandin **1**, kaksi perkloraattia, joista toinen on epäjärjestynyt sekä kaksi epäjärjestynyttä bromidia. Bromidien kokonaisosuus on hyvin vähäinen, mutta havaittava.

12.1.5. Ligandi L2

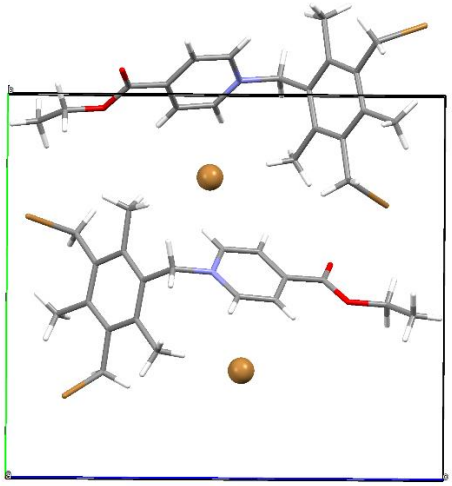
Ligandi **2** kiteytyi ortorombisessa kidejärjestelmässä avaruusryhmässä $Pmn2_1$. Ligandi on kahtaisionisessa muodossa (Kuva 54) toisin kuin **L1**, jolla on muutoin samanlainen rakenne. Tästä syystä rakenteessa ei esiinny bromidi-ioneja. Lisäksi rakenteessa on yksi vesimolekyyli jokaista ligandimolekyyliä kohti. Rakenne on myös julkaistu jo aiemmin Cambridge Structural Database:ssa koodilla GUHHAT.[88,89]



Kuva 54: Pakkautuminen ligandin **2** kiderakenteessa.

12.1.6. Ligandi L6

Ligandi **6** kiteytyi monokliinisessä kidejärjestelmässä avaruusryhmässä $P2_1$. Yhdisteen alkeiskoppiin (Kuva 55) kuuluu kaksi ligandimolekyyliä sekä kaksi bromidi-ionia. Bromidit hakeutuvat ligandien typpiatomien läheisyyteen.

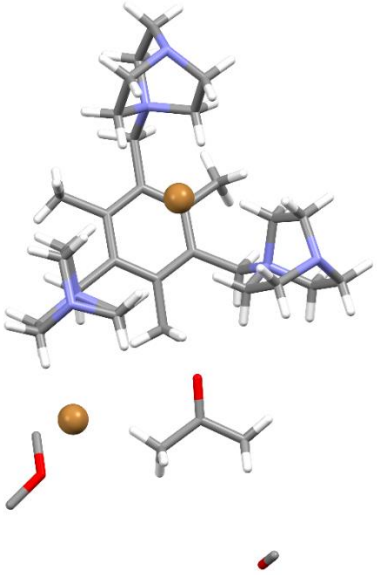


Kuva 55: Ligandin **6** alkeiskoppi ja pakkautuminen. Bromidi-ionit asettuvat ligandien etyyli-isonikotinaattien typpiatomien väliseen tilaan.

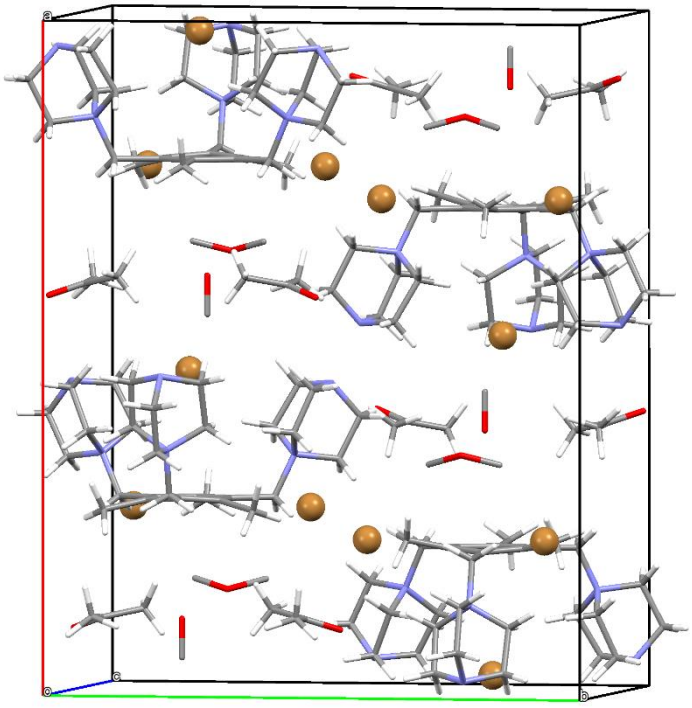
12.1.7. Ligandi L7

L7 saatiin uudelleenkiteyttämällä tuote **7** metanolista diffuntoimalla siihen asetonia. Yhdiste oli DABCO:n suhteen trisubstituoitunutta TBMM:a, joka kiteytyi ortorombisessa kidejärjestelmässä avaruusryhmässä *Pnma*. Kaikki DABCO:t osoittavat samaan suuntaan luoden ”kupin” yhdelle bromidi-ionille (niin sanottu *syn*-konformaatio) (Kuva 56). Yksikköön kuuluu myös toinen TBMM-renkaan vieressä sijaitseva bromidi-ioni sekä liuotinmolekyylejä,

jotka ovat asetonia, metanolia ja/tai vettä. Alkeiskoppi ja pakkautuminen on nähtävissä kuvassa 57.



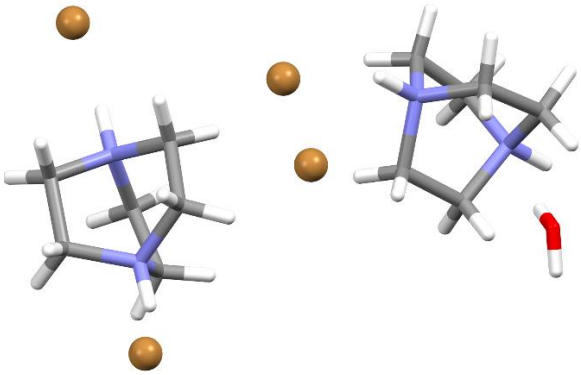
Kuva 56: L7 yksikkö koostuu ligandimolekyylistä, sen päällä sekä vierellä lepäävistä bromidi-ioneista ja asetoni-, metanoli- ja/tai vesimolekyyleistä.



Kuva 57: Alkeiskoppi ja pakkautuminen rakenteessa **L7**.

12.1.8. Ligandi L10

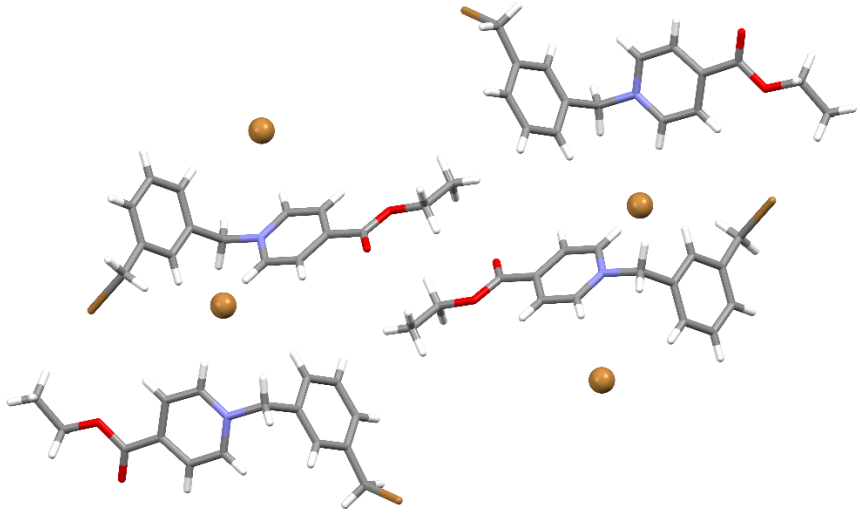
Rakenne **L10** saatiin happamoittamalla ligandin **10** DMF-liuos vetybromidilla ja diffuntoimalla liuokseen asetonia. Kompleksin sijaan kiteytynyt yhdiste oli diprotonoitunut DABCO:n dibromidi-hemihydraatti, joka kiteytyy ortorombisessa kidejärjestelmässä avaruusryhmässä $Pca2_1$. DABCO-molekyylien typpien vetyihin on vetysidosten välityksellä järjestynyt kaksi bromidia yhtä molekyyliä kohti (Kuva 58). Lisäksi jokaista kahta molekyyliä kohti rakenteessa on yksi vesimolekyyli.



Kuva 58: Rakenne **L10** muodostuu kahdesta protonoituneesta DABCO-molekyylistä, bromideista sekä vesimolekyylistä.

12.1.9. Lähtöaineen R2 kiderakenne

Lähtöaineen kiderakenne syntyi kandidaattityön[84] aikana, mutta sitä ei raportoitu tutkielmassa. Kiteet syntyivät, kun synteesiliuos (EtOAc) jätetiin tuotteen talteenoton jälkeen haihtumaan vetokaappiin. Yhdiste **R2** kiteytyy monokliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $P2_1/n$. Jokaista ligandimolekyyliä kohti on yksi bromidi-anioni (Kuva 59).

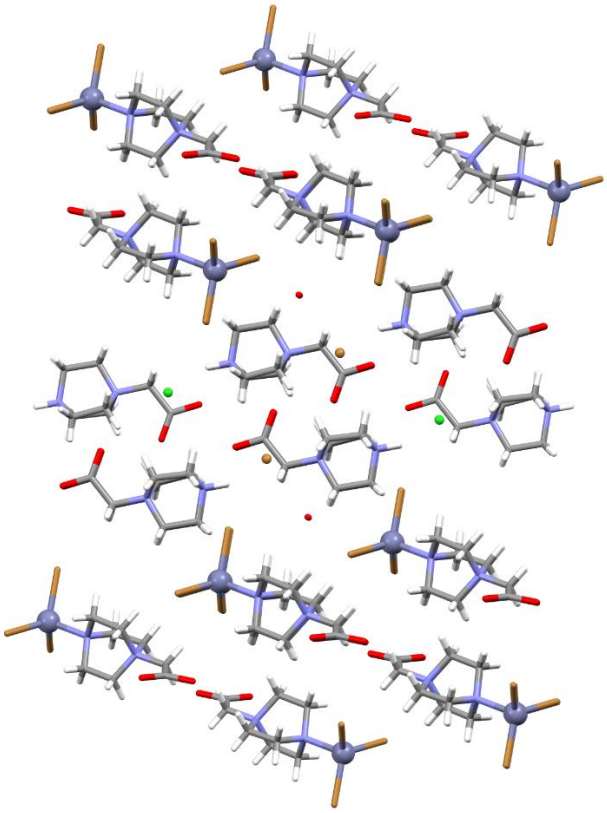


Kuva 59: Pakkautuminen yhdisteen **R2** kiderakenteessa.

12.2. Kompleksit

12.2.1. K1 - Sekakiteinen Zn-1 -kompleksi

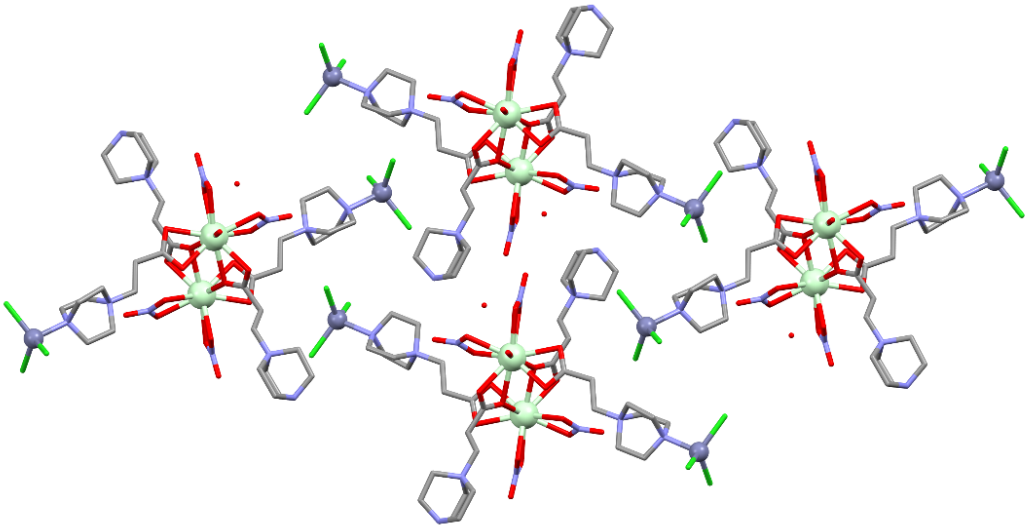
Kokeesta $ZnCl_2$: **1** : $LaCl_3$ (1:2:1, EtOH : H_2O : EtOH, kiteytynyt saostumasta) muodostui sekakiteinen (engl. *cocrystal*) sinkkikompleksi. Kompleksi kiteytyi trikliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *P*-1. Kiteeseen oli muodostunut järjestelmällisesti pakkautuneita kerroksia. Näissä vuorottelevat typpipäästään sinkkitrihalidiin kompleksoituneet ligandit sekä typpipäästä protonoituneet, halidiin sitoutuneet ligandit (Kuva 60). Molemmissa kerroksissa esiintyy lisäksi karboksyylihappo-karboksylaattivetysitoutumista. Tämän perusteella heterometallisten rakenteiden saaminen tällä ligandilla vaatisi ensin karboksylaatin aktivoimisen. Kiteessä havaittiin samoilla paikoilla sekä bromidia että kloridia, koska molempia halideja oli kiteytykseen käytetyissä lähtöaineissa. Kiteessä kuitenkin bromidin ja kloridin suhde oli kokonaisuudessaan täsmälleen 1:1, vaikka lähtöaineissa suhde oli ollut teoriassa 6:5 vastaavasti. Rakenteesta tekee erityisen mielenkiintoisen se, miten kompleksoitunut negatiivinen kerros sekä kompleksoimaton positiivinen kerros tuottavat kokonaisuudessaan neutraalin systeemin.



Kuva 60: Kompleksi **K1** koostuu kahdesta vuorottelevasta kerroksesta, joissa esiintyy karboksyylihappo-karboksylaattivetysitoutumista.

12.2.2. K2 - Diskreetti Zn-3-Nd -kompleksi

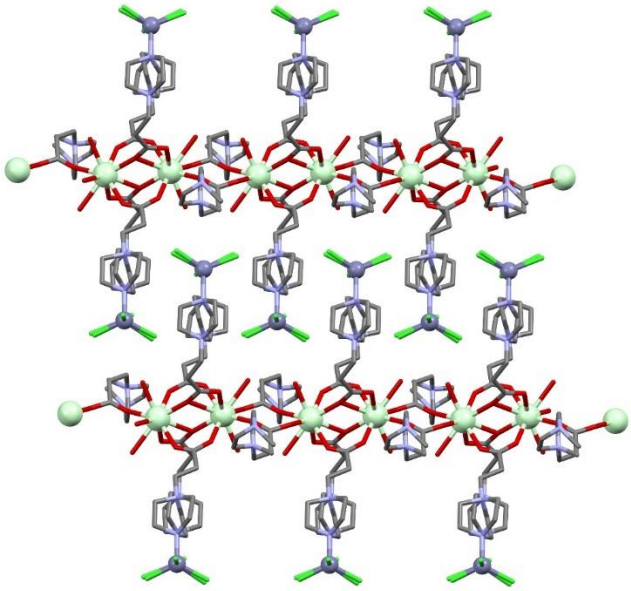
Muodostunut rakenne ($ZnCl_2$: **3** : $Nd(NO_3)_3$, 1:2:1, EtOH : H_2O : EtOH, haihdutus) on heterometallinen diskreetti kompleksi (Kuva 61), joka kiteytyy monokliinisessä kidejärjestelmässä avaruusryhmässä $P2_1/n$. Neodyymin koordinaatiopiirin täyttävät kaksi nitraattimolekyyliä ja kaksi ligandimolekyyliä, joista toiseen on kompleksoitunut sinkkitrikloridi. Sinkillinen ligandi tasapainottaa neodyymiatomin positiivista varausta. Pelkkä neutraali ligandi on lähinnä koordinaatiopiirin täytteenä. Molemmat ligandit ovat kiinnittyneet neodyymiin happopäistään. Sinkkitrikloridittomat ligandit ovat protonoituneet typpipäästään, mikä estää rakenteen jatkumisen. Protonoitunut typpi ligandissa estää DABCO-pään koordinoitumisen kumpaankaan metalliin, ja trikloridi estää ligandin koordinoitumisen ketjumaisesti sinkkiin kummastakaan päästä, koska sen koordinaatiopiiri on muodollisesti täysi. Näistä syistä kaksi- tai kolmeulotteinen verkkorakenne ei pääse muodostumaan, ja lopputuloksena on diskreetti kompleksiyhdiste.



Kuva 61: K2 koostuu yksittäisistä Zn-**3** -komplekseista. Vetyatomit on poistettu rakenteesta selkeyden vuoksi.

12.2.3. K3 - Zn-3-Nd -polymeerijuoste

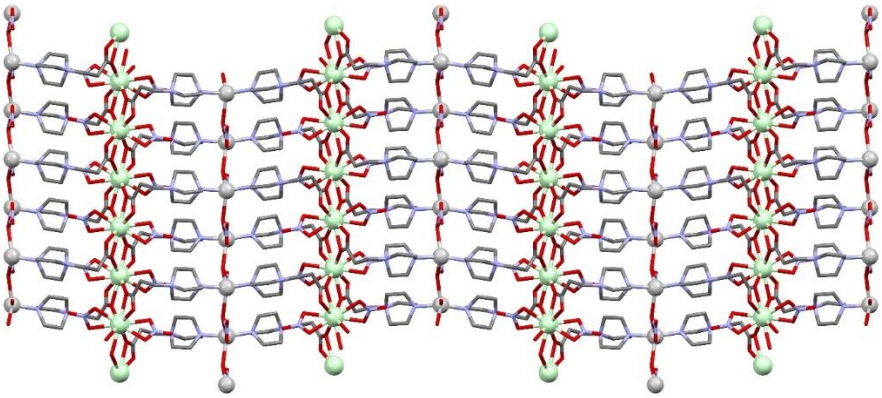
$ZnCl_2$: **3** : $Nd(ClO_4)_3$ (1:2:1, EtOH : H_2O : EtOH) haihdutuskiteytys muodosti heterometallisia 1D-polymeerijuosteita trikliinisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *P*-1 (Kuva 62). Neodyymikationit ovat rakenteessa jonossa ligandien karboksylaattiryhmien siltaamina ja niiden koordinaatioluku on muodollisesti yhdeksän. Ligandit osoittavat polymeerijuosteesta radiaalisesti ulospäin joko suorana tai taipuneena ja limittyvät viereisten juosteiden kanssa muodostaen kaksikerroksisen rakenteen. Tässäkin rakenteessa sinkki muodostaa trikloridin, joka on kompleksoitunut ligandin typpipäähän. Rakenteessa esiintyy lisäksi kaksi epäjärjestynyttä, sinkitöntä ligandia sekä niiden vieressä varausta tasapainottavat perkloraatti-ionit juosteen molemmin puolin. Näiden joukossa on myös jonkin verran epäjärjestyneitä vesimolekyylejä.



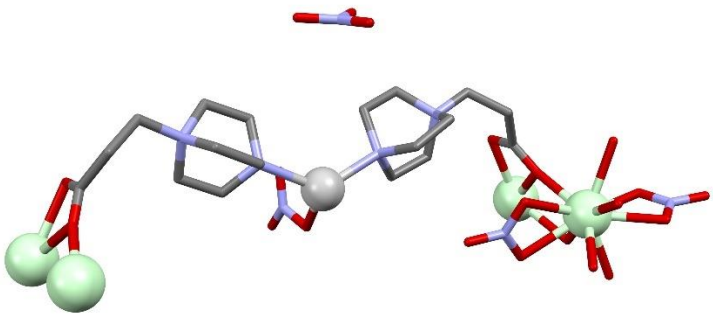
Kuva 62: Kompleksi **K3** koostuu polymeerijuosteista, jotka muodostavat kaksikerroksisen rakenteen. Vetyatomit on poistettu rakenteesta selkeyden vuoksi.

12.2.4. K4 - Ag-3-Nd -koordinaatiopolymeeri

Kompleksi kiteytyi ($AgNO_3$: **3** : $Nd(NO_3)_3$, 1:2:1, EtOH : H_2O : EtOH, dioksaanidiffuntointi) ortorombisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä $Pca2_1$. **K4** on heterometallinen 2D-koordinaatiopolymeeri, jossa hopea- ja neodyymikationiketjut vuorottelevat (Kuva 63). Ketjuja sitovat ligandimolekyylien lisäksi nitraatti-ionit. Hopea on sitoutunut ligandin typpipäihin sekä neodyymi happopäihin. Ulottuvuutta rajoittaa ligandin tapa kääriytyä kohti kahta lähellä olevaa neodyymiketjua (Kuva 64). Neodyymin koordinaatioluku on rakenteessa kymmenen. Koordinaatiopiirillä on ligandien lisäksi kaksi nitraattimolekyyliä. Varausta tasapainottaa kolmas nitraattimolekyyli, joka on ei-koordinoituneena polymeerimattojen välisessä tilassa. 2D-polymeerimattojen välissä sijaitsee myös joitakin epäjärjestyneitä liuotinmolekyylejä.



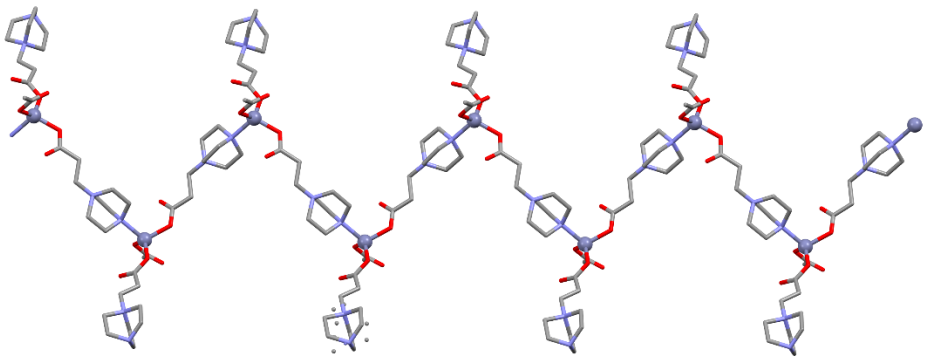
Kuva 63: K4 on hetrometallinen koordinaatiopolymeeri, jossa hopea- ja neodyymimetalliatomit vuorottelevat. Vetyatomit on poistettu rakenteesta selkeyden vuoksi.



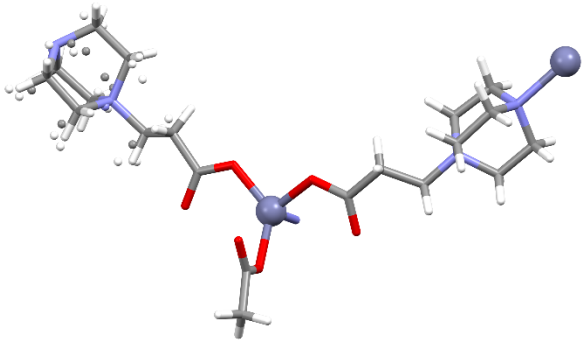
Kuva 64: Osa polymeerisäikeestä, joka kuvastaa ligandin tapaa kääriytyä kohti neodyymikeskuksia kompleksissa **K4**. Vetyatomit on poistettu rakenteesta selkeyden vuoksi.

12.2.5. K5 - Zn-3 -polymeerijuoste

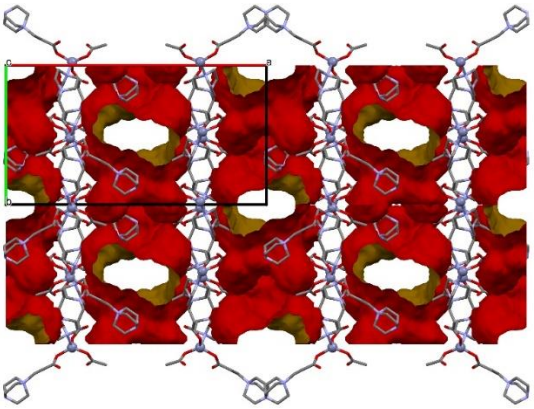
K5 kiteytyi kokeesta $Zn(OAc)_2$: **3** : tmeda (1:1:1, MeOH) ortorombisen kidejärjestelmän avaruusryhmässä *Pbcn*. Muodostuneessa 1D-polymeerissä sinkin koordinatiopiiri on tetraedrinen. Piirillä on kaksi polymeerijuosteen ligandimolekyyliä, joista toinen on sitoutunut happo- ja toinen typpipäästään (Kuva 65). Kolmas DABCO:n suhteen epäjärjestynyt ligandimolekyyli kiinnittyy sinkkiin karboksylaatin kautta. Lisäksi sinkkiatomeihin on koordinoituneena yksi asetaattianioni (Kuva 66). Rakenteen ratkaisun yhteydessä jouduttiin poistamaan liuotinta noin 33 % alkeiskopin tilavuudesta Olex2:n Solvent Mask -työkalulla (Kuva 67). Liuottimen poiston yhteydessä on todennäköisesti poistettu myös toinen asetaatti-ioni, joka tasapainottaa varauksen. Kiderakenteessa on siis hyvin muodostuneita kanavia MOF-rakenteiden tapaan. Tmeda:a ei esiinny rakenteessa, mutta sitä saattaa olla liuottimen joukossa.



Kuva 65: Kompleksin **K5** polymeerijuoste. Vetyatomit on poistettu rakenteesta selkeyden vuoksi.



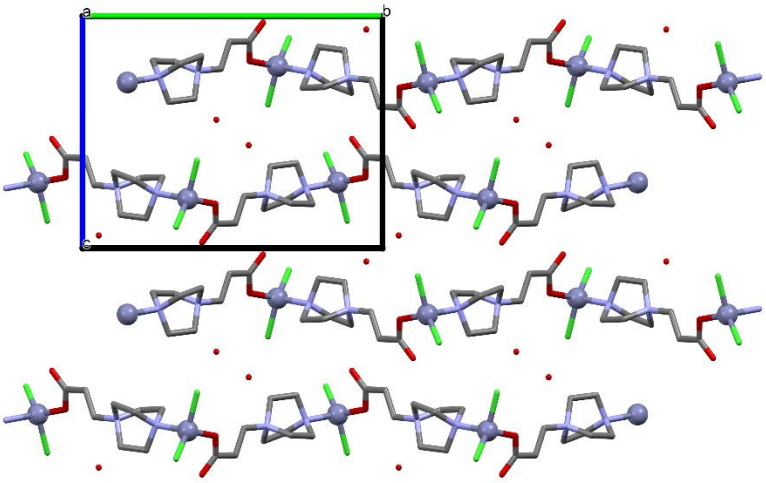
Kuva 66: Kompleksin **K5** toistuva yksikkö, joka on epäjärjestynyt yhden DABCO-ryhmän suhteen.



Kuva 67: K5:n alkeiskoppi. Rakenteen tyhjä tila on visualisoitu kaksivärisellä pinnalla (punaruskea). Alueen sisäpuolella sijaitsee epäjärjestynyt liuotin.

12.2.6. K6 - Zn-3 -polymeerijuoste

Kiteytyskokeeseen $ZnCl_2$: **3** : $LaCl_3$ (1:1:1, EtOH : H_2O : EtOH, haihdutus) muodostui siilimäisiä kideryppäitä. Sinkkikloridi muodostaa ligandin **3** kanssa pitkiä polymeerijuosteita, jotka pakkautuvat kerroksiksi (Kuva 68). Kerrosten väliin jää joitakin vesimolekyylejä. Yhdiste kiteytyy monokliinisessä kidejärjestelmässä avaruusryhmässä $P2_1/n$. Toisin kuin kompleksissa **K5** jokaiseen sinkkiatomiin on sitoutunut vain kaksi ligandimolekyyliä. Ero voi johtua siitä, että sinkki muodostaa kloridien kanssa vahvemman sidoksen kuin asetaatti-ionien kanssa. Vaihtoehtoisesti kyseessä voi olla stoikiometriasta johtuva tilanne. Sama kompleksi muodostui useasta eri kiteytyskokeesta (Taulukot 16 – 19) eri lantanoideilla sekä niiden anioneilla (kloridi, asetaatti ja triflaatti).



Kuva 68: Kompleksi **K6** koostuu Zn-**3** -polymeerijuosteista, joiden välissä sijaitsee vesimolekyylejä. Vetyatomit on poistettu rakenteesta selkeyden vuoksi.

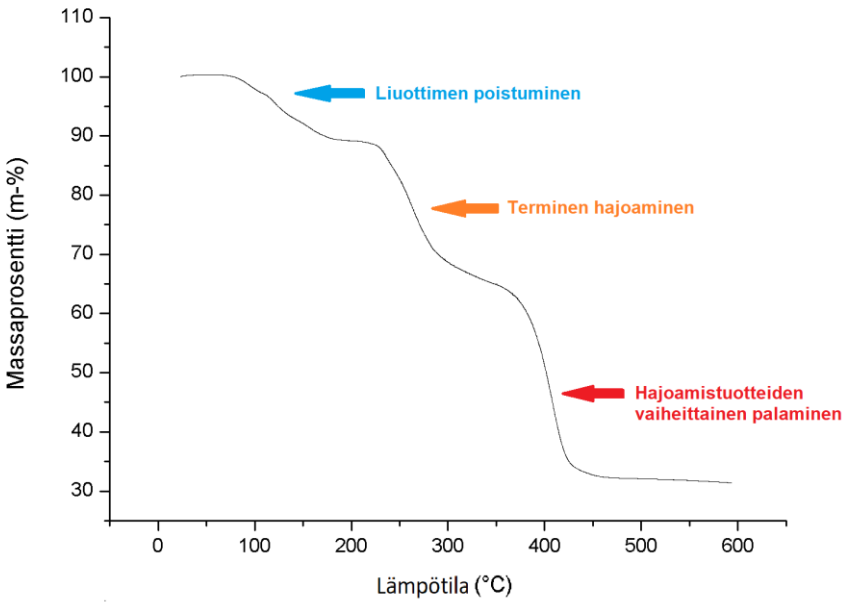
13. Termogravimetriset mittaukset

Termogravimetrialla analysoitiin syntetisoitujen ligandien **1** – **10** termisiä ominaisuuksia, kuten desolvataatiota, termistä hajoamislämpötilaa sekä termisen hajoamisen päävaiheita. Mittaukset suoritettiin lämpötilavälillä 24 – 600 tai 24 – 800 ℃ käyttäen ilmaa virtauskaasuna nopeudella 40 ml / min. 5 – 15 mg näyte punnittiin platinaupokkaaseen, jota pidettiin 24 ℃ lämpötilassa yhden minuutin ajan. Tämän jälkeen lämmitysnopeus oli 10 ℃ / min. Näytteiden tarkat painot, TG- ja DSC-käyrät ovat liitteessä 5. Taulukkoon 22 on listattu tutkittujen yhdisteiden hajoamisen päävaiheet lämpötilaväleineen, massahäviöineen, reaktioineen, alkupisteineen sekä hehkutusjäännöksineen. Yhdisteen **2** TG-käyrä on esitetty kuvassa 69 havainnollistamaan yhdisteille tyypillistä hajoamista: ensin tapahtuu liuottimen poistuminen, sitten itse terminen hajoaminen ja lopuksi hajoamistuotteiden vaiheittainen palaminen.

Taulukko 22: Yhdisteiden 1- 10 TG/DSC tulokset.

Yhdiste	Massahäviö Δm-%	Lämpötilaväli (°C)	DSC signaali*	T_d (°C)	Hehkutusjäännös** (m-%)
1	5,29	69-172	endo	103	
	85,57	172-517	endo / ekso / endo		9,22
2	11,18	54-199	endo / endo / endo		
	22,65	201-325	endo /endo / ekso	227	31,38
	34,25	325-478	endo		
4	18,96	30-217	endo	72	
	51,51	217-385	ekso/endo		11,21
5	5,20	24-184	endo	216	
	69,65	184-380	endo/ekso/endo		13,7
6.1	43,36	137-255	endo/endo	189	
	25,41	255-289	endo		
	11,88	289-363	endo		14,92
6.3	45,81	132-339	endo	183	
	19,59	339-528	endo		30,71
7.2	2,66	24-111	endo	196	
	17,47	111-275	ekso		
	64,10	275-501	endo/endo		13,83
8	1,60	24-123	endo/endo	152	
	83,53	123-505	endo/endo/endo		13,72
10	2,82	30-133	endo	173	
	71,37	133-414	endo/ekso/endo/endo		17,77

Δm-% = prosentuaalinen massahäviö; peräkkäiset tapahtumat on esitetty kunkin yhdisteen kohdalla allekkain. * = DSC signaalin endo-/eksotermisyys ja niiden esiintymisjärjestys annetulla lämpötilavälillä. T_d = termisen hajoamisen ekstrapoloitu onset-lämpötila. ** = Hehkutusjäännös 600 °C:ssa.



Kuva 69: Yhdisteen **2** TG-käyrästä nähdään liuottimen poistuminen, yhdisteen hajoaminen sekä palaminen.

13.1. Yhdiste 1

Yhdiste **1** hajoaa kahdessa eri vaiheessa (Taulukko 22). Ensimmäisessä vaiheessa on selkeä yksittäinen endoterminen reaktio 114 ℃ lämpötilassa, jossa liuotin (vesi) poistuu. Toinen vaihe on sarja endo- ja eksotermisiä reaktioita, jossa häviää suurin osa massasta (85,57 %). DSC-käyrästä (5A, liite 5 sivu 1) havaitaan toisen vaiheen alussa energiaa sitova reaktio, joka muuttuu nopeasti eksotermiseksi ja reaktioiden sarjaksi. Tämä kuvastaa yhdisteen varsinaista hajoamista, joka alkaa energiavallin ylittymisellä. Lopuksi näytteestä jää 9,45 % palamisjäännös.

13.2. Yhdiste 2

Yhdisteen **2** hajoaminen alkaa liuottimen (vesi, metanoli) poistumisella ensimmäisessä vaiheessa (Taulukko 22, Kuva 23) kolmen tai neljän endotermisen reaktion vaikutuksena (5B, liite 5 sivu 1). Seuraavassa vaiheessa tapahtuu yhdisteen varsinainen hajoaminen (22,65 m-%), jonka aloittaa endoterminen reaktio. Endoterminen reaktio kerää tarpeeksi energiaa varsinaisen eksotermisen hajoamisreaktion energiavallin ylittymiseen, josta alkaa useiden reaktioiden sarja. Kolmannessa vaiheessa hajoamistuotteet palavat (34,25 m-%) jättäen 31,38 m-% palamisjäännöksen 600 ℃:ssa.

6.3. Yhdiste 4

Yhdisteen **4** massahäviö alkaa heti lämmityksen alettua (Taulukko 22). Yksittäisiä reaktioita ei pystytä tunnistamaan, mutta oletettavasti liuotin (vesi ja/tai asetonitriili) poistuu tässä vaiheessa endotermis(t)en reaktion tuloksena (5C, liite 5 sivu 2). Vastaavasti kuin yhdisteillä **1** ja **2** varsinainen hajoaminen (51,51 m-%) tapahtuu toisessa vaiheessa eksotermisen reaktion seuratessa energiaa sitovaa endotermista reaktiota. Jälleen seuraa sarja reaktioita, joiden jälkeen hajoamistuotteet palavat (14,94 m-%) kolmannessa vaiheessa, kunnes jäljellä on 11,21 m-% palamisjäännös.

13.4. Yhdiste 5

Myös yhdisteen **5** hajoaminen voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen (Taulukko 22): liuottimen (vesi ja/tai dikloorimetaani) poistumiseen, itse hajoamiseen sekä palamiseen (5D, liite 5 sivu 2). Liuotin (5,20 m-%) poistuu yhden tai useamman endotermisen reaktion seurauksena. Hajoamisen (69,65 m-%) aloittaa endoterminen reaktio, jota seuraa nopea eksoterminen reaktio, joka aloittaa reaktioiden sarjan. Viimeisessä vaiheessa palamisen aikana häviää 10,57 m-% jättäen 13,70 m-% palamisjäännöksen.

13.5. Yhdiste 6.1

Yhdisteen **6.1** tapauksessa selvää liuottimen poistumista ei havaita. Sen sijaan hajoaminen alkaa ensimmäisessä vaiheessa (Taulukko 22) usealla endotermisellä reaktiolla (43,36 m-%) (5E, liite 5 sivu 3). Toisessa vaiheessa hajoaminen jatkuu endotermisellä reaktiolla (25,41 m-%). Prosessi päättyy hajoamisen viimeisiin vaiheisiin sekä palamiseen (11,88 m-%), joka jättää 14,92 m-% palamisjäännöksen.

13.6. Yhdiste 6.4

Yhdisteen **6.1** de-esteröity versio **6.4** eroaa hajoamisprosessiltaan suuresti edellisestä. Hajoamisessa havaitaan vain kaksi vaihetta (Taulukko 22), joista ensimmäisessä tapahtuu varsinainen hajoaminen (45,81 m-%) endotermisessä reaktiossa ja jälkimmäisessä palaminen (19,59 m-%) (5F, liite 5 sivu 3). Jäljelle jää varsin suuri palamisjäännös, 30,71 m-%.

13.7. Yhdiste 7.2

Yhdisteen **7.2** hajoamisprosessi alkaa liuottimen (asetonitriili; 2,66 m-%) poistumisella (Taulukko 22). Itse hajoaminen alkaa toisen vaiheen selkeällä eksotermisellä reaktiolla (17,47 m-%) (5G, liite 5 sivu 4). Hajoaminen jatkuu usealla endotermisellä reaktiolla kolmannessa vaiheessa (64,10 m-%). Palamisjäännökseksi jää 13,83 m-%.

13.8. Yhdiste 8

Yhdisteen **8** liuotin (asetonitriili ja vesi) poistuu ensimmäisessä vaiheessa (Taulukko 22) kahden endotermisen reaktion seurauksena (1,60 m-%) (5H, liite 5 sivu 4). Tämän jälkeen alkaa hajoaminen endotermisellä reaktiolla, joka laukaisee usean reaktion sarjan, jossa suurin osa massasta häviää (83,53 m-%). Jäljelle jää 12,72 m-% palamisjäännös.

13.9. Yhdiste 10

Vastaavasti kuin yhdisteen **8** tapauksessa yhdisteen **10** liuotin (vesi ja/tai asetonitriili) (2,82 m-%) poistuu endotermisessä reaktiossa (5I, liite 5 sivu 5) (Taulukko 22). Hajoamisen laukaisee toinen endoterminen reaktio, jota seuraa eksoterminen reaktio. Useamman reaktion jakson myötä 71,37 m-% massasta häviää tässä vaiheessa. Palamisjäännökseksi jää 17,77 m-%.

14. Yhteenveto

Erikoistyössä pyrittiin syntetisoimaan heterometallisia metalliorgaanisia verkkorakenteita kompleksoimalla orgaanisia ligandeja (**1**, **2** ja **3**) siirtymä- sekä lantanoidimetallien kanssa (mm. Zn, Ni, Co, Nd, Yb, La). Lisäksi pyrittiin valmistamaan asymmetrisiä ligandeja α,α'-dibromi-*m*-ksyleenin sekä TBMM:n etyyli-isonikotinaatti- ja etyylinikotinaattijohdannaisista substituoimalla niihin DABCO:a tai etyylinikotinaattia. Synteesituotteet karakterisoitiin ^{1}H -NMR -spektroskopian sekä yksikideröntgendiffraktion keinoin. Ominaisuuksia ja tuotteiden puhtautta tarkasteltiin termogravimetrian avulla.

Varsinaisia 3D-HMOF-rakenteita ei projektin puitteissa syntynyt, mutta heterometallinen Ag, Nd-koordinaatiopolymeeri **K4** saatiin kiteytettyä. Lisäksi onnistuttiin valmistamaan useita hetero- sekä homometallisia komplekseja, jotka lisäsivät tietoa ligandien koordinaatiokäyttäytymisestä. Parhaimmat kiteet saatiin 1:2:1-dioksaanidiffuusio ja -haihdutuskiteytyksistä, joissa molemmat metallisuolat oli liuotettu etanoliin. Mikäli kaikki komponentit olivat vedessä, pääsääntöisesti kiteitä ei muodostunut. Syynä voi olla siirtymämetallien sekä lantanoidien hyvä vesiliukoisuus ja taipumus muodostaa pysyviä akvaioneja, mikä tekee kompleksinmuodostuksesta epäedullisemman vaihtoehdon kuin liuoksessa pysyminen.

Erityisesti ligandista **1** saatiin paljon uutta tietoa, ja miksi sen kompleksointi oli niin hankalaa. Ligandin havaittiin muodostavan kiinteässä tilassa kiderakenteessa karboksyylihappo-karboksylaattivetysidoksia itsensä kanssa, mutta voi oikeissa olosuhteissa myös tällöin koordinoitua metallin kanssa DABCO-ryhmän typen kautta, jos se ei vastaavasti esiinny protonoituneena. pH-muutos voisi vaikuttaa, mutta ainakin emästä lisättäessä metallien niukkaliukoiset hydroksidit saostuvat helposti liuoksesta. Komplekseja saatiin pääasiassa sinkkikloridin kanssa. Sinkkitrikloridi-DABCO-karboksylaatti voi toimia yhdenarvoisena kompleksianionina, mutta se estää verkkorakenteiden muodostumisen. Sinkkidikloridin tapauksessa verkkorakenteiden muodostuminen on mahdollista kahden vapaan koordinaatiokohdan takia. Ongelmaksi muodostui sinkin taipumus sitoutua kolmanteen kloridiin, joka esti verkkorakenteiden syntymisen. Tämä saattaa olla osittain seurausta sinkin taipumuksesta suosia tetraedristä koordinaatiota 6-koordinaation sijaan, joka olisi verkkomaisten rakenteiden muodostumiselle suosiollisempi.

Asymmetristen ligandien syntetisoinnissa kohdattiin vaikeuksia niiden hygroskooppisuuden sekä lähtöaineiden sekä tuotteiden liukoisuusominaisuuksien osalta. Joko tuotteiden, lähtöaineiden tai molempien käsittely sekä synteesiolosuhteet olivat hankalat. Eristetyt

tuotteet olivat epäpuhtaita tai monen yhdisteen seoksia, eikä niitä saatu erikoistyön puitteissa uudelleenkiteytettyä. Tuotteiden **4** ja **5** syntetisointi sekä eristäminen todennäköisesti vaatisi täysin vedettömät olosuhteet.

Asymmetristen TBMM-johdannaisten osalta tulisi kenties kokeilla erilaista synteesipolkua tai -olosuhteita. Lähtöaineen **6** liukoisuus rajoitti synteesiolosuhteiden muokkaamista. Kuumassa liuottimessa tapahtuva reaktio on todennäköisesti liian kiivas, ja kaksifaasisynteesin tuotetta ei saatu puhdistettua lähtöaineesta samanlaisten liukoisuuksien takia. Myöskään synteesipolun muuttaminen niin, että uusi substituentti korvaisi yhden kolmesta etyyli-isonikotinaatista ei tuottanut puhdasta tuotetta ja uudelleenkiteytysyritykset epäonnistuivat.

Tulevaisuudessa kompleksointitutkimuksia tulisi jatkaa metallikomponenttien etanoliliuoksilla liukoisuuden vähentämiseksi, sillä pääsääntöisesti pelkän vesifaasin kiteytyksistä ei muodostunut mitattavia kiteitä. Myös pH:n vaikutusta prosessiin kannattaisi tutkia laajemmin. Vaikka sinkkikloridin avulla saatiin useita kompleksirakenteita, se ei vaikuttaisi soveltuvan verkkorakenteiden muodostamiseen. Sinkki sitoo koordinaatiopiirilleen liian herkästi kolmannen kloridi-anionin, joka terminoi toisen ulottuvuuden mahdollisuuden. Paremmaksi vaihtoehdoksi osoittautui hopea, jolla on vastaavanlaisia koordinaatio-ominaisuuksia kuin sinkillä. Hopealla voitaisiin kokeilla muitakin lantanoidiyhdistelmiä neodyymin lisäksi.

Myös ligandin **1** kohdalla voisi kokeilla kompleksointeja hopean avulla. Ainoa syntynyt metallikompleksi oli sekakiteinen sinkkikompleksi **K1**. Olisi mielenkiintoista nähdä, käyttäytyykö ligandi samoin hopean kanssa. Yleisesti ottaen ligandi **1** ei vaikuta soveltuvan verkkorakenteiden rakennusosaksi, sillä se muodostaa usein karboksyylihappo-karboksylaattivetysidoksia koordinoitumisen sijaan. Verkkorakenteiden syntymisen saattaisi mahdollistaa karboksylaatin aktivoiminen. Yhdisteiden **4** ja **5** syntetisointia ja käsittelyä voisi kokeilla täysin vedettömissä olosuhteissa esimerkiksi Schlenk-linjastolla, sillä molemmat tuotteet olivat erittäin hygroskooppisia. Tällä tavoin saataisiin varmuus, toimivatko reaktiot tällaisinaan vai tulisiko lähestymistapaa muuttaa.

15. Kirjallisuus

1. M. Bosch, S. Yuan, W. Rutledge ja H.-C. Zhou, Stepwise Synthesis of Metal–Organic Frameworks, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50* (4), 857–865.

2. S. Zhang ja P. Cheng, Recent advances in the construction of lanthanide–copper heterometallic metal–organic frameworks, *CrystEngComm*, **2015**, *17* (23), 4250–4271.

3. S. Abednatanzi, P. Gohari Derakhshandeh, H. Depauw, F.-X. Coudert, H. Vrielinck, P. Van Der Voort ja K. Leus, Mixed-metal metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48* (9), 2535–2565.

4. M. Y. Masoomi, A. Morsali, A. Dhakshinamoorthy ja H. Garcia, Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal-Organic Framework (MOF) Functionality and design, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2019**, *58* (43), 15188–15205.

5. Koostanut A. D. McNaught ja A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2. painos, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), 1997.

6. C. E. Housecroft ja A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, 4. painos, Pearson Education Limited 2001, 2012, ss. 1002 - 1021.

7. C. E. Housecroft ja A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4. painos, Pearson Education Limited 2001, 2012, ss. 639 - 842.

8. 19.3 Spectroscopic and Magnetic Properties of Coordination Compounds – Chemistry, https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/19-3-spectroscopic-and-magnetic-properties-of-coordination-compounds/ (31.3.2020).

9. M. Pan, B.-B. Du, Y.-X. Zhu, M.-Q. Yue, Z.-W. Wei ja C.-Y. Su, Highly Efficient Visible-to-NIR Luminescence of Lanthanide(III) Complexes with Zwitterionic Ligands Bearing Charge-Transfer Character: Beyond Triplet Sensitization., *Chemistry*, **2016**, *22* (7), 2440–2451.

10. Wikimedia Commons - f-orbitals, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:F_orbitals.png (31.3.2020).

11. R. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85* (22), 3533–3539.

12. J. W. Steed ja J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, 2. painos, Wiley, 2009, ss. 6 - 36.

13. H.-C. Hu, X.-M. Kang, C.-S. Cao, P. Cheng ja B. Zhao, First tetrazole-bridged d–f heterometallic MOFs with a large magnetic entropy change, *Chem. Commun. Chem. Commun*, **2015**, *51* (51), 10850–10853.

14. Y. Han, H. Zheng, K. Liu, H. Wang, H. Huang, L.-H. Xie, L. Wang ja J.-R. Li, In-Situ Ligand Formation-Driven Preparation of a Heterometallic Metal–Organic Framework for Highly Selective Separation of Light Hydrocarbons and Efficient Mercury Adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8* (35), 23331–23337.

15. D. Gatteschi, Anisotropic dysprosium. *Nature Chemistry*, 2011, *3*, 830.

16. C. Benelli ja D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism From Transition Metals to Lanthanides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, ss. 227.

17. J. W. Steed ja J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, 2. painos, Wiley, 2009, ss. 308 - 381.

18. J. W. Steed ja J. L. Altwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. painos, Wiley, 2009, ss. 36 - 41.

19. M. M. Conn ja J. Rebek, Self-assembling capsules, *Am. Chem. Soc.*, **1997**, *97* (5), 1647–1668.

20. D. N. Reinhoudt ja P. J. Dijkstra, Role of preorganization in host-guest-chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, *60* (4), 477–482.

21. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe ja O. M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38* (5), 1257.

22. T. P. Vaid, S. P. Kelley ja R. D. Rogers, Structure-directing effects of ionic liquids in the ionothermal synthesis of metal–organic frameworks, *IUCrJ*, **2017**, *4* (4), 380–392.

23. S. Seth ja A. J. Matzger, Metal–Organic Frameworks: Examples, Counterexamples, and an Actionable Definition, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17* (8), 4043–4048.

24. Mohamed Eddaoudi, Hailian Li ja O. M. Yaghi, Highly Porous and Stable Metal−Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000,** *122* (7), 1391 - 1397.

25. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L.

Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh ja J. Reedijk, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.*, **2013**, *85* (8), 1715–1724.

26. E. Coronado ja G. Mínguez Espallargas, Dynamic magnetic MOFs, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42* (4), 1525–1539.

27. S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi ja J. R. Long, Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn4O(1,4-benzenedicarboxylate)3 (MOF-5), *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129* (46), 14176–14177.

28. S. Zhang ja P. Cheng, Recent advances in the construction of lanthanide–copper heterometallic metal–organic frameworks, *CrystEngComm*, **2015**, *17* (23), 4250–4271.

29. L. Ortiz, Orcar ja D. Ramírez, Luiz, *Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Properties, Types and Applications*, Nova Science Publishers, 2012, ss. 3.

30. Omar M. Yaghi, Hailian Li, Charles Davis, and David Richardson ja T. L. Groy, Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids, *Acc. Chem. Res.*, **1998,** *31* (8), 474 - 484.

31. C. Martí-Gastaldo, J. E. Warren, M. E. Briggs, J. A. Armstrong, K. M. Thomas ja M. J. Rosseinsky, Sponge-Like Behaviour in Isoreticular Cu(Gly-His-X) Peptide-Based Porous Materials, *Chem. - A Eur. J.*, **2015**, *21* (45), 16027–16034.

32. C.-B. Tian, R.-P. Chen, C. He, W.-J. Li, Q. Wei, X.-D. Zhang ja S.-W. Du, Reversible crystal-to-amorphous-to-crystal phase transition and a large magnetocaloric effect in a spongelike metal organic framework material, *Chem. Commun.*, **2014**, *50* (15), 1915.

33. H. Ma, L. Wang, J. Chen, X. Zhang, L. Wang, N. Xu, G. Yang ja P. Cheng, A multi-responsive luminescent sensor for organic small-molecule pollutants and metal ions based on a 4d–4f metal–organic framework, *Dalt. Trans.*, **2017**, *46* (11), 3526–3534.

34. J. A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez ja M. G. Orcajo, Cobalt Doping of the MOF-5 Framework and Its Effect on Gas-Adsorption Properties, *Langmuir*, **2010**, *26* (8), 5300–5303.

35. J. A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez ja M. G. Orcajo, Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption

behaviour and on their band gap energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, *36* (17), 10834–10844.

36. B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher ja K. M. Thomas, Surface interactions and quantum kinetic molecular sieving for H 2 and D2 adsorption on a mixed metal-organic framework material, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (20), 6411–6423.

37. M. Fang, P.-F. Shi, B. Zhao, D.-X. Jiang, P. Cheng ja W. Shi, A series of 3d–4f heterometallic three-dimensional coordination polymers: syntheses, structures and magnetic properties, *Dalt. Trans.*, **2012**, *41* (22), 6820.

38. Z. M. Zhang, T. Zhang, C. Wang, Z. Lin, L. S. Long ja W. Lin, Photosensitizing metal-organic framework enabling visible-light-driven proton reduction by a wells-dawson-type polyoxometalate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137* (9), 3197–3200.

39. L. Mitchell, P. Williamson, B. Ehrlichová, A. E. Anderson, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, N. Acerbi, L. M. Daniels, R. I. Walton, M. L. Clarke ja P. A. Wright, Mixed-Metal MIL-100(Sc,M) (M=Al, Cr, Fe) for Lewis Acid Catalysis and Tandem C□C Bond Formation and Alcohol Oxidation, *Chem. - A Eur. J.*, **2014**, *20* (51), 17185–17197.

40. T.-T. Li, Y. Tian, R.-H. Zeng ja S.-R. Zheng, A novel Eu(III)–Ag(I) heterometallic coordination polymer based on planar hexanuclear heterometallic second building unit, *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 75 - 78.

41. J.-C. Yin, T.-Z. Qin, C. Hu, G.-M. He, B.-W. Zhao, C. Zhang ja J. Wang, A copper(II)–gadolinium(III) heterometallic MOF: Synthesis, structure, and electrochemical property, *Materials Letters*, **2017**, *197*, 221 - 223.

42. R.-T. Dong, X.-L. Chen, X. Cui, S.-S. Chen, M.-Y. Shen, C.-W. Li, Q.-H. Li, M.-Y. Hu, L.-F. Huang ja H. Deng, Copper(i)–lanthanide(iii) heterometallic metal–organic frameworks constructed from 3-(3-pyridyl)acrylic acid: syntheses, structures, and properties, *CrystEngComm*, **2016**, *18* (29), 5547–5561.

43. R. He, Q. Liang, H.-H. Song ja Z. Wei, A series of three-dimensional 3d–4f heterometallic coordination frameworks based on pyridinedicarboxylic acid, *Struct. Chem.*, **2010**, *21* (5), 923–929.

44. Y.-S. Song, B. Yan ja L.-H. Weng, Synthesis and crystal structure of a novel two-

dimensional 3d–4f heterometallic coordination polymer constructed from three-ply-like layers, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9* (6), 567–570.

45. H. Depauw, I. Nevjestić, J. De Winne, G. Wang, K. Haustraete, K. Leus, A. Verberckmoes, C. Detavernier, F. Callens, E. De Canck, H. Vrielinck ja P. Van Der Voort, Microwave induced “egg yolk” structure in Cr/V-MIL-53, *Chem. Commun.*, **2017**, *53* (60), 8478–8481.

46. S. M. Cohen, Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **2012**, *112* (2), 970–1000.

47. M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather ja S. M. Cohen, Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134* (43), 18082–18088.

48. J. S. Qin, S. R. Zhang, D. Y. Du, P. Shen, S. J. Bao, Y. Q. Lan ja Z. M. Su, A microporous anionic metal-organic framework for sensing luminescence of lanthanide(III) ions and selective absorption of dyes by ionic exchange, *Chem. - A Eur. J.*, **2014**, *20* (19), 5625–5630.

49. A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp ja S. T. Nguyen, Post-synthesis modification of a metal-organic framework to form metallosalen-containing MOF materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133* (34), 13252–13255.

50. W. Massa, *Crystal structure determination*, 2. painos, Springer, 2000.

51. U. Shmueli, *Theories and techniques of crystal structure determination*, Oxford University Press, 2007.

52. M. Lahtinen, Luentomateriaali, 2020.

53. M. Runowski, N. Stopikowska ja S. Lis, UV-Vis-NIR absorption spectra of lanthanide oxides and fluorides, *Dalt. Trans.*, **2020**, *49* (7), 2129–2137.

54. B. Yan, Lanthanide-Functionalized Metal–Organic Framework Hybrid Systems To Create Multiple Luminescent Centers for Chemical Sensing, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50* (11), 2789–2798.

55. Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang ja H.-C. Zhou, Luminescent sensors based on metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *354*, 28–45.

56. S. Petoud, S. M. Cohen, J. C. G. Bünzli ja K. N. Raymond, Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of Sm3+, Eu 3+, Tb3+, Dy3+, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125* (44), 13324–13325.

57. L. Mohapatra ja K. Parida, A review of solar and visible light active oxo-bridged materials for energy and environment. *Catalysis Science and Technology*, 2017, *7*, 2153–2164.

58. Koostanut A. D. McNaught ja A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2. painos, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), 1997.

59. Q. Yang ja J. Tang, Heterometallic grids: synthetic strategies and recent advances, *Dalt. Trans.*, **2019**, *48* (3), 769–778.

60. A. Chakraborty, J. Goura, P. Kalita, A. Swain, G. Rajaraman ja V. Chandrasekhar, Heterometallic 3d–4f single molecule magnets containing diamagnetic metal ions, *Dalt. Trans.*, **2018**, *47* (27), 8841–8864.

61. B. Li, H.-M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian ja B. Chen, Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials, *Adv. Mater.*, **2016**, *28* (40), 8819–8860.

62. W. Xu, Y. Zhou, D. Huang, W. Xiong, M. Su, K. Wang, S. Han ja M. Hong, Crystal Structure, Multiplex Photoluminescence, and Magnetic Properties of a Series of Lanthanide Coordination Polymers Based on Quinoline Carboxylate Ligand, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13* (12), 5420–5432.

63. J.-M. Zhou, W. Shi, N. Xu ja P. Cheng, A New Family of 4f-3d Heterometallic Metal–Organic Frameworks with 2,2′-Bipyridine-3,3′-dicarboxylic Acid: Syntheses, Structures and Magnetic Properties, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13* (3), 1218–1225.

64. S.-S. Bao, Y. Liao, Y.-H. Su, X. Liang, F.-C. Hu, Z. Sun, L.-M. Zheng, S. Wei, R. Alberto, Y.-Z. Li ja J. Ma, Tuning the Spin State of Cobalt in a Co-La Heterometallic Complex through Controllable Coordination Sphere of La, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2011**, *50* (24), 5504–5508.

65. X. Zhang, V. Vieru, X. Feng, J.-L. Liu, Z. Zhang, B. Na, W. Shi, B.-W. Wang, A. K. Powell, L. F. Chibotaru, S. Gao, P. Cheng ja J. R. Long, Influence of Guest Exchange on the Magnetization Dynamics of Dilanthanide Single-Molecule-Magnet Nodes within a Metal-Organic Framework, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2015**, *54* (34), 9861–

9865.

66. P. Kumar, K.-H. Kim, E. E. Kwon ja J. E. Szulejko, Metal–organic frameworks for the control and management of air quality: advances and future direction, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4* (2), 345–361.

67. H. Zhang, J. Nai, L. Yu ja X. W. (David) Lou, Metal-Organic-Framework-Based Materials as Platforms for Renewable Energy and Environmental Applications, *Joule*, **2017**, *1* (1), 77–107.

68. Z. Hu, B. J. Deibert ja J. Li, Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43* (16), 5815–5840.

69. H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt ja S. Qiu, Twin copper source" growth of metal-organic framework membrane: Cu3(BTC)2 with high permeability and selectivity for recycling H2, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131* (5), 1646–1647.

70. B. Chen, S. Xiang ja G. Qian, Metal−Organic Frameworks with Functional Pores for Recognition of Small Molecules, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43* (8), 1115–1124.

71. X. Zhao, Y. Wang, D.-S. Li, X. Bu ja P. Feng, Metal-Organic Frameworks for Separation, *Adv. Mater.*, **2018**, *30* (37), 170 - 189.

72. X. Yang ja Q. Xu, Bimetallic Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17* (4), 1450–1455.

73. S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy ja A. J. Matzger, Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (33), 10870–10871.

74. Q.-G. Zhai, X. Bu, C. Mao, X. Zhao ja P. Feng, Systematic and Dramatic Tuning on Gas Sorption Performance in Heterometallic Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138* (8), 2524–2527.

75. A. Buragohain ja S. Biswas, Cerium-based azide- and nitro-functionalized UiO-66 frameworks as turn-on fluorescent probes for the sensing of hydrogen sulphide, *CrystEngComm*, **2016**, *18* (23), 4374–4381.

76. Y. Fan, J. C. Liu, D. C. Hu, X. Q. Yao ja Y. X. Yang, Two Zn(II) coordination polymers constructed by a new tricarboxylate and different N-containing ligands: synthesis, crystal structures, and selective luminescence sensing for Fe3+ in aqueous

solution, *J. Coord. Chem.*, **2016**, *69* (17), 2545–2552.

77. G. P. Li, G. Liu, Y. Z. Li, L. Hou, Y. Y. Wang ja Z. Zhu, Uncommon Pyrazoyl-Carboxyl Bifunctional Ligand-Based Microporous Lanthanide Systems: Sorption and Luminescent Sensing Properties, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55* (8), 3952–3959.

78. X. Shen ja B. Yan, Anionic metal-organic framework hybrids: Functionalization with lanthanide ions or cationic dyes and fluorescence sensing of small molecules, *RSC Adv.*, **2016**, *6* (34), 28165–28170.

79. M. L. Gao, N. Wei ja Z. B. Han, Anionic metal-organic framework for high-efficiency pollutant removal and selective sensing of Fe(III) ions, *RSC Adv.*, **2016**, *6* (65), 60940–60944.

80. C.-D. Wu ja M. Zhao, Incorporation of Molecular Catalysts in Metal-Organic Frameworks for Highly Efficient Heterogeneous Catalysis, *Adv. Mater.*, **2017**, *29* (14), 1605446.

81. J. P. S. Mowat, S. R. Miller, A. M. Z. Slawin, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook ja P. A. Wright, Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, *142* (1), 322–333.

82. R. Zou, P.-Z. Li, Y.-F. Zeng, J. Liu, R. Zhao, H. Duan, Z. Luo, J.-G. Wang, R. Zou ja Y. Zhao, Bimetallic Metal-Organic Frameworks: Probing the Lewis Acid Site for CO_2 Conversion, *Small*, **2016**, *12* (17), 2334–2343.

83. S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro ja K. Hashimoto, Synthesis and Alcohol Vapor Sensitivity of a Ferromagnetic Copper−Tungsten Bimetallic Assembly, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129* (11), 3084 - 3085.

84. T. Kirkkala, Lantanoideihin perustuvat luminoivat metallo-orgaaniset kahtaisionirakenteet, Jyväskylän yliopisto, 2016.

85. J. Heikkilä, Metalliorgaaniset verkkorakenteet ja niiden käyttö hiilidioksidin talteenotossa, Jyväskylän Yliopisto, 2018.

86. E. Lehtimäki, Binäärisiin typpiligandeihin ja niiden happojohdannaisiin perustuvat metallo-orgaaniset koordinaatiopolymeerit, Jyväskylän yliopisto, 2013.

87. M. Akhtar, M. Fettouhi, M. Ahmed, I. U. Khan, S. Ahmad ja IUCr, *N* , *N* , *N ′*, *N ′*-

Tetramethylethylenediammonium tetrachloridozincate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, **2013**, *69* (12), 642–642.

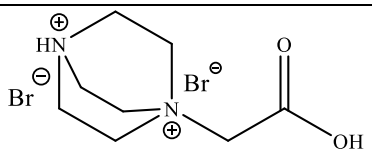
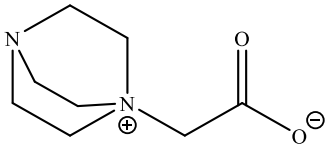
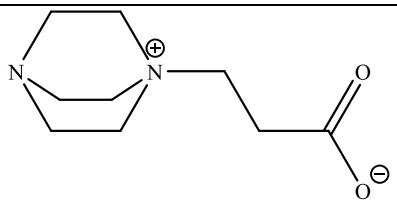
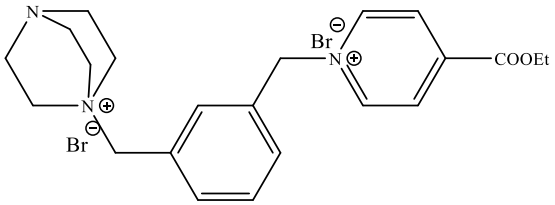
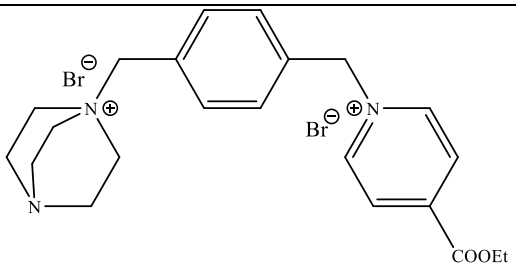
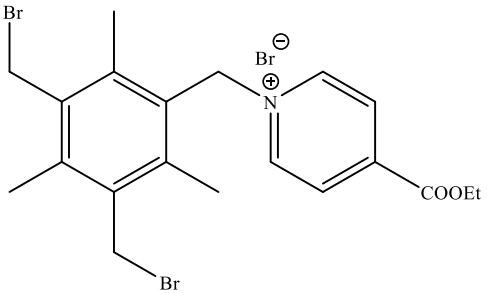
88. P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, W. Perdoch ja M. Szafran, DABCO mono-betaine hydrate studied by X-ray diffraction, DFT calculations and spectroscopic methods, *J. Mol. Struct.*, **2009**, *933* (1–3), 46–52.

89. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot ja S. C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **2016**, *72* (2), 171–179.

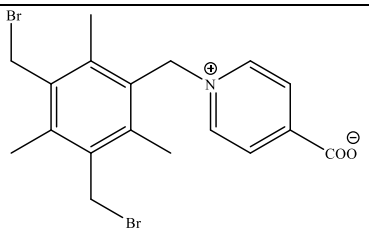
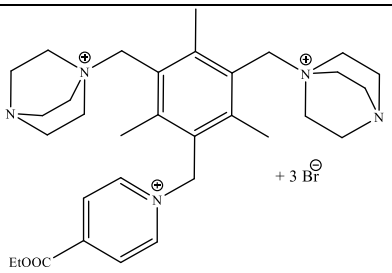
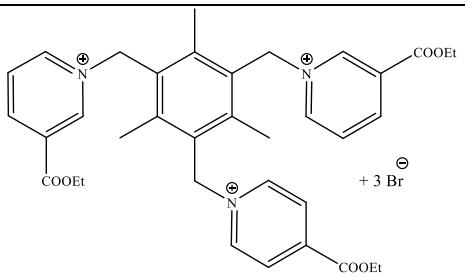
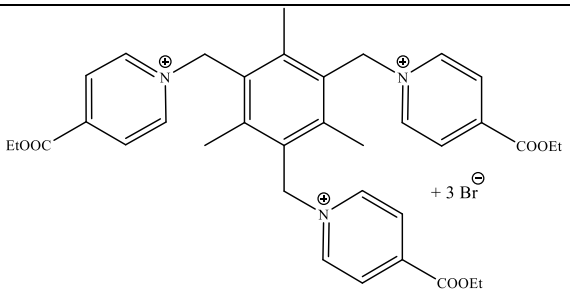
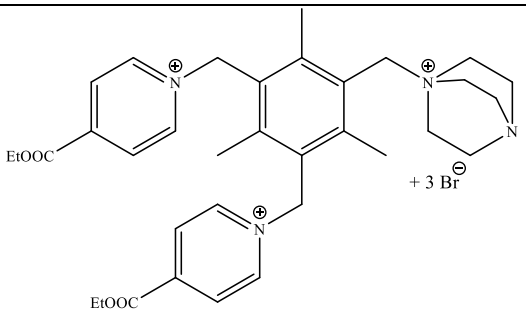
16. LIITTEET

LIITE 1	Syntetisoidut tuotteet, synteesikoodit, tuotteiden numerointi, rakenne, moolimassat, sekä saantoprosentit (Taulukot 23 – 24)
LIITE 2	NMR-spektrit
LIITE 3	Kideparametritaulukot (Taulukot 25 – 27)
LIITE 4	Synteesituotteiden liukoisuudet (Taulukko 28)
LIITE 5	TG-käyrät

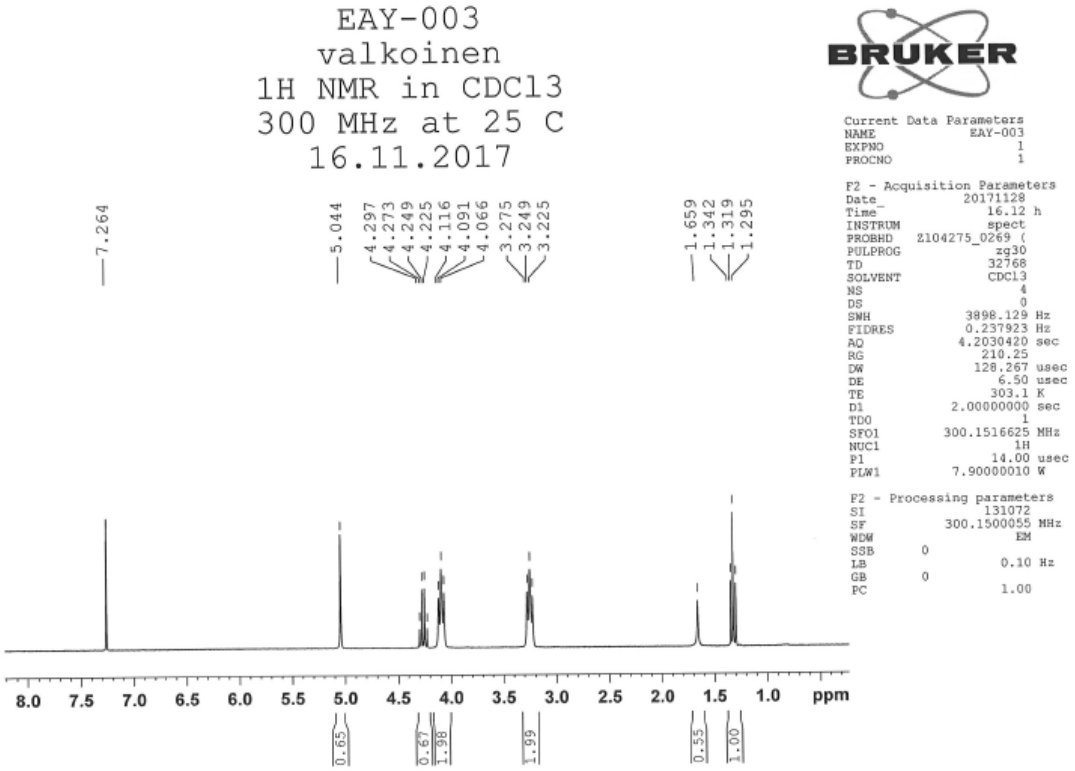
Taulukko 23: Synteesien koodit, tuotteiden numerointi, rakenne, moolimassa sekä saantoprosentti. Tuotteet **1 - 6.2**.

Synteesi-koodi	Tuotteen numero	Tuotteen rakenne	M (g/mol)	Saanto (%)
EAY-003-de-a EAY-003-de-a2	**1** **1.1**		332,04	55,0
EAY-003-de-b EAY-003-de-b2	**2** **2.1**		170,21	23,1
EAY-013	**3**		184,24	11,2
EAY-014 EAY-014-2 EAY-014-3	**4** **4.1** **4.2**		527,30	-
EAY-015	**5**		527,30	65,4
EAY-016 EAY-016-B	**6** **6.1** **6.2**		550,13	90,6

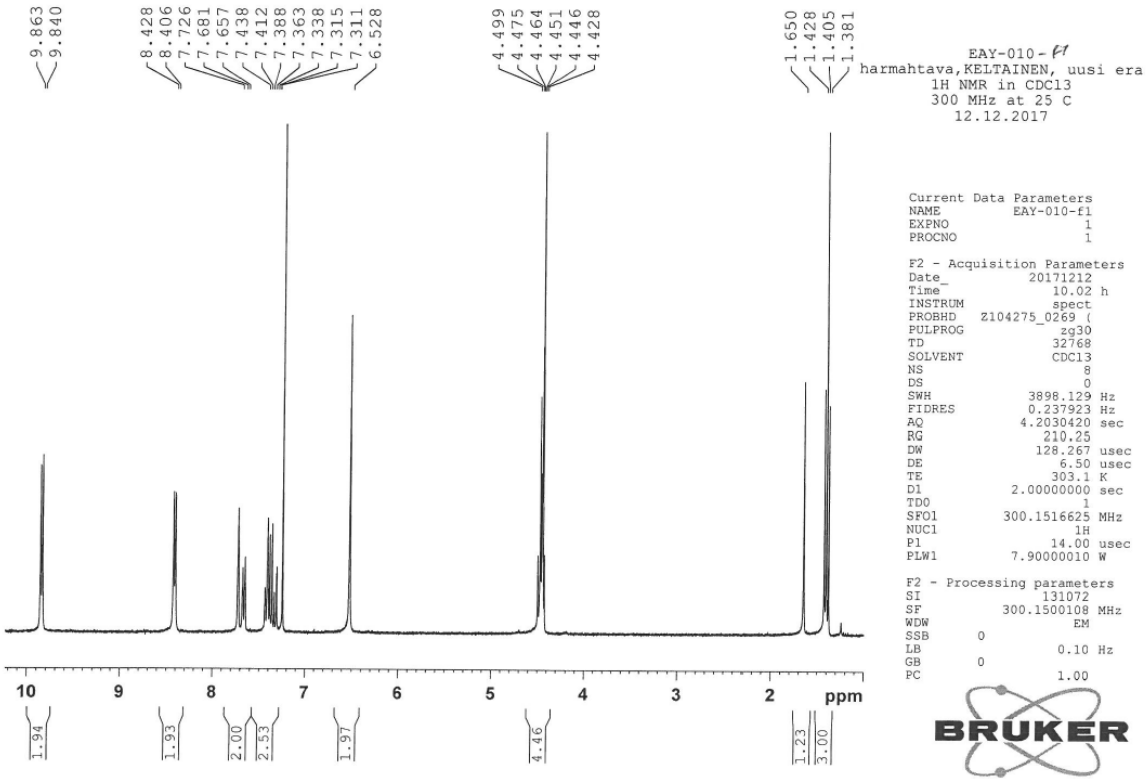
Taulukko 24: Synteesien koodit, tuotteiden numerointi, rakenne, moolimassa sekä saantoprosentti. Tuotteet **6.3** – **10.1**.

Synteesi-koodi	Tuotteen numero	Tuotteen rakenne	M (g/mol)	Saanto (%)
EAY-016-de	**6.3**		441,16	16,3
EAY-017 EAY-017-2 EAY-017-3	**7** **7.1** **7.2**		774,48	-
EAY-018 EAY-018-2	**8** **8.1**		851,45	-
EAY-019	**9**		852,46	87,8
EAY-020 EAY-020-B	**10** **10.1**		813,47	-

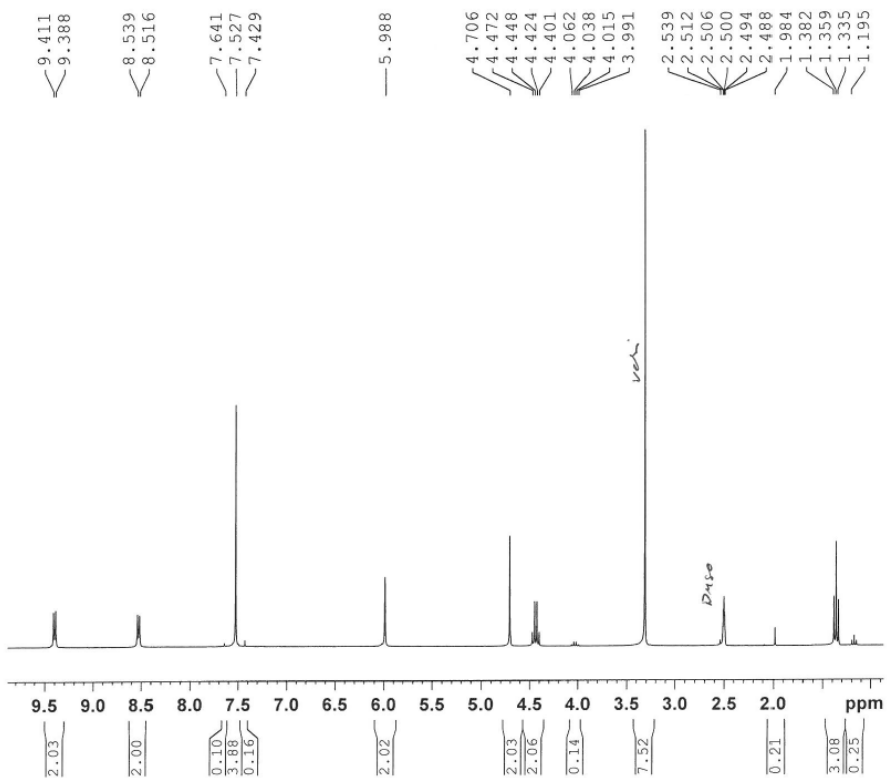
2A


EAY-003
valkoinen
1H NMR in CDCl3
300 MHz at 25 C
16.11.2017
7.264
5.044
4.297
4.273
4.249
4.225
4.116
4.091
4.066
3.275
3.249
3.225
1.659
1.342
1.319
1.295
8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 ppm
0.65
0.67
1.98
1.99
0.55
1.00
BRUKER
Current Data Parameters
NAME EAY-003
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171128
Time 16.12 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 4
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500055 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00

2B


9.863
9.840
8.428
8.406
7.726
7.681
7.657
7.438
7.412
7.388
7.363
7.338
7.315
7.311
6.528
4.499
4.475
4.464
4.451
4.446
4.428
1.650
1.428
1.405
1.381
EAY-010-f1
harmahtava,KELTAINEN, uusi era
1H NMR in CDCl3
300 MHz at 25 C
12.12.2017
10 9 8 7 6 5 4 3 2 ppm
1.94
1.93
2.00
2.53
1.97
4.46
1.23
3.00
BRUKER
Current Data Parameters
NAME EAY-010-f1
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171212
Time 10.02 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500108 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00

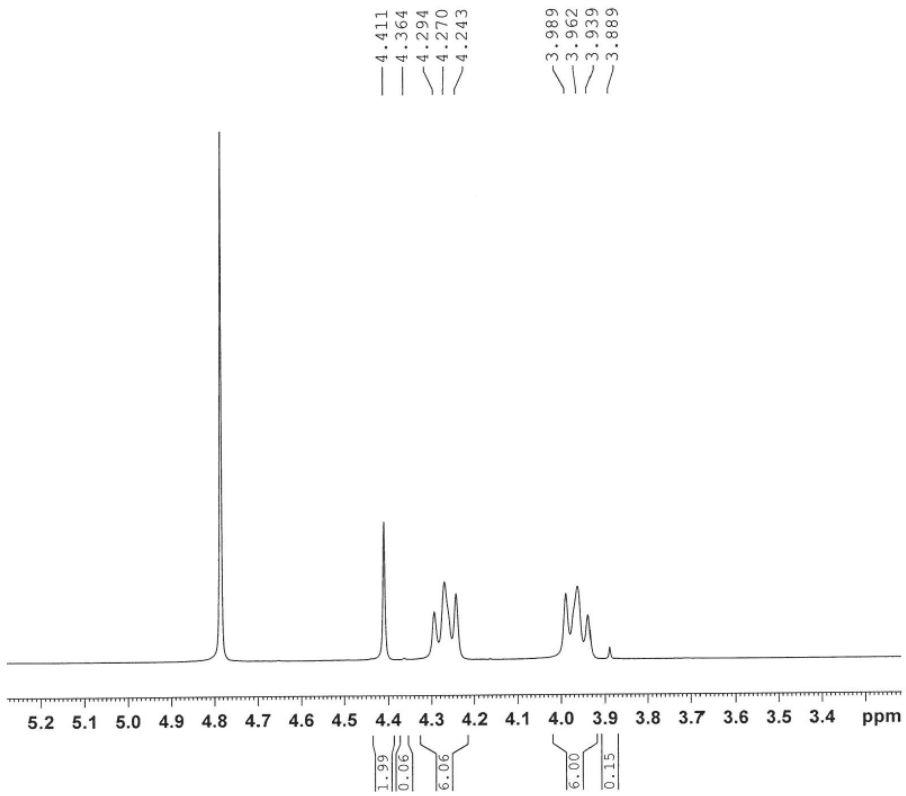
2C



EAY-012
KELTAINEN, iso era
1H NMR in DMSO
300 MHz at 25 C
15.12.2017

```
Current Data Parameters
NAME              EAY-012b
EXPNO                    1
PROCNO                   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_              20171215
Time                  14.44 h
INSTRUM               spect
PROBHD    Z104275_0269 (
PULPROG                zg30
TD                    32768
SOLVENT                DMSO
NS                        8
DS                        0
SWH                3898.129 Hz
FIDRES            0.237923 Hz
AQ               4.2030420 sec
RG                  210.25
DW                 128.267 usec
DE                    6.50 usec
TE                   303.1 K
D1              2.00000000 sec
TD0                       1
SFO1           300.1516625 MHz
NUC1                     1H
P1                   14.00 usec
PLW1            7.90000010 W

F2 - Processing parameters
SI                   131072
SF              300.1500035 MHz
WDW                      EM
SSB        0
LB                    0.10 Hz
GB         0
PC                    1.00
```

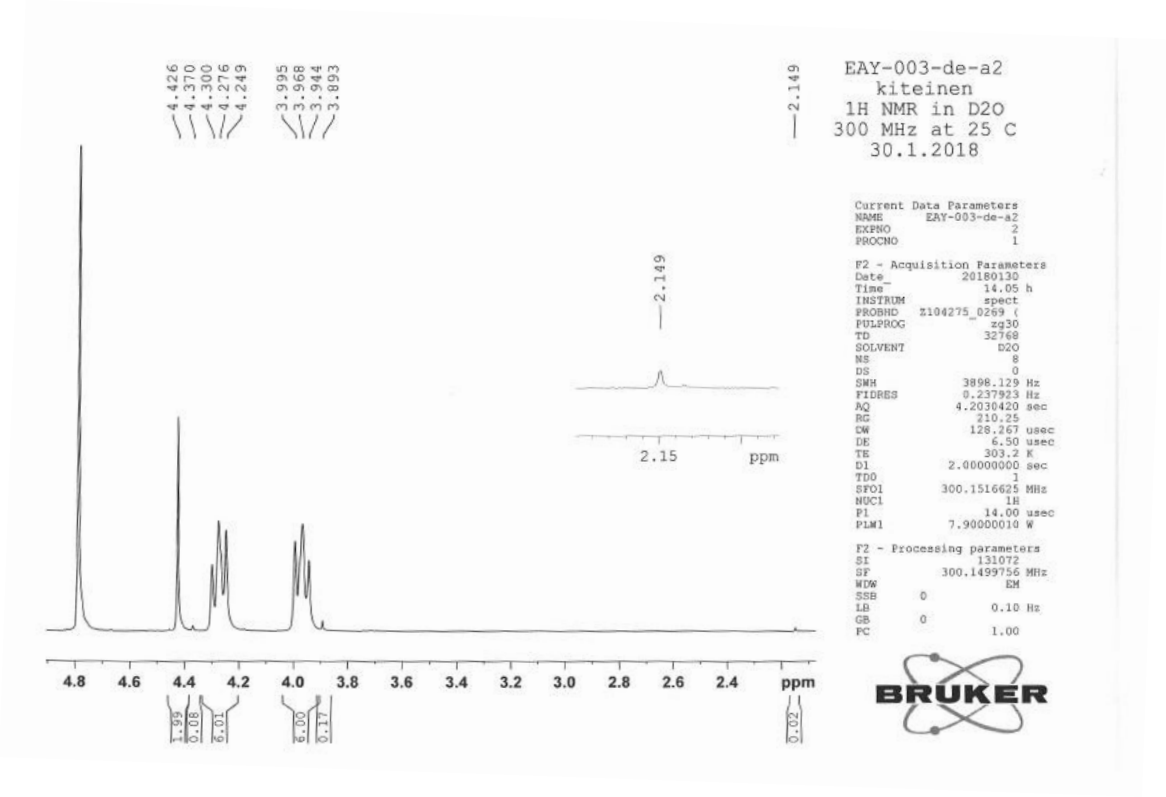
2D



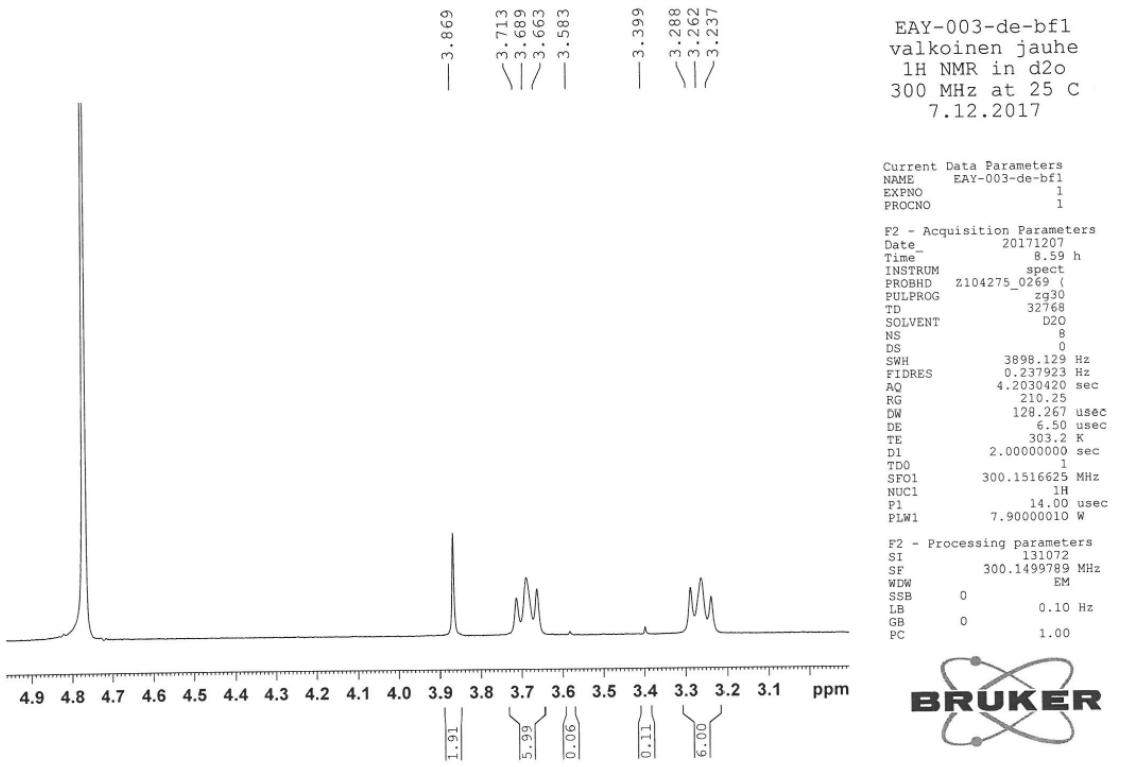
EAY-003-de-af1
kiteinen
1H NMR in d2o
300 MHz at 25 C
7.12.2017

```
Current Data Parameters
NAME      EAY-003-de-af1
EXPNO                    1
PROCNO                   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_              20171207
Time                   9.08 h
INSTRUM               spect
PROBHD    Z104275_0269 (
PULPROG                zg30
TD                    32768
SOLVENT                 D2O
NS                        8
DS                        0
SWH                3898.129 Hz
FIDRES            0.237923 Hz
AQ               4.2030420 sec
RG                  210.25
DW                 128.267 usec
DE                    6.50 usec
TE                   303.2 K
D1              2.00000000 sec
TD0                       1
SFO1           300.1516625 MHz
NUC1                     1H
P1                   14.00 usec
PLW1            7.90000010 W

F2 - Processing parameters
SI                   131072
SF              300.1499758 MHz
WDW                      EM
SSB        0
LB                    0.10 Hz
GB         0
PC                    1.00
```

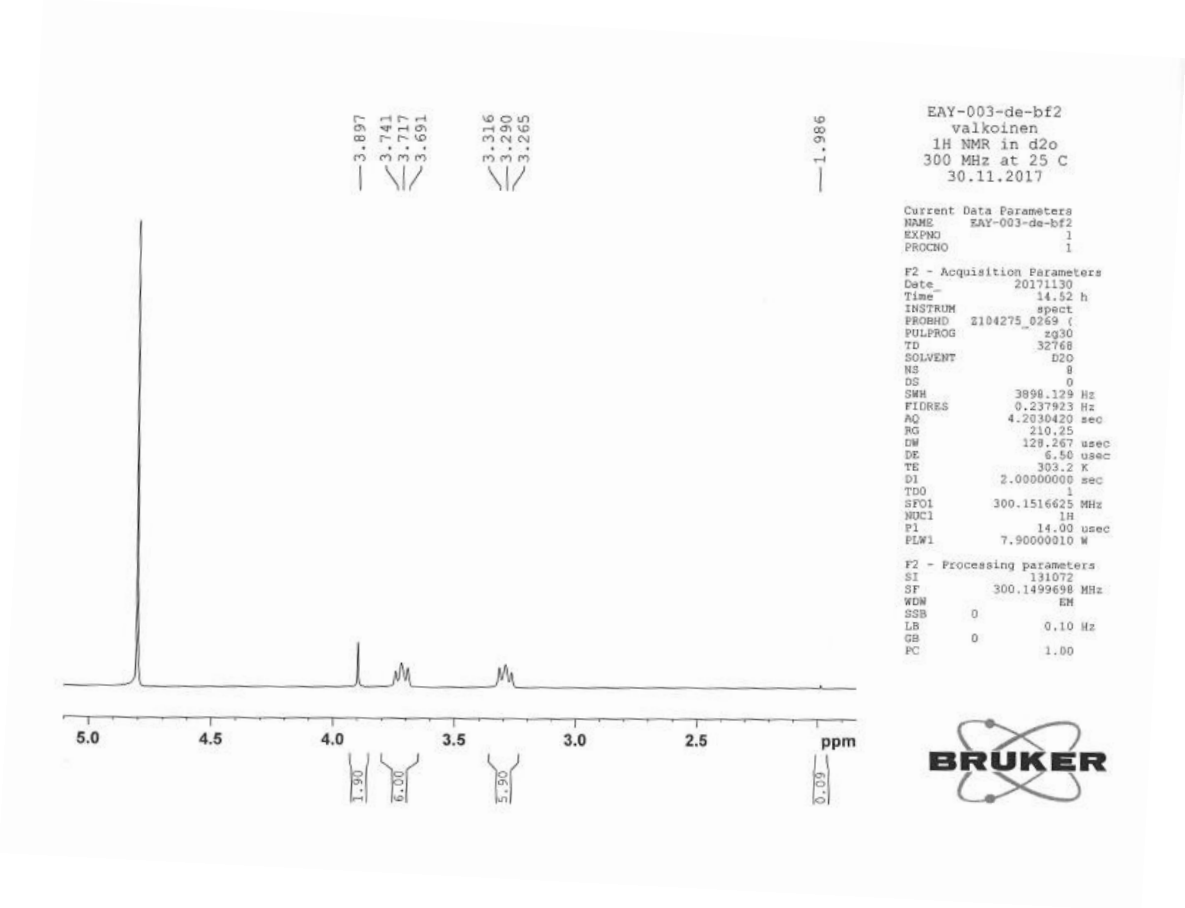
2E


4.426
4.370
4.300
4.276
4.249
3.995
3.968
3.944
3.893
2.149
EAY-003-de-a2
kiteinen
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
30.1.2018
Current Data Parameters
NAME EAY-003-de-a2
EXPNO 2
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180130
Time 14.05 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499756 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
2.149
2.15
ppm
4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 ppm
1.99
0.08
6.01
2.00
0.17
0.02
BRUKER

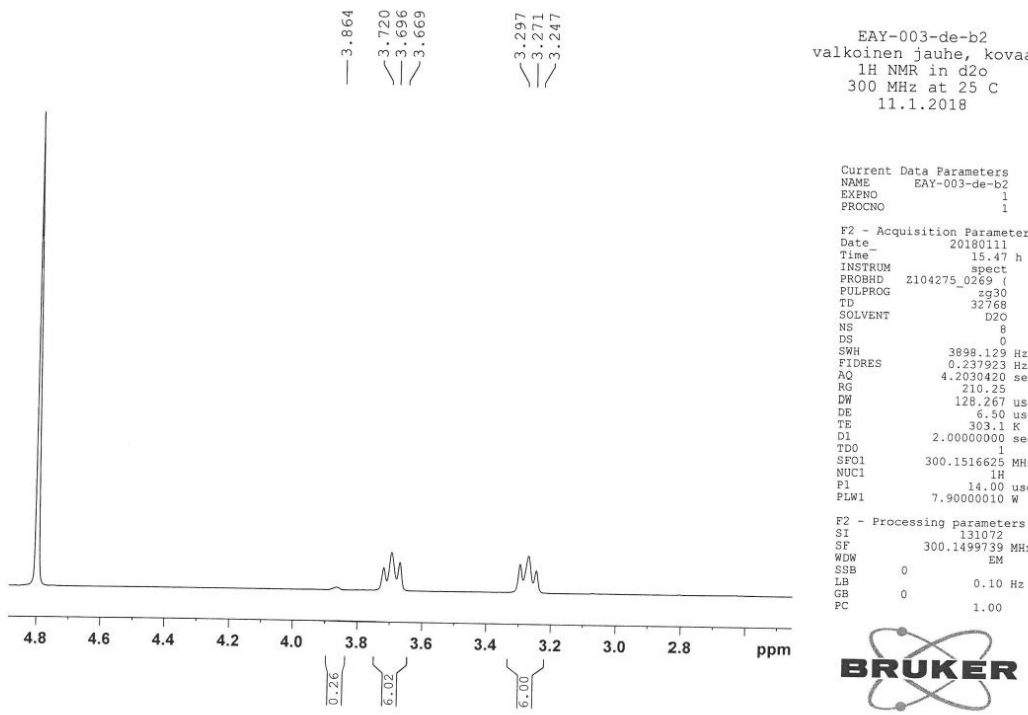
2F


3.869
3.713
3.689
3.663
3.583
3.399
3.288
3.262
3.237
EAY-003-de-bf1
valkoinen jauhe
1H NMR in d2o
300 MHz at 25 C
7.12.2017
Current Data Parameters
NAME EAY-003-de-bf1
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171207
Time 8.59 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499789 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
4.9 4.8 4.7 4.6 4.5 4.4 4.3 4.2 4.1 4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 ppm
1.91
5.99
0.06
0.11
6.00
BRUKER

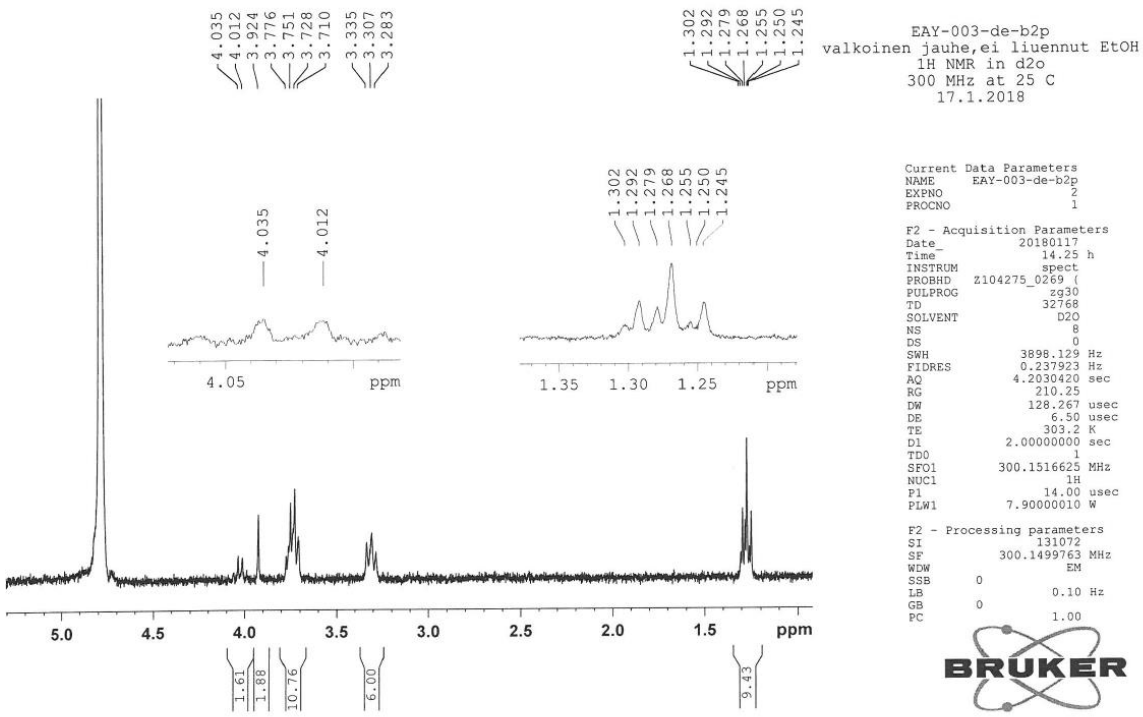
2G


3.897
3.741
3.717
3.691
3.316
3.290
3.265
1.986
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
ppm
1.90
6.00
5.90
0.09
EAY-003-de-bf2
valkoinen
1H NMR in d2o
300 MHz at 25 C
30.11.2017
Current Data Parameters
NAME EAY-003-de-bf2
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171130
Time 14.52 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499698 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

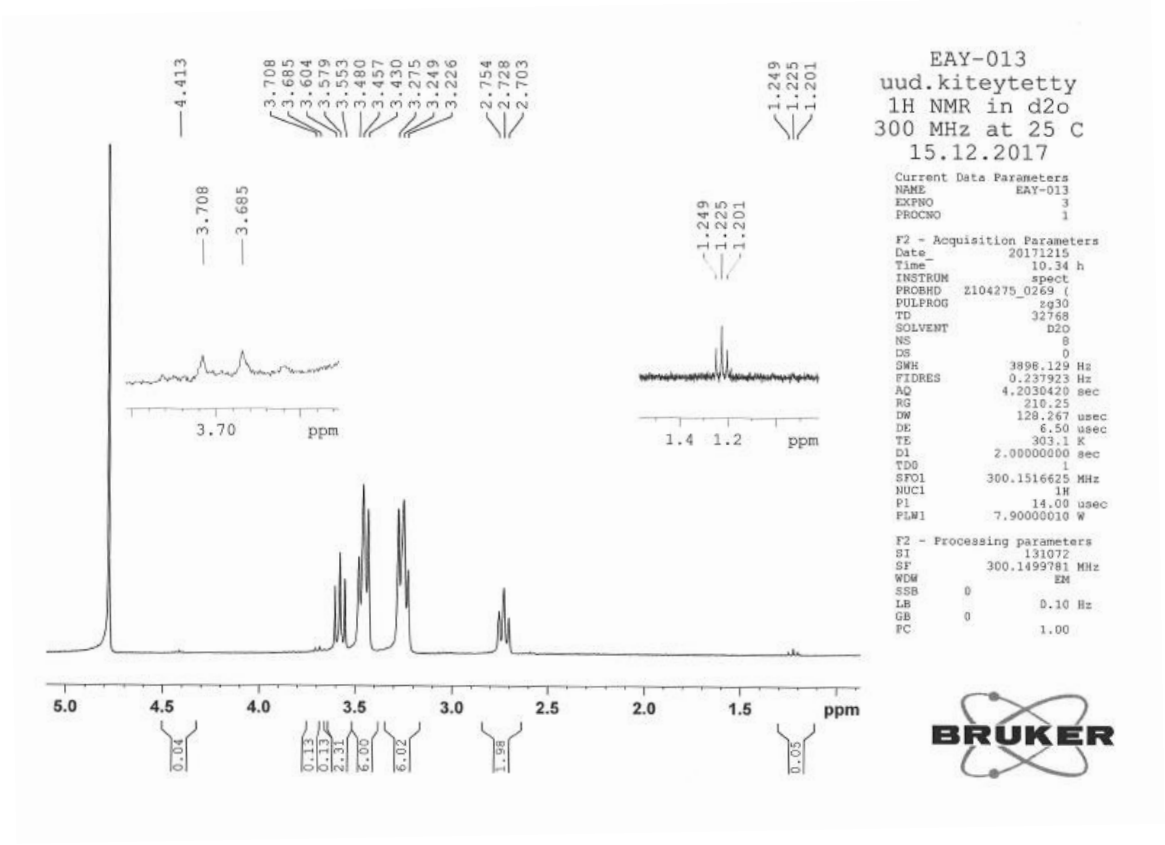
2H


3.864
3.720
3.696
3.669
3.297
3.271
3.247
4.8
4.6
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
ppm
0.26
6.02
6.00
EAY-003-de-b2
valkoinen jauhe, kovaa
1H NMR in d2o
300 MHz at 25 C
11.1.2018
Current Data Parameters
NAME EAY-003-de-b2
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180111
Time 15.47 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499739 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

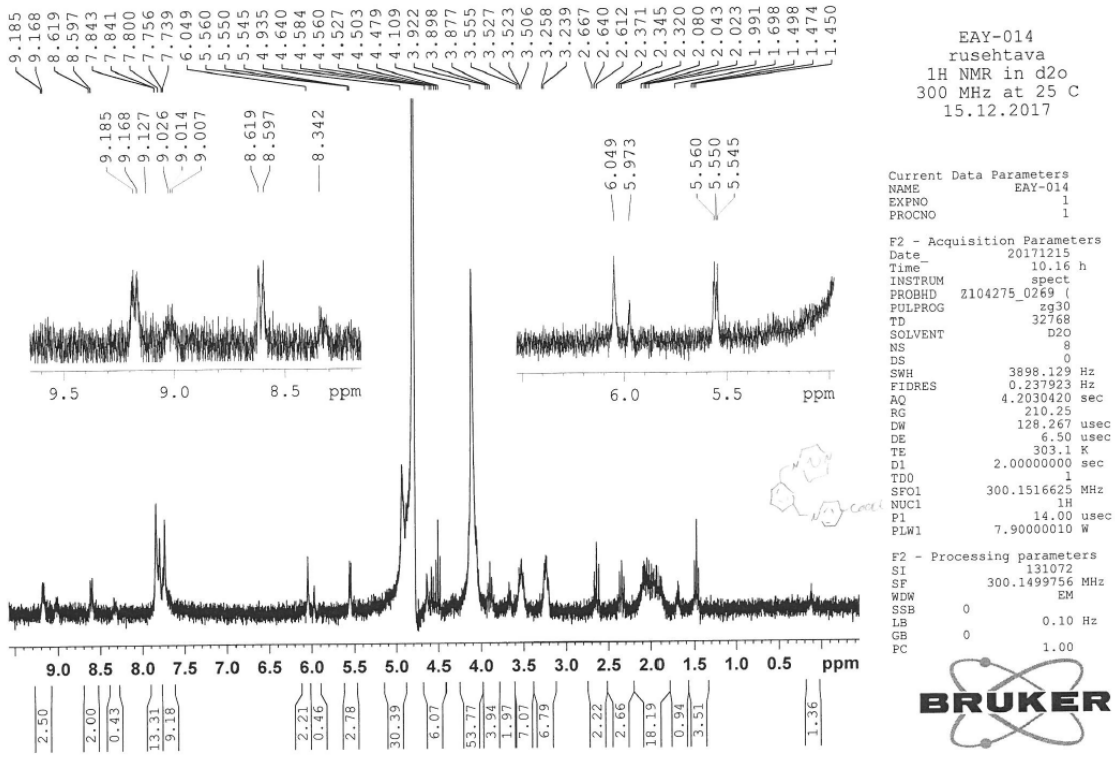
2I


4.035
4.012
3.924
3.776
3.751
3.728
3.710
3.335
3.307
3.283
1.302
1.292
1.279
1.268
1.255
1.250
1.245
EAY-003-de-b2p
valkoinen jauhe,ei liuennut EtOH
1H NMR in d2o
300 MHz at 25 C
17.1.2018
4.05
ppm
1.35
1.30
1.25
ppm
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
ppm
1.61
1.88
10.76
6.00
9.43
Current Data Parameters
NAME EAY-003-de-b2p
EXPNO 2
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180117
Time 14.25 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499763 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

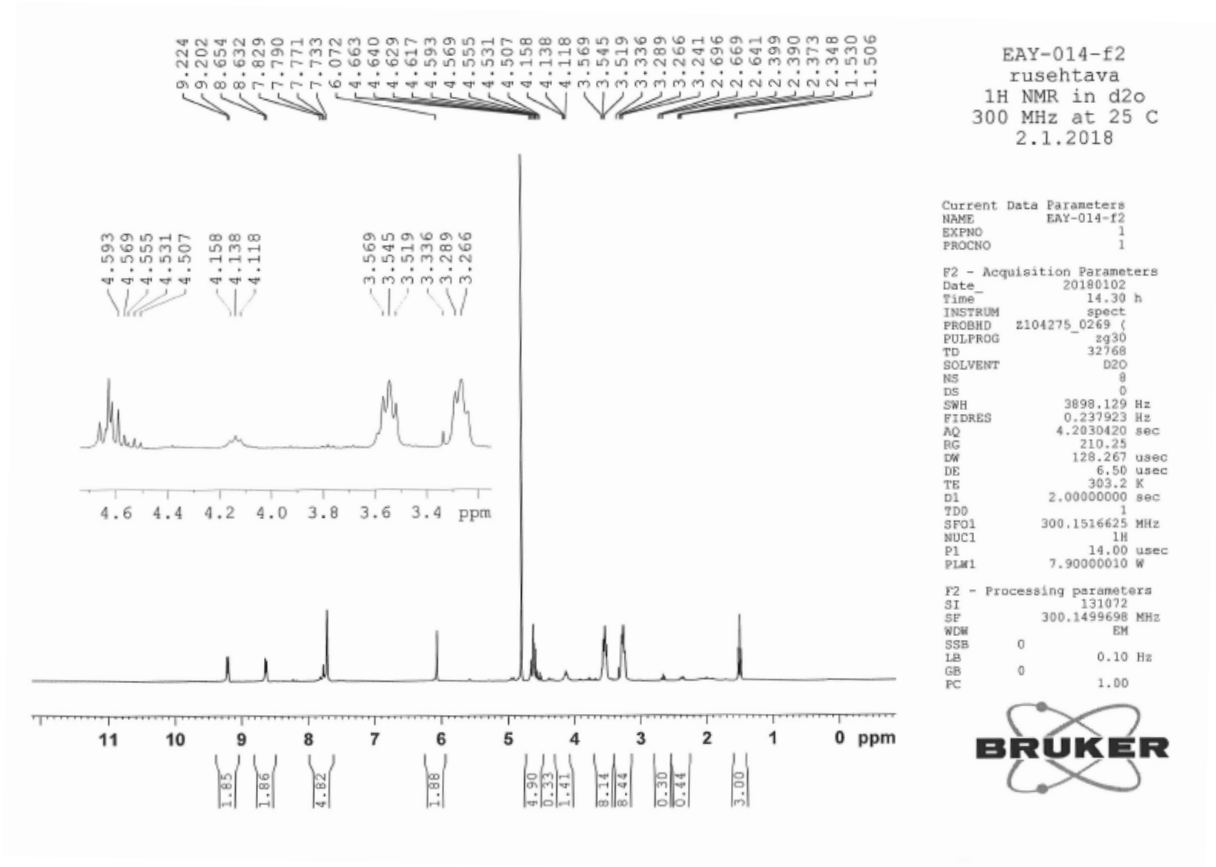
2J


4.413
3.708
3.685
3.604
3.579
3.553
3.480
3.457
3.430
3.275
3.249
3.226
2.754
2.728
2.703
1.249
1.225
1.201
EAY-013
uud.kiteytetty
1H NMR in d2o
300 MHz at 25 C
15.12.2017
3.70
ppm
1.4
1.2
ppm
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
ppm
0.04
0.13
0.13
2.31
2.00
6.02
1.98
0.05
Current Data Parameters
NAME EAY-013
EXPNO 3
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171215
Time 10.34 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499781 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

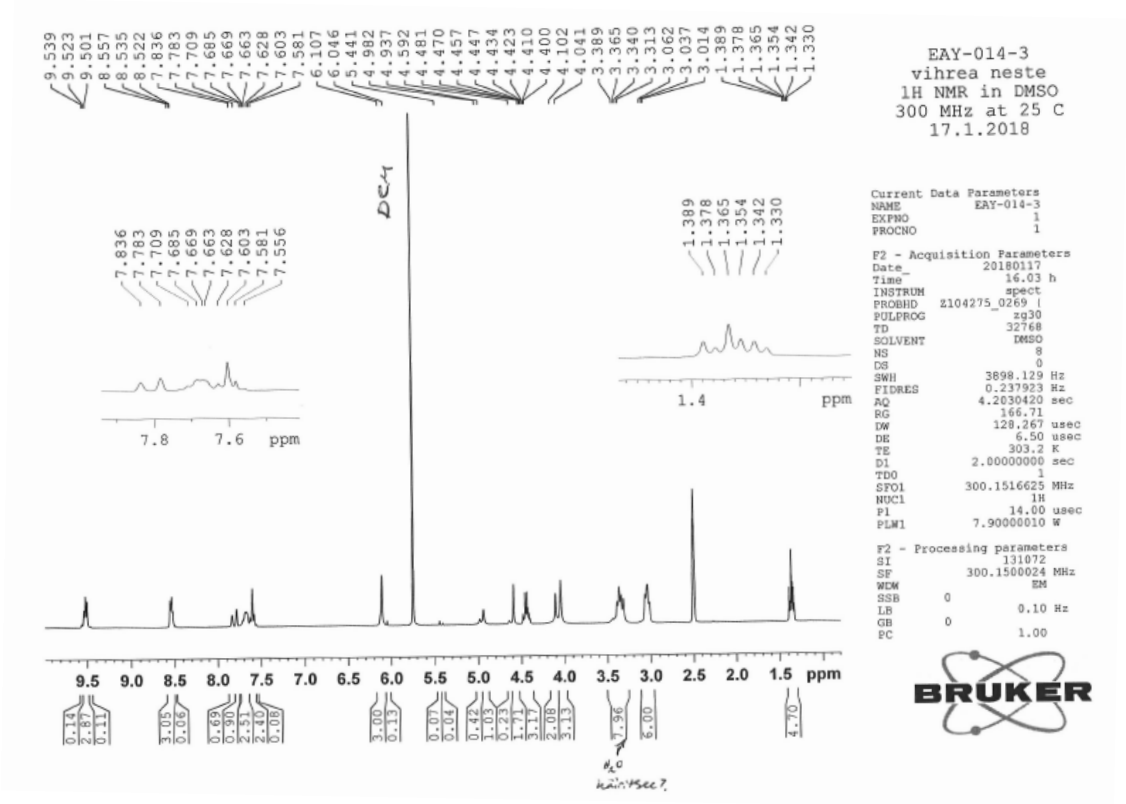
2K


EAY-014
rusehtava
1H NMR in d2o
300 MHz at 25 C
15.12.2017
Current Data Parameters
NAME EAY-014
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171215
Time 10.16 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499756 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

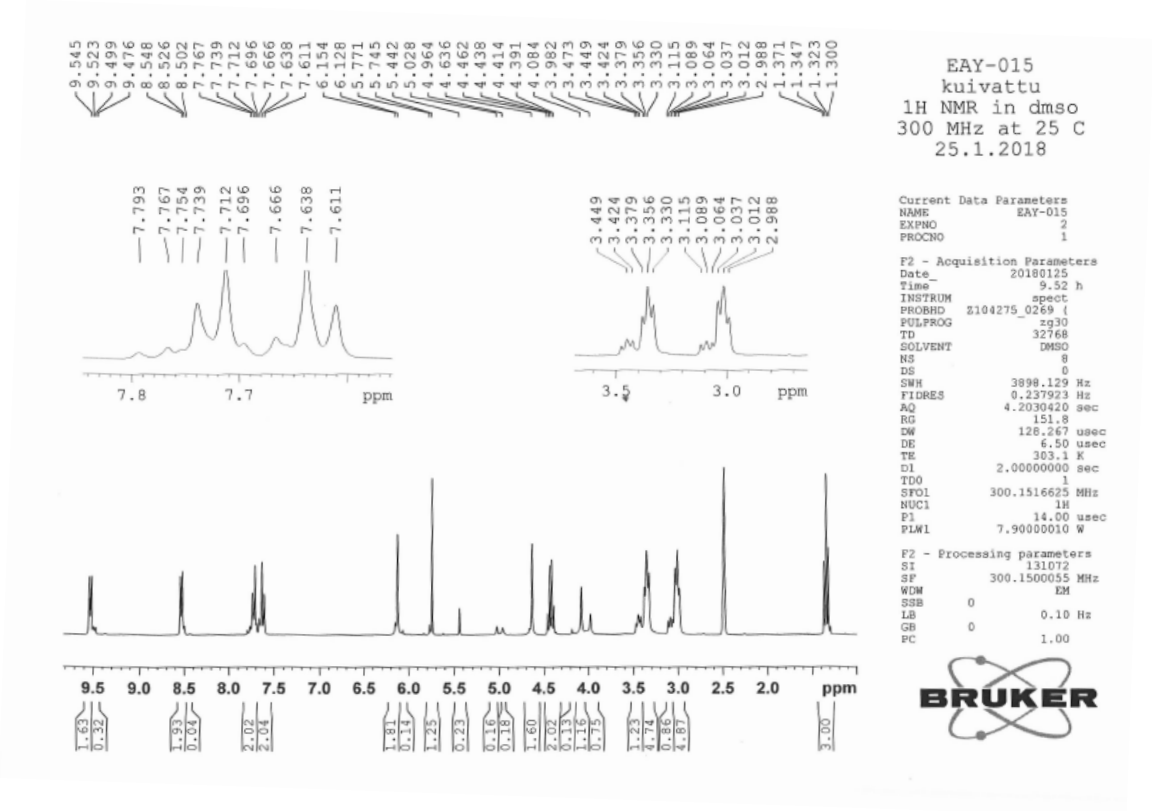
2L


EAY-014-f2
rusehtava
1H NMR in d2o
300 MHz at 25 C
2.1.2018
Current Data Parameters
NAME EAY-014-f2
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180102
Time 14.30 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499698 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

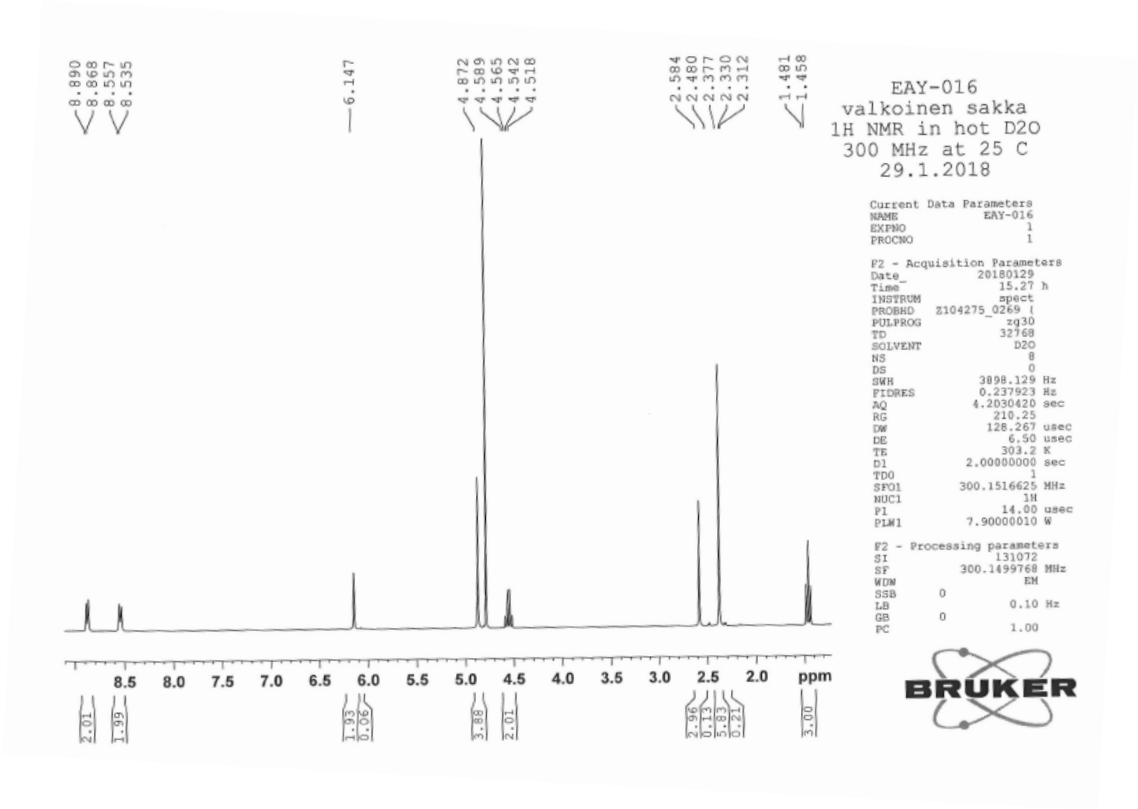
2M


EAY-014-3
vihrea neste
1H NMR in DMSO
300 MHz at 25 C
17.1.2018
DCM
Current Data Parameters
NAME EAY-014-3
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180117
Time 16.03 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 166.71
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500024 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

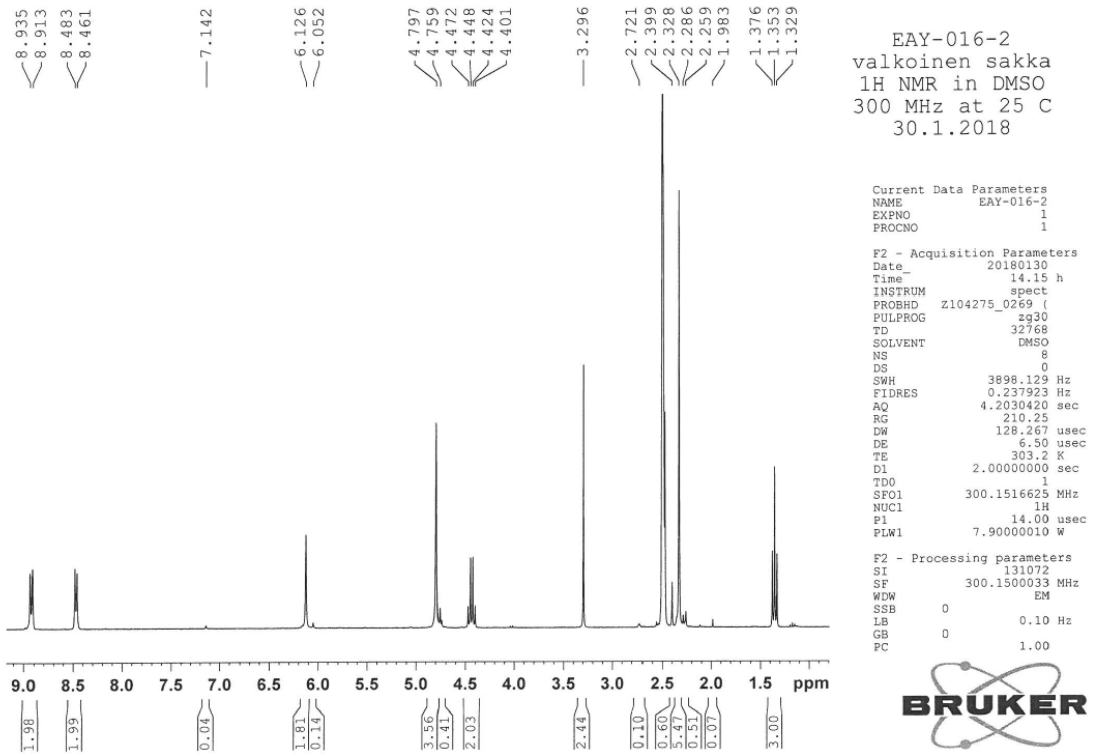
2N


EAY-015
kuivattu
1H NMR in dmso
300 MHz at 25 C
25.1.2018
Current Data Parameters
NAME EAY-015
EXPNO 2
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180125
Time 9.52 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 151.8
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500055 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

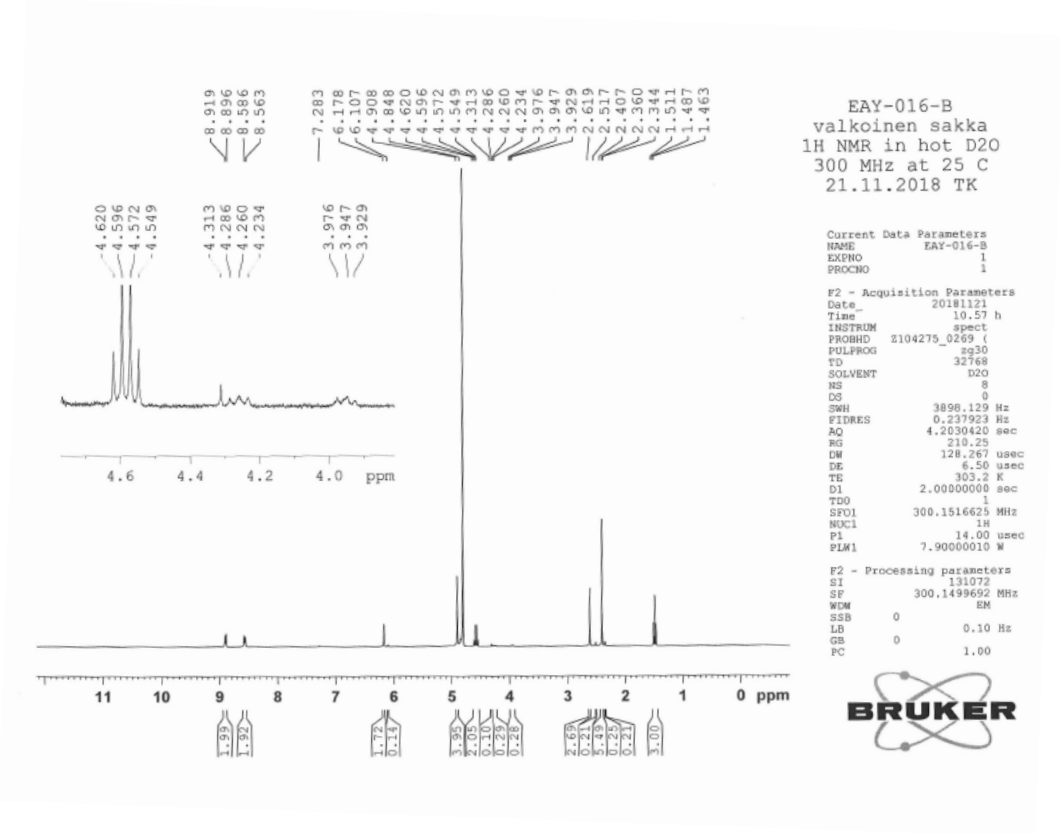
2O


8.890
8.868
8.557
8.535
6.147
4.872
4.589
4.565
4.542
4.518
2.584
2.480
2.377
2.330
2.312
1.481
1.458
EAY-016
valkoinen sakka
1H NMR in hot D2O
300 MHz at 25 C
29.1.2018
Current Data Parameters
NAME EAY-016
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180129
Time 15.27 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499768 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 ppm
2.01
1.99
1.93
0.06
3.88
2.01
2.96
0.13
5.83
0.21
3.00
BRUKER

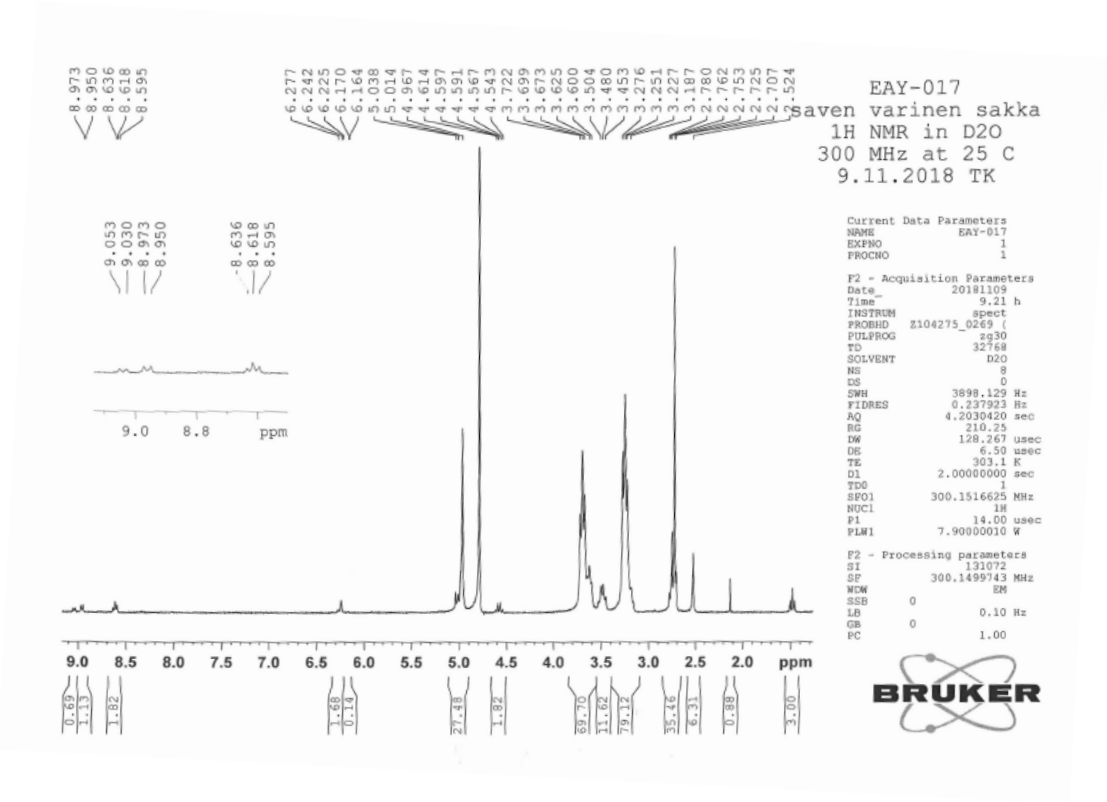
2P


8.935
8.913
8.483
8.461
7.142
6.126
6.052
4.797
4.759
4.472
4.448
4.424
4.401
3.296
2.721
2.399
2.328
2.286
2.259
1.983
1.376
1.353
1.329
EAY-016-2
valkoinen sakka
1H NMR in DMSO
300 MHz at 25 C
30.1.2018
Current Data Parameters
NAME EAY-016-2
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180130
Time 14.15 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500033 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 ppm
1.98
1.99
0.04
1.81
0.14
3.56
0.41
2.03
2.44
0.10
0.60
5.47
0.51
0.07
3.00
BRUKER

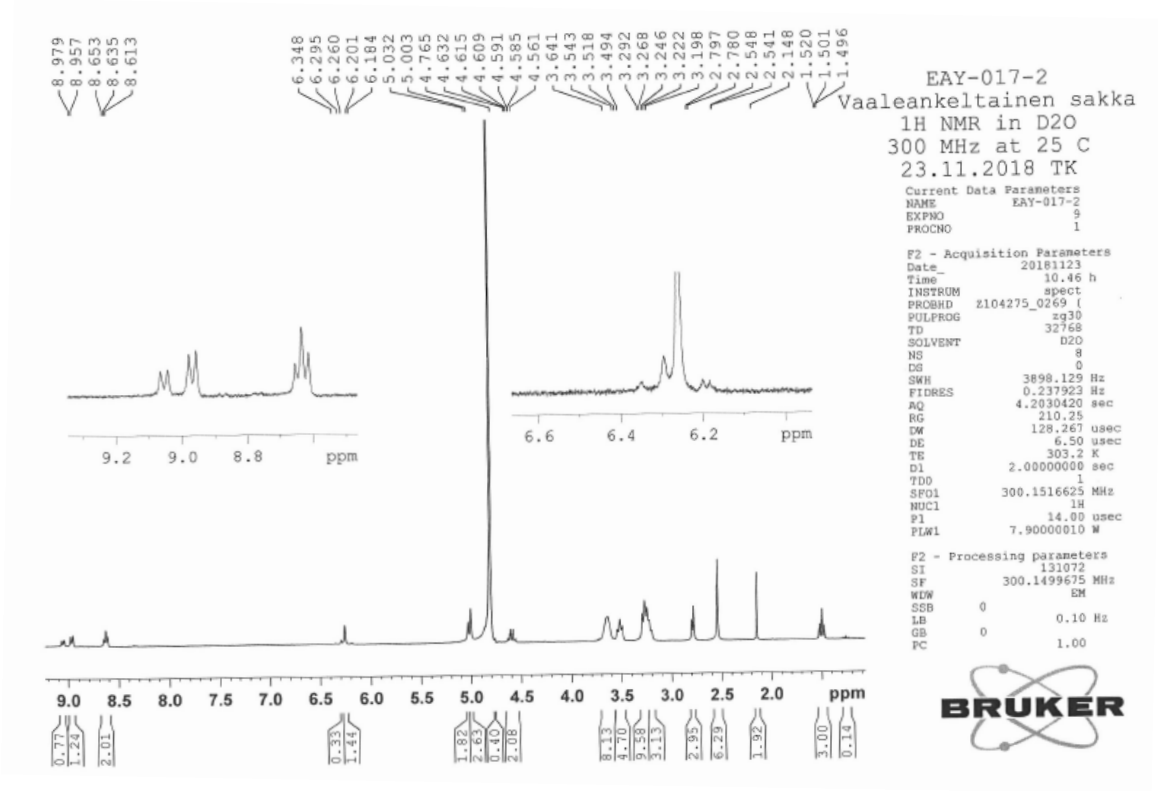
2Q


EAY-016-B
valkoinen sakka
1H NMR in hot D2O
300 MHz at 25 C
21.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-016-B
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181121
Time 10.57 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499692 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

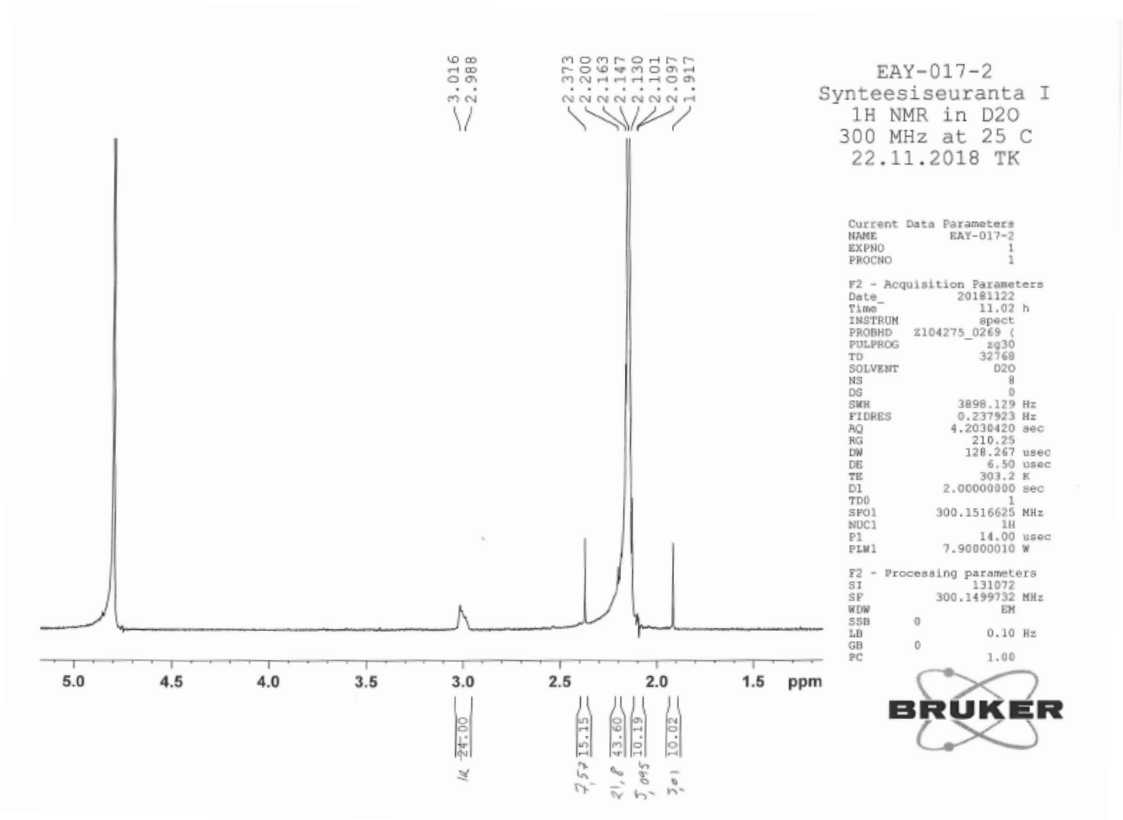
2R

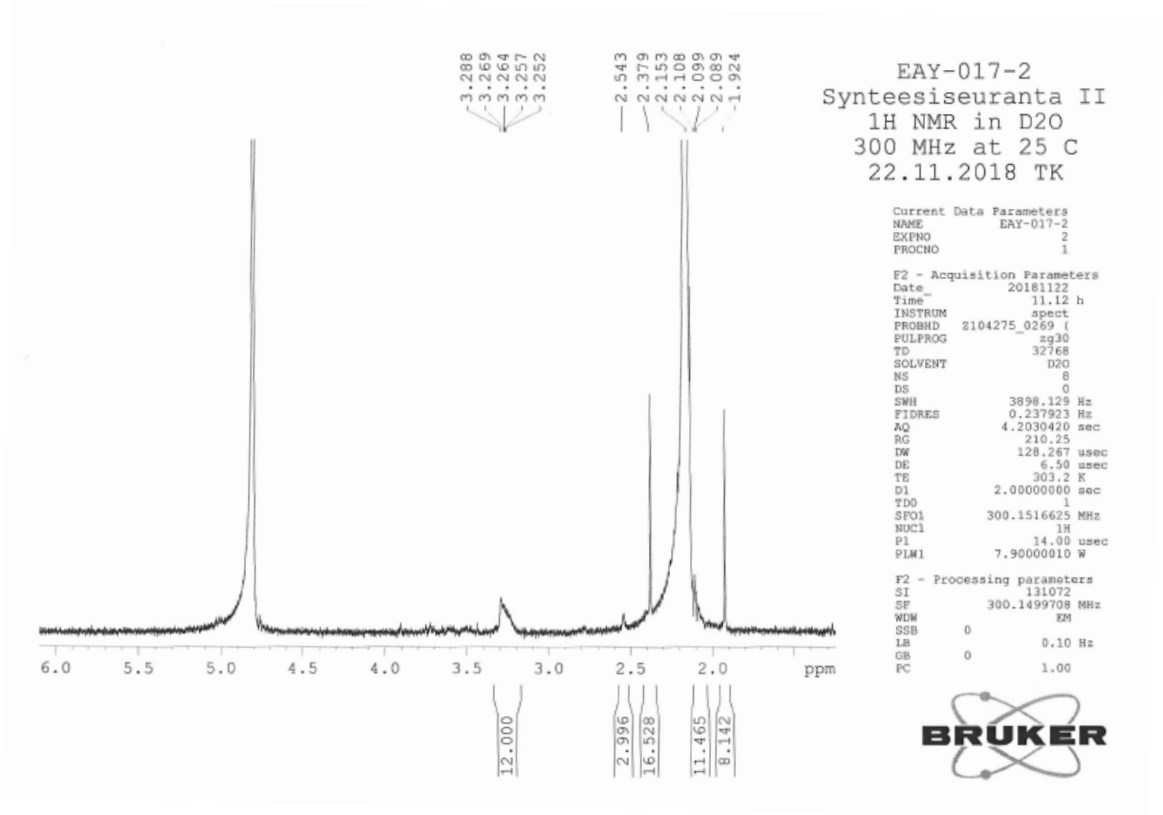

EAY-017
saven varinen sakka
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
9.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-017
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181109
Time 9.21 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499743 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

2S

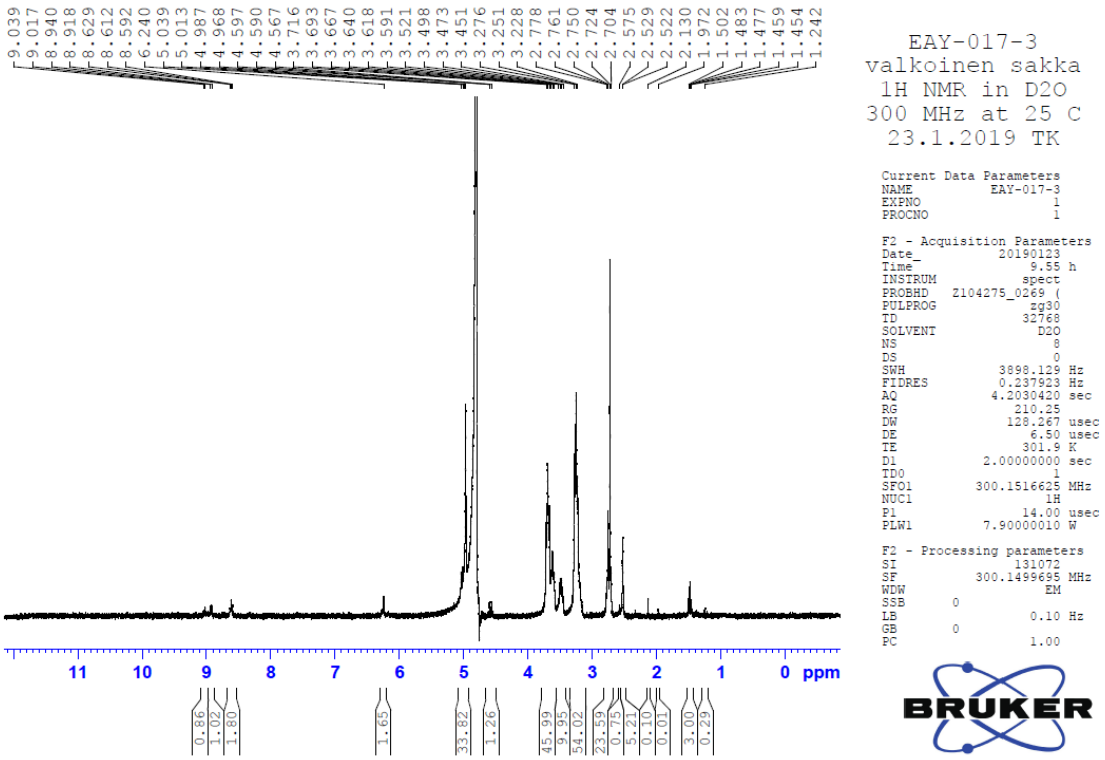

8.979
8.957
8.653
8.635
8.613
6.348
6.295
6.260
6.201
6.184
5.032
5.003
4.765
4.632
4.615
4.609
4.591
4.585
4.561
3.641
3.543
3.518
3.494
3.292
3.268
3.246
3.222
3.198
2.797
2.780
2.548
2.541
2.148
1.520
1.501
1.496
EAY-017-2
Vaaleankeltainen sakka
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
23.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-017-2
EXPNO 9
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181123
Time 10.46 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499675 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
9.2 9.0 8.8 ppm
6.6 6.4 6.2 ppm
9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 ppm
0.77
1.24
2.01
0.33
1.44
1.82
2.64
0.40
2.08
8.13
4.70
9.58
3.13
2.95
6.29
1.92
3.00
0.14
BRUKER

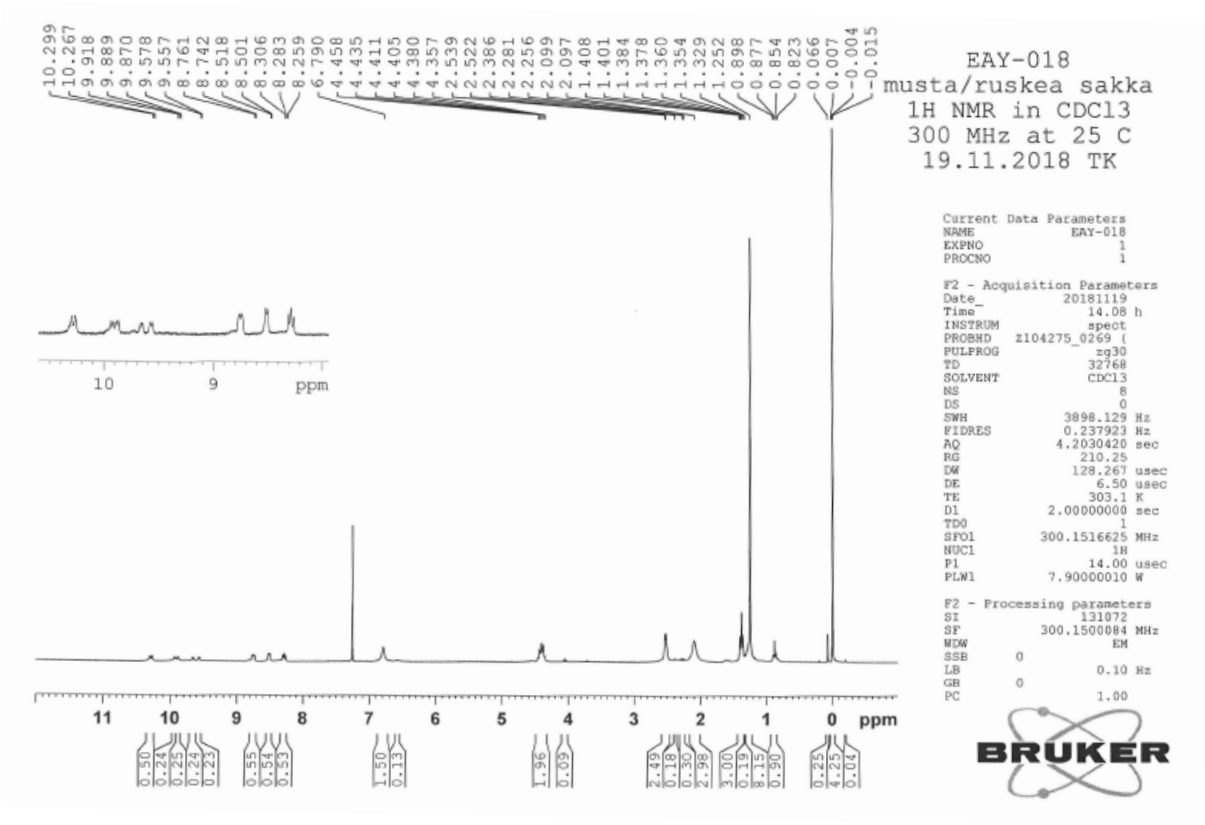
2T


3.016
2.988
2.373
2.200
2.163
2.147
2.130
2.101
2.097
1.917
EAY-017-2
Synteesiseuranta I
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
22.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-017-2
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181122
Time 11.02 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499732 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 ppm
24.00
15.15
43.60
10.19
10.02
BRUKER

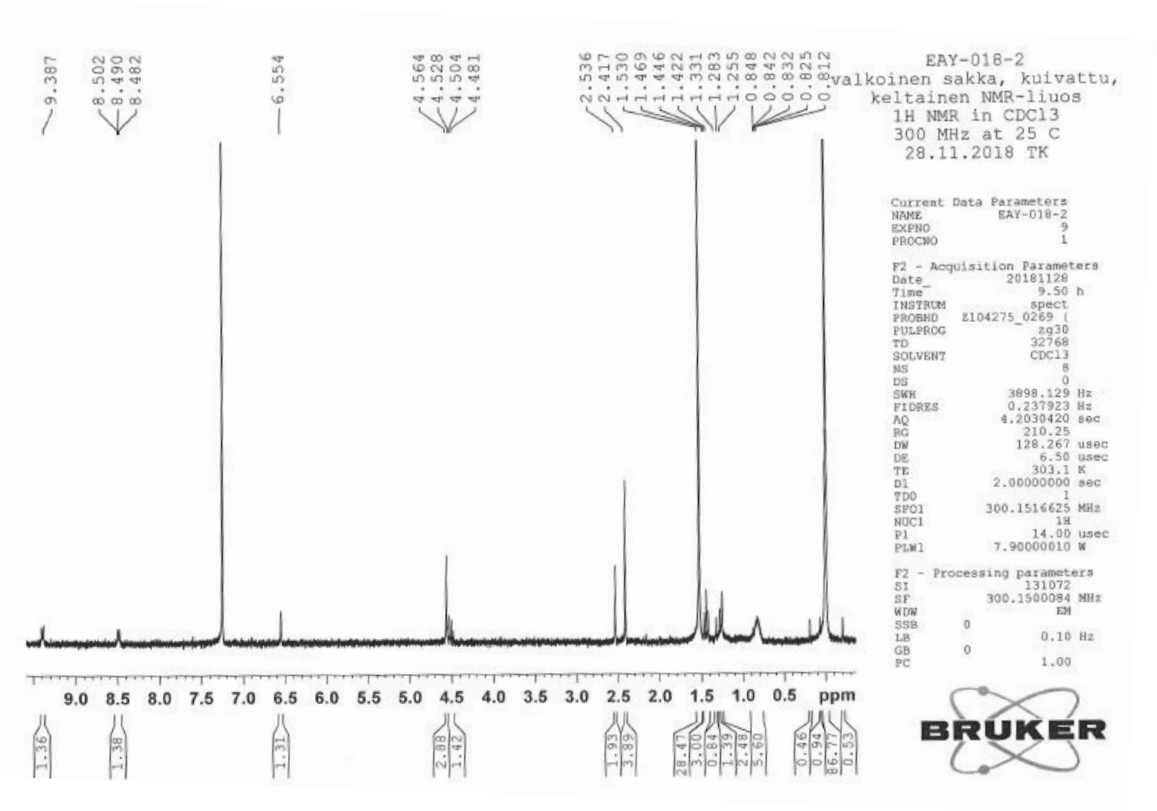

3.288
3.269
3.264
3.257
3.252
2.543
2.379
2.153
2.108
2.099
2.089
1.924
EAY-017-2
Synteesiseuranta II
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
22.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-017-2
EXPNO 2
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181122
Time 11.12 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499708 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 ppm
12.000
2.996
16.528
11.465
8.142
BRUKER

2V

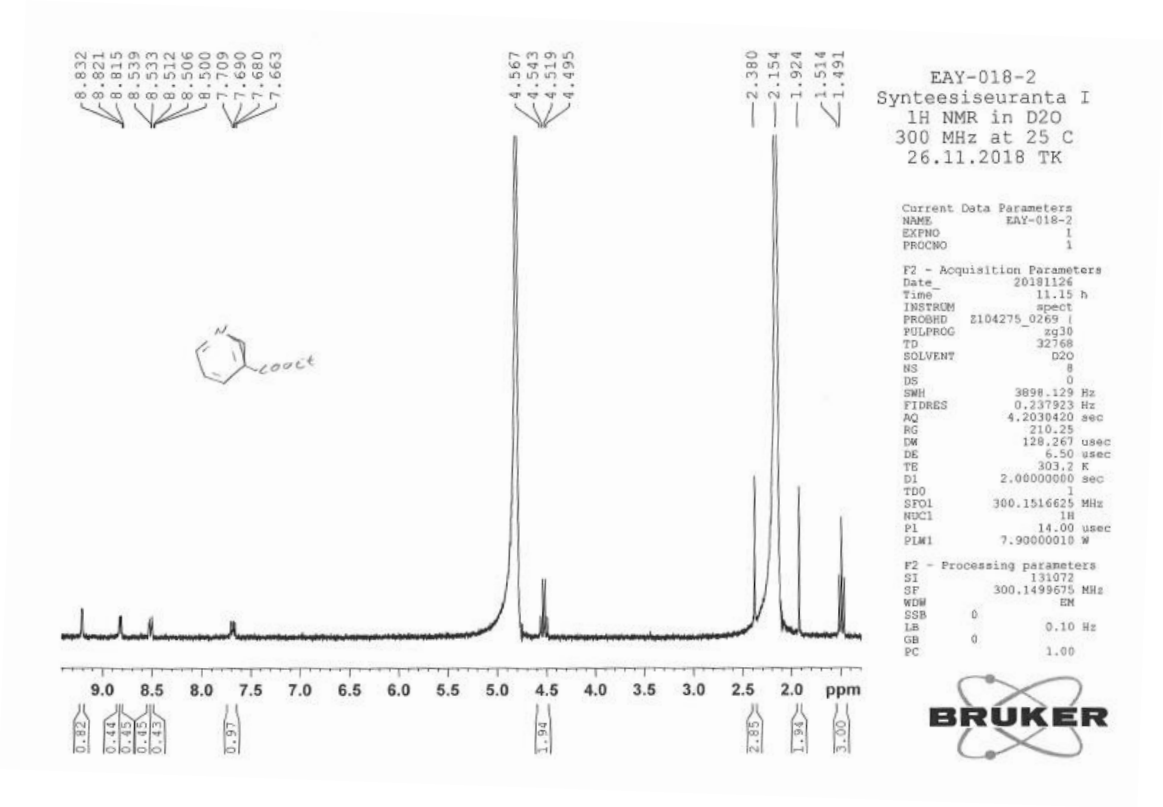

9.039
9.017
8.940
8.918
8.629
8.612
8.592
6.240
5.039
5.013
4.987
4.968
4.597
4.590
4.567
3.716
3.693
3.667
3.640
3.618
3.591
3.521
3.498
3.473
3.451
3.276
3.251
3.228
2.778
2.761
2.750
2.724
2.704
2.575
2.529
2.522
2.130
1.972
1.502
1.483
1.477
1.459
1.454
1.242
EAY-017-3
valkoinen sakka
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
23.1.2019 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-017-3
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20190123
Time 9.55 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 301.9 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499695 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 ppm
0.86
1.02
1.80
1.65
33.82
1.26
45.99
9.95
54.02
23.55
0.75
5.21
0.10
0.01
3.00
0.29
BRUKER


EAY-018
musta/ruskea sakka
1H NMR in CDCl3
300 MHz at 25 C
19.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-018
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181119
Time 14.08 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500084 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

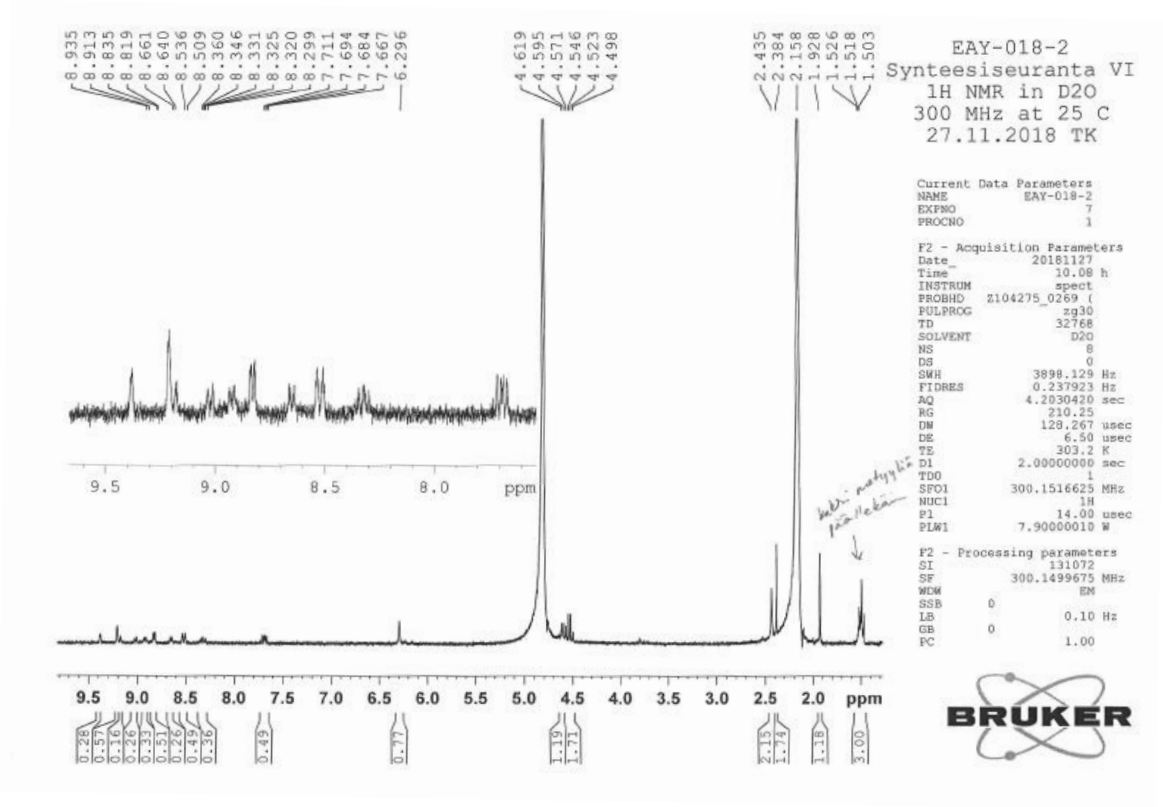
2X

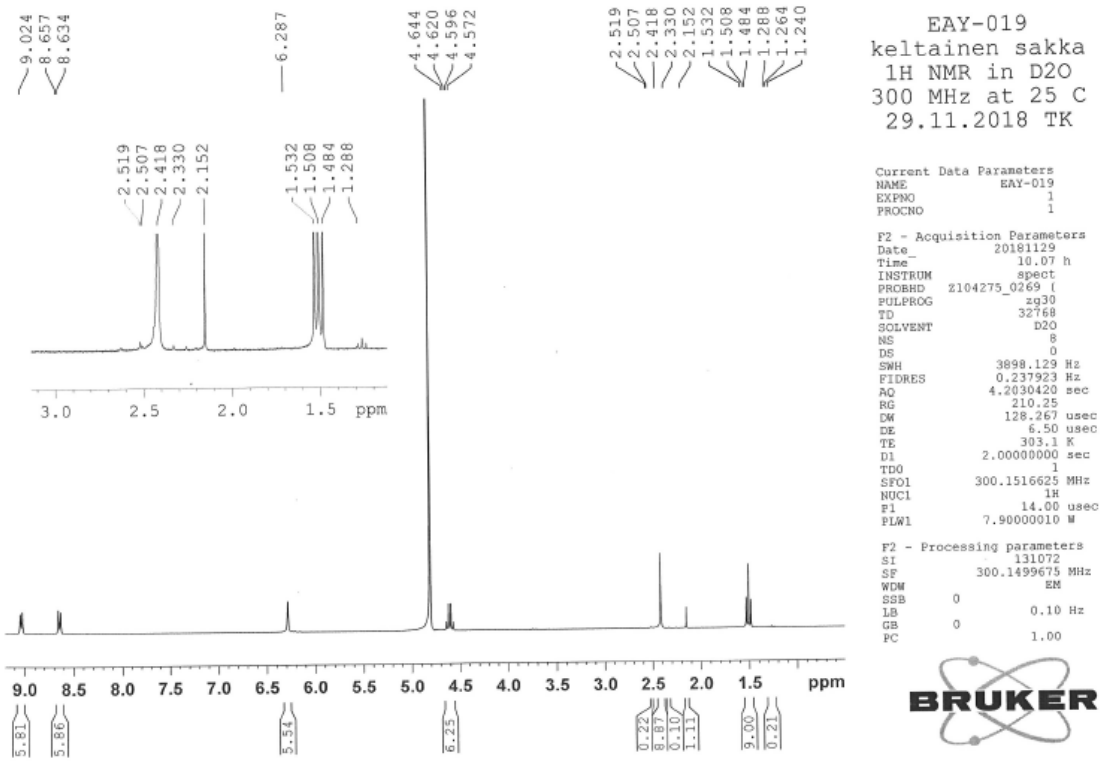

EAY-018-2
valkoinen sakka, kuivattu,
keltainen NMR-liuos
1H NMR in CDCl3
300 MHz at 25 C
28.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-018-2
EXPNO 9
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181128
Time 9.50 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500084 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

2Y

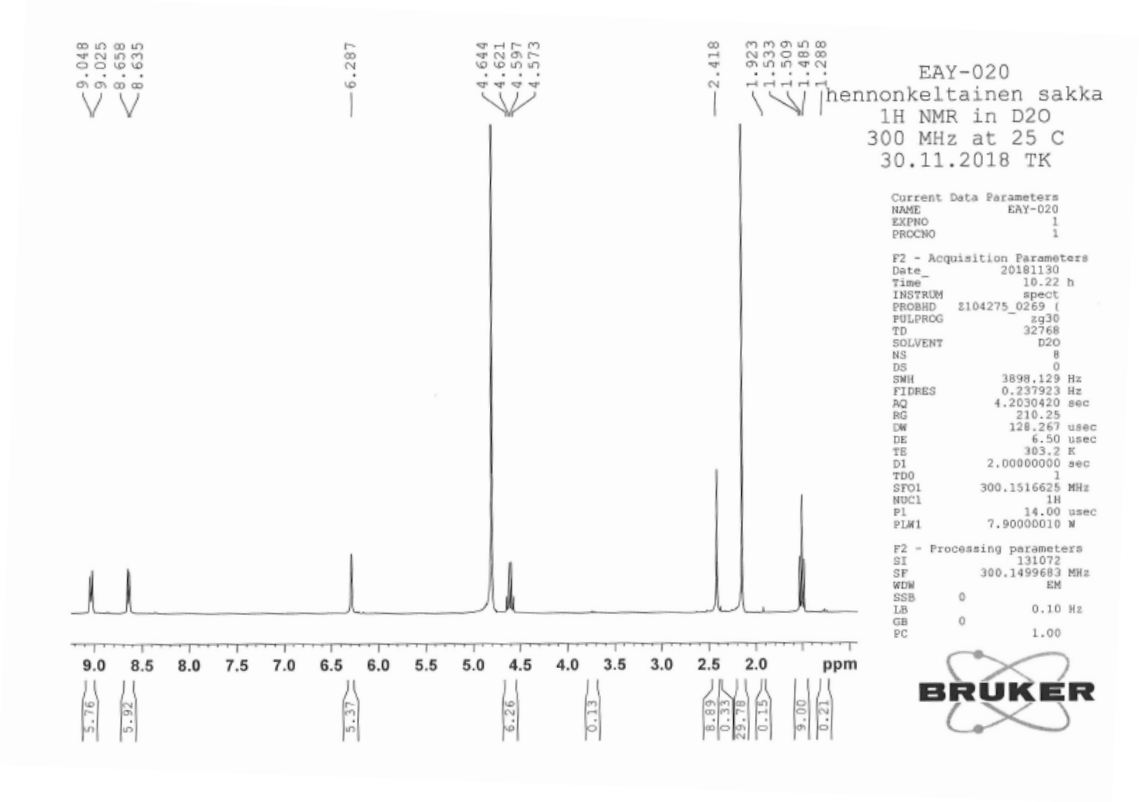

8.832
8.821
8.815
8.539
8.533
8.512
8.506
8.500
7.709
7.690
7.680
7.663
4.567
4.543
4.519
4.495
2.380
2.154
1.924
1.514
1.491
EAY-018-2
Synteesiseuranta I
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
26.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-018-2
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181126
Time 11.15 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499675 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 ppm
0.82
0.44
0.45
0.45
0.43
0.97
1.94
2.85
1.94
3.00
BRUKER

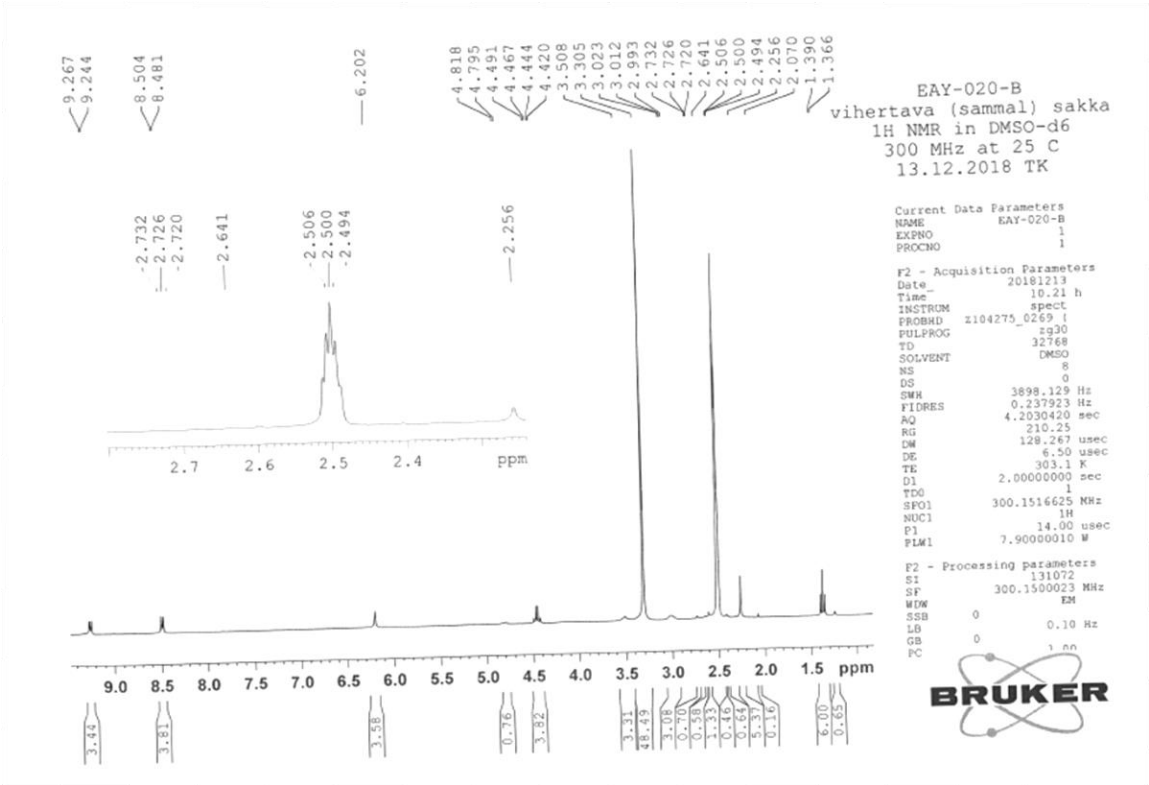
2Z


8.935
8.913
8.835
8.819
8.661
8.640
8.536
8.509
8.360
8.346
8.331
8.325
8.320
8.299
7.711
7.694
7.684
7.667
6.296
4.619
4.595
4.571
4.546
4.523
4.498
2.435
2.384
2.158
1.928
1.526
1.518
1.503
EAY-018-2
Synteesiseuranta VI
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
27.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-018-2
EXPNO 7
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181127
Time 10.08 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499675 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
9.5 9.0 8.5 8.0 ppm
9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 ppm
0.28
0.57
0.16
0.26
0.33
0.51
0.26
0.49
0.36
0.49
0.77
1.19
1.71
2.15
1.74
1.18
3.00
BRUKER


9.024
8.657
8.634
6.287
4.644
4.620
4.596
4.572
2.519
2.507
2.418
2.330
2.152
1.532
1.508
1.484
1.288
1.264
1.240
3.0 2.5 2.0 1.5 ppm
9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 ppm
5.81
5.86
5.54
6.25
0.22
8.87
0.10
1.11
9.00
0.21
EAY-019
keltainen sakka
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
29.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-019
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181129
Time 10.07 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499675 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER

2Ä


9.048
9.025
8.658
8.635
6.287
4.644
4.621
4.597
4.573
2.418
1.923
1.533
1.509
1.485
1.288
9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 ppm
5.76
5.92
5.37
6.26
0.13
8.89
0.33
29.78
0.15
9.00
0.21
EAY-020
hennonkeltainen sakka
1H NMR in D2O
300 MHz at 25 C
30.11.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-020
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181130
Time 10.22 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1499683 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER


EAY-020-B
vihertava (sammal) sakka
1H NMR in DMSO-d6
300 MHz at 25 C
13.12.2018 TK
Current Data Parameters
NAME EAY-020-B
EXPNO 1
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181213
Time 10.21 h
INSTRUM spect
PROBHD Z104275_0269 (
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 8
DS 0
SWH 3898.129 Hz
FIDRES 0.237923 Hz
AQ 4.2030420 sec
RG 210.25
DW 128.267 usec
DE 6.50 usec
TE 303.1 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
SFO1 300.1516625 MHz
NUC1 1H
P1 14.00 usec
PLW1 7.90000010 W
F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 300.1500023 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
BRUKER
ppm

Taulukko 25: Ligandin **1** kiderakenteiden kideparametrit.

Tunniste	**L1**	**L1.1**	**L1.2**	**L1.3**	**L1.4**
Empiirinen kaava	$C_8H_{16}BrN_3O_5$	$C_8H_{18}Br_2N_2O_3$	$C_{16}H_{30}Br_2N_5O_8$	$C_{16}H_{30}Br_{0.13}Cl_{2.94}N_4O_{19.15}$	$C_8H_{16}BrClN_2O_6$
Moolimassa / $gmol^{-1}$	314.15	350.06	580.27	699.45	351.59
Mittauslämpötila / K	293(2)	120.01(10)	119.98(13)	119.99(11)	120.01(10)
Kidejärjestelmä	monokliininen	monokliininen	monokliininen	monokliininen	monokliininen
Avaruusryhmä	$P2_1/m$	$P2_1/n$	$C2$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a / Å	8.3533(5)	7.6187(4)	15.4666(6)	8.9703(4)	10.2164(6)
b / Å	7.0426(5)	9.9041(5)	7.5419(4)	14.7455(5)	7.6032(4)
c / Å	10.3613(7)	16.0542(10)	9.3782(5)	10.3324(4)	16.6167(11)
α / °	90	90	90	90	90
β / °	105.693(7)	95.016(6)	90.830(4)	91.130(3)	103.659(6)
γ / °	90	90	90	90	90
V / $Å^3$	586.82(7)	1206.75(12)	1093.83(9)	1366.42(9)	1254.24(13)
Z	2	4	2	2	4
ρ_{calc} g / cm^3	1.778	1.927	1.762	1.700	1.862
Säteilylähde	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)
2Θ keräysväli / °	5.066 to 59.982	4.838 to 56.998	4.344 to 59.98	4.814 to 59.994	8.908 to 135.912
Heijastuksia	6024	9432	5633	7291	7452
Itsenäisiä heijastuksia	1842 [R_{int} = 0.0267, R_{sigma} = 0.0255]	3062 [R_{int} = 0.0268, R_{sigma} = 0.0304]	3181 [R_{int} = 0.0230, R_{sigma} = 0.0332]	3984 [R_{int} = 0.0310, R_{sigma} = 0.0385]	2277 [R_{int} = 0.0361, R_{sigma} = 0.0395]
Data / rajoitteet / parametrit	1842/8/110	3062/0/140	3181/1/159	3984/0/273	2277/0/164
GooF-arvo	1.068	1.043	1.083	1.091	1.033
Lopulliset R-arvot [I ≥ 2σ (I)]	R_1 = 0.0234, wR_2 = 0.0586	R_1 = 0.0218, wR_2 = 0.0454	R_1 = 0.0495, wR_2 = 0.1300	R_1 = 0.1010, wR_2 = 0.2601	R_1 = 0.0643, wR_2 = 0.1665
Lopulliset R-arvot [koko data]	R_1 = 0.0251, wR_2 = 0.0593	R_1 = 0.0292, wR_2 = 0.0479	R_1 = 0.0535, wR_2 = 0.1331	R_1 = 0.1070, wR_2 = 0.2655	R_1 = 0.0737, wR_2 = 0.1763
Jäännöselektronitiheys / e Å-3	0.75/-0.55	0.46/-0.45	0.84/-0.88	2.87/-0.96	2.87/-0.96
Flack -parametri			0.50(3)		

Taulukko 26: Ligandien **2**, **6**, **7** ja **10** kiderakenteiden kideparametrit.

Tunniste	**L2**	**L6**	**L7**	**L10**	**R2**
Empiirinen kaava	$C_8H_{16}N_2O_3$	$C_{20}H_{24}Br_3NO_2$	$C_{37.5}H_{63}Br_3N_6O_3$	$C_{12}H_{30}Br_4N_4O$	$C_{16}H_{17}Br_2NO_2$
Moolimassa / $gmol^{-1}$	188.23	550.13	885.67	566.04	415.12
Mittauslämpötila / K	120.01(10)	120.01(10)	120.01(10)	120.01(10)	120.01(10)
Kidejärjestelmä	ortorombinen	monokliininen	ortorombinen	ortorombinen	monokliininen
Avaruusryhmä	$Pmn2_1$	$P2_1$	*Pnma*	$Pca2_1$	$P2_1/n$
a / Å	6.7076(3)	5.0797(4)	21.7716(8)	12.3670(2)	4.6818(4)
b / Å	11.0744(4)	13.3469(11)	17.6459(7)	14.2290(2)	13.2534(8)
c / Å	6.0262(2)	15.2199(11)	10.9004(3)	11.2417(2)	26.354(2)
α / °	90	90	90	90	90
β / °	90	90.379(6)	90	90	90.062(10)
γ / °	90	90	90	90	90
V / $Å^3$	447.64(3)	1031.86(14)	4187.7(3)	1978.20(6)	1635.3(2)
Z	2	2	4	4	4
ρ_{calc} g / cm^3	1.396	1.771	1.405	1.901	1.686
Säteilylähde	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)
2Θ keräysväli / °	3.678 to 55.972	5.806 to 139.98	8.122 to 155.448	7.148 to 139.94	6.67 to 133.974
Heijastuksia	6656	9237	14001	6656	3560
Itsenäisiä heijastuksia	1053 [R_{int} = 0.0172, R_{sigma} = 0.0285]	3753 [R_{int} = 0.0456, R_{sigma} = 0.0553]	4489 [R_{int} = 0.0345, R_{sigma} = 0.0328]	3060 [R_{int} = 0.0241, R_{sigma} = 0.0262]	2270 [R_{int} = 0.0364, R_{sigma} = 0.0604]
Data / rajoitteet / parametrit	1053/8/85	3753/1/240	4489/1/251	3060/1/194	2270/0/192
GooF-arvo	1.081	1.069	1.213	1.051	1.061
Lopulliset R-arvot [I ≥ 2σ (I)]	R_1 = 0.0338, wR_2 = 0.0814	R_1 = 0.0481, wR_2 = 0.1240	R_1 = 0.1024, wR_2 = 0.2490	R_1 = 0.0261, wR_2 = 0.0682	R_1 = 0.0658, wR_2 = 0.1641
Lopulliset R-arvot [koko data]	R_1 = 0.0361, wR_2 = 0.0836	R_1 = 0.0526, wR_2 = 0.1330	R_1 = 0.1086, wR_2 = 0.2518	R_1 = 0.0264, wR_2 = 0.0684	R_1 = 0.0750, wR_2 = 0.1713
Jäännöselektronitiheys / e Å-3	0.25/-0.17	0.52/-1.09	1.99/-2.34	0.43/-1.07	1.61/-0.72
Flack -parametri	0.7(9)	0.00(3)		-0.04(3)	

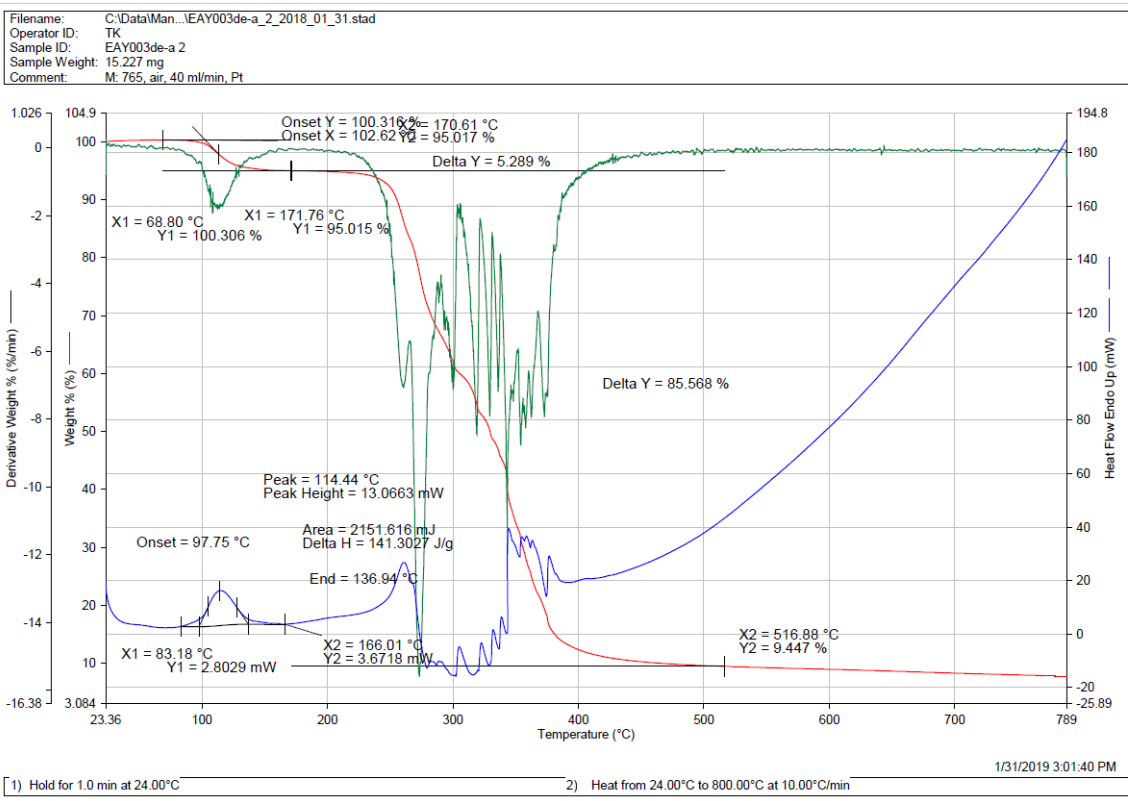
Taulukko 27: Kompleksirakenteiden kideparametrit.

Tunniste	**K1**	**K2**	**K3**	**K4**	**K5**	**K6**
Empiirinen kaava	$C_{16}H_{29}Br_{2.02}Cl_{1.98}N_4O_5Zn$	$C_{18}H_{36}Cl_3N_6NdO_{12}Zn$	$C_{27}H_{32}Cl_7N_6NdO_{13.5}Zn_2$	$C_{36}H_{62}Ag_2N_{16}Nd_2O_{37}$	$C_{20}H_{35}N_4O_6Zn$	$C_9H_{18}Cl_2N_2O_3Zn$
Moolimassa / $gmol^{-1}$	654.41	844.49	1179.71	1815.23	492.89	338.52
Mittauslämpötila / K	171.15	293(2)	119.98(11)	120.01(10)	119.99(18)	120.01(10)
Kidejärjestelmä	trikliininen	monokliininen	trikliininen	ortorombinen	ortorombinen	monokliininen
Avaruusryhmä	*P*-1	$P2_1/n$	*P*-1	$Pca2_1$	*Pbcn*	$P2_1/n$
a / Å	7.1201(2)	7.7770(4)	9.5636(12)	7.8988(4)	28.3772(14)	6.71500(10)
b / Å	8.3992(3)	31.2641(10)	14.0565(18)	21.9971(10)	15.1801(3)	15.7693(2)
c / Å	21.9654(9)	12.3934(7)	16.544(2)	34.8641(13)	14.5766(3)	12.3781(2)
α / °	91.070(2)	90	100.769(11)	90	90	90
β / °	92.357(2)	95.548(2)	100.025(11)	90	90	99.396(2)
γ / °	113.002(2)	90	91.497(10)	90	90	90
V / $Å^3$	1207.27(8)	2999.2(2)	2147.6(5)	6057.7(5)	6279.1(4)	1293.14(3)
Z	2	4	2	4	8	4
ρ_{calc} g / cm^3	1.800	1.870	1.824	1.990	1.043	1.739
Säteilylähde	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ keräysväli / °	3.714 to 55.054	4.206 to 55.14	4.262 to 59.788	4.75 to 135.998	4.132 to 60	4.218 to 64.972
Heijastuksia	9472	9023	16735	14205	29572	12894
Itsenäisiä heijastuksia	5471 [R_{int} = 0.0313, R_{sigma} = 0.0607]	5249 [R_{int} = 0.0490, R_{sigma} = 0.0941]	10670 [R_{int} = 0.0327, R_{sigma} = 0.0778]	8470 [R_{int} = 0.0697, R_{sigma} = 0.1143]	9173 [R_{int} = 0.0403, R_{sigma} = 0.0454]	4298 [R_{int} = 0.0273, R_{sigma} = 0.0321]
Data / rajoitteet / parametrit	5471/0/273	5249/0/374	10670/1/415	8470/21/281	9173/12/267	4298/0/154
GooF-arvo	1.044	1.061	1.029	1.016	1.053	1.034
Lopulliset R-arvot [I ≥ 2σ (I)]	R_1 = 0.0578, wR_2 = 0.1110	R_1 = 0.0615, wR_2 = 0.1165	R_1 = 0.0972, wR_2 = 0.2662	R_1 = 0.0930, wR_2 = 0.2230	R_1 = 0.0687, wR_2 = 0.1696	R_1 = 0.0307, wR_2 = 0.0693
Lopulliset R-arvot [koko data]	R_1 = 0.0833, wR_2 = 0.1267	R_1 = 0.1025, wR_2 = 0.1361	R_1 = 0.1448, wR_2 = 0.3161	R_1 = 0.1278, wR_2 = 0.2605	R_1 = 0.0971, wR_2 = 0.1847	R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.0737
Jäännöselektronitiheys / e Å-3	2.28/-0.82	0.73/-0.85	3.28/-3.46	8.68/-1.89	0.53/-0.65	1.20/-0.77
Flack -parametri				-0,006(10)		

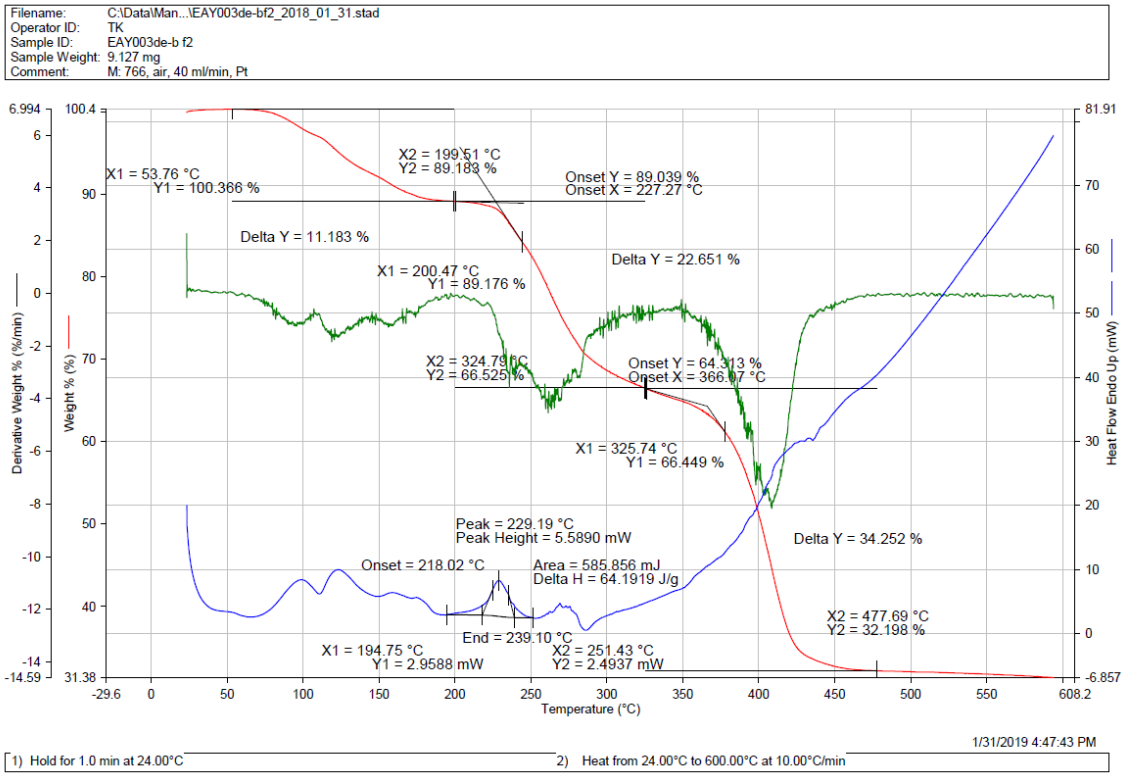
Taulukko 28: Syntetisoitujen tuotteiden liukoisuudet yleisimpiin liuottimiin: x = tuote liukenee, o = tuote ei liukene, * = tuote liukenee niukasti, - = liukoisuutta ei testattu.

Tuote	H2O	Asetoni	Etanoli	Metanoli	EtOAc	ACN	$CHCl_3$	THF	IPA	DMF	DCM	DMSO	Et_2O	Δ H2O	Δ DCM	Δ EtOAc	Δ DMSO	Δ DMF
1	x	o	o	o	o	o	-	o	o	o	-	-	-	-	-	-	-	-
2	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	-	o	o	-	-	-	-	-
3	x	o	x	x	o	o	o	o	x	-	-	-	o	-	-	-	-	-
4	x	-	-	x	-	x	-	o	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	o	o	x	x	-	o	o	o	-	-	o	x	o	-	-	-	-	-
6	o	o	o	o	-	o	*	o	o	*	*	o	o	x	-	-	-	-
6.1	o	o	o	o	-	-	-	-	-	o	o	o	-	-	*	-	o	*
7	x	o	o	x	o	o	o	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	o	o	o	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	x	o	*	*	o	o	o	-	-	-	o	-	-	-	o	o	-	-
10	*	o	o	*	-	o	o	-	o	o	-	*	-	-	-	-	x	-

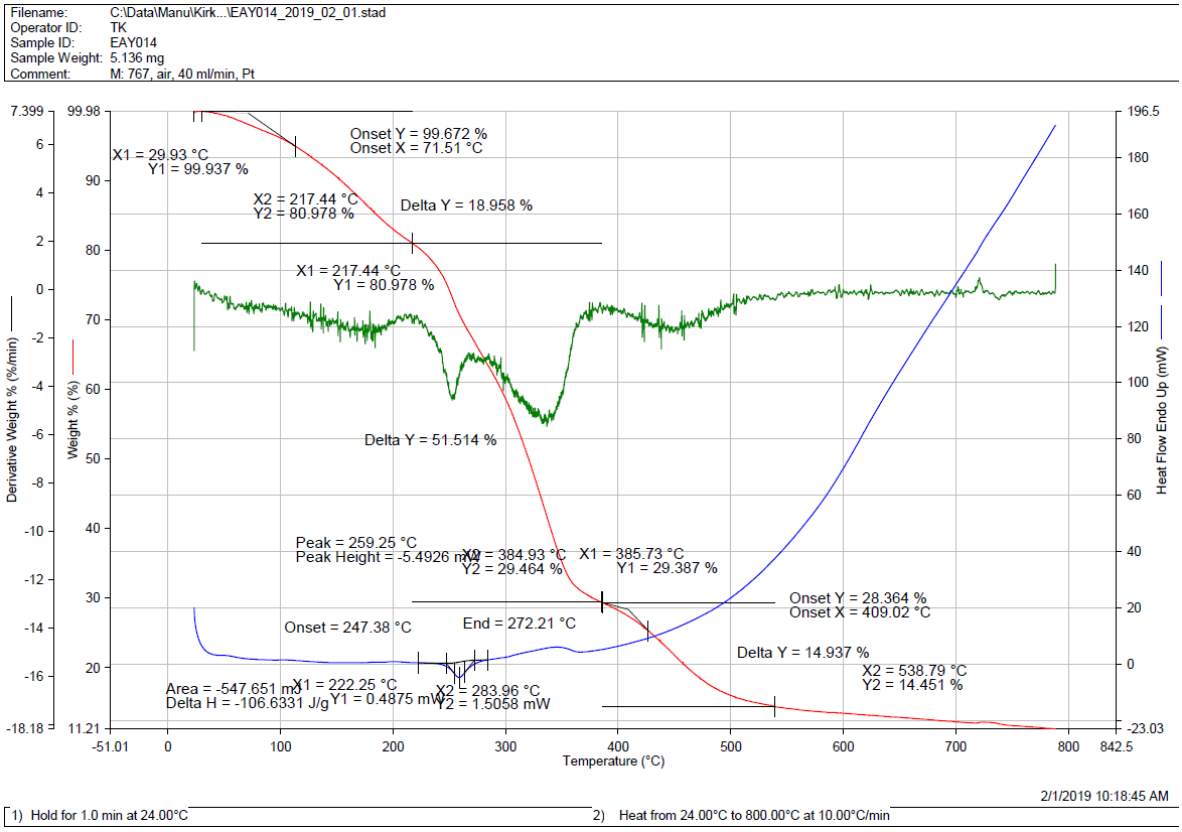
5A


Filename: C:\Data\Man...\EAY003de-a_2_2018_01_31.stad
Operator ID: TK
Sample ID: EAY003de-a 2
Sample Weight: 15.227 mg
Comment: M: 765, air, 40 ml/min, Pt
Onset Y = 100.316 %
Onset X = 102.62 °C
X2 = 170.61 °C
Y2 = 95.017 %
Delta Y = 5.289 %
X1 = 68.80 °C
Y1 = 100.306 %
X1 = 171.76 °C
Y1 = 95.015 %
Delta Y = 85.568 %
Peak = 114.44 °C
Peak Height = 13.0663 mW
Area = 2151.616 mJ
Delta H = 141.3027 J/g
Onset = 97.75 °C
End = 136.94 °C
X1 = 83.18 °C
Y1 = 2.8029 mW
X2 = 166.01 °C
Y2 = 3.6718 mW
X2 = 516.88 °C
Y2 = 9.447 %
Derivative Weight % (%/min)
Weight % (%)
Heat Flow Endo Up (mW)
Temperature (°C)
1/31/2019 3:01:40 PM
1) Hold for 1.0 min at 24.00°C
2) Heat from 24.00°C to 800.00°C at 10.00°C/min

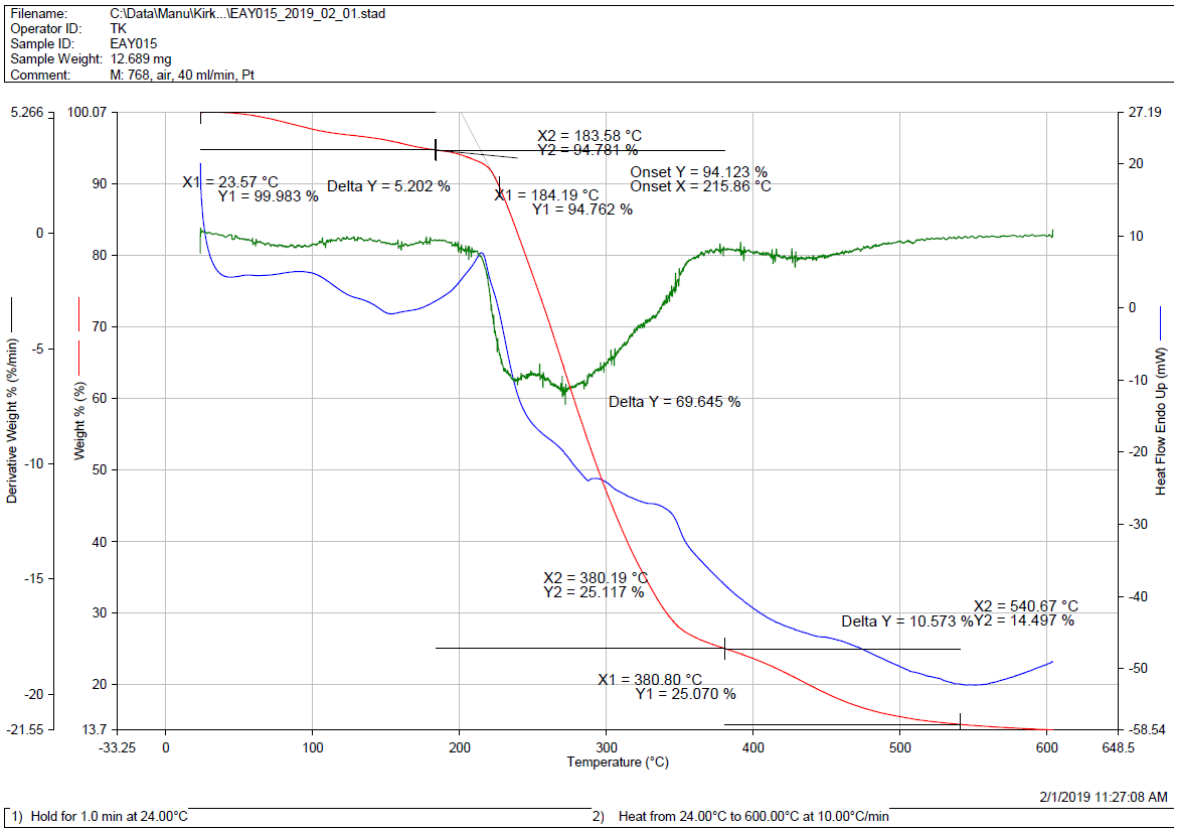
5B


Filename: C:\Data\Man...\EAY003de-bf2_2018_01_31.stad
Operator ID: TK
Sample ID: EAY003de-b f2
Sample Weight: 9.127 mg
Comment: M: 766, air, 40 ml/min, Pt
X1 = 53.76 °C
Y1 = 100.366 %
X2 = 199.51 °C
Y2 = 89.183 %
Onset Y = 89.039 %
Onset X = 227.27 °C
Delta Y = 11.183 %
Delta Y = 22.651 %
X1 = 200.47 °C
Y1 = 89.176 %
X2 = 324.79 °C
Y2 = 66.525 %
Onset Y = 64.313 %
Onset X = 366.07 °C
X1 = 325.74 °C
Y1 = 66.449 %
Peak = 229.19 °C
Peak Height = 5.5890 mW
Delta Y = 34.252 %
Onset = 218.02 °C
Area = 585.856 mJ
Delta H = 64.1919 J/g
End = 239.10 °C
X2 = 477.69 °C
Y2 = 32.198 %
X1 = 194.75 °C
Y1 = 2.9588 mW
X2 = 251.43 °C
Y2 = 2.4937 mW
Derivative Weight % (%/min)
Weight % (%)
Heat Flow Endo Up (mW)
Temperature (°C)
1/31/2019 4:47:43 PM
1) Hold for 1.0 min at 24.00°C
2) Heat from 24.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

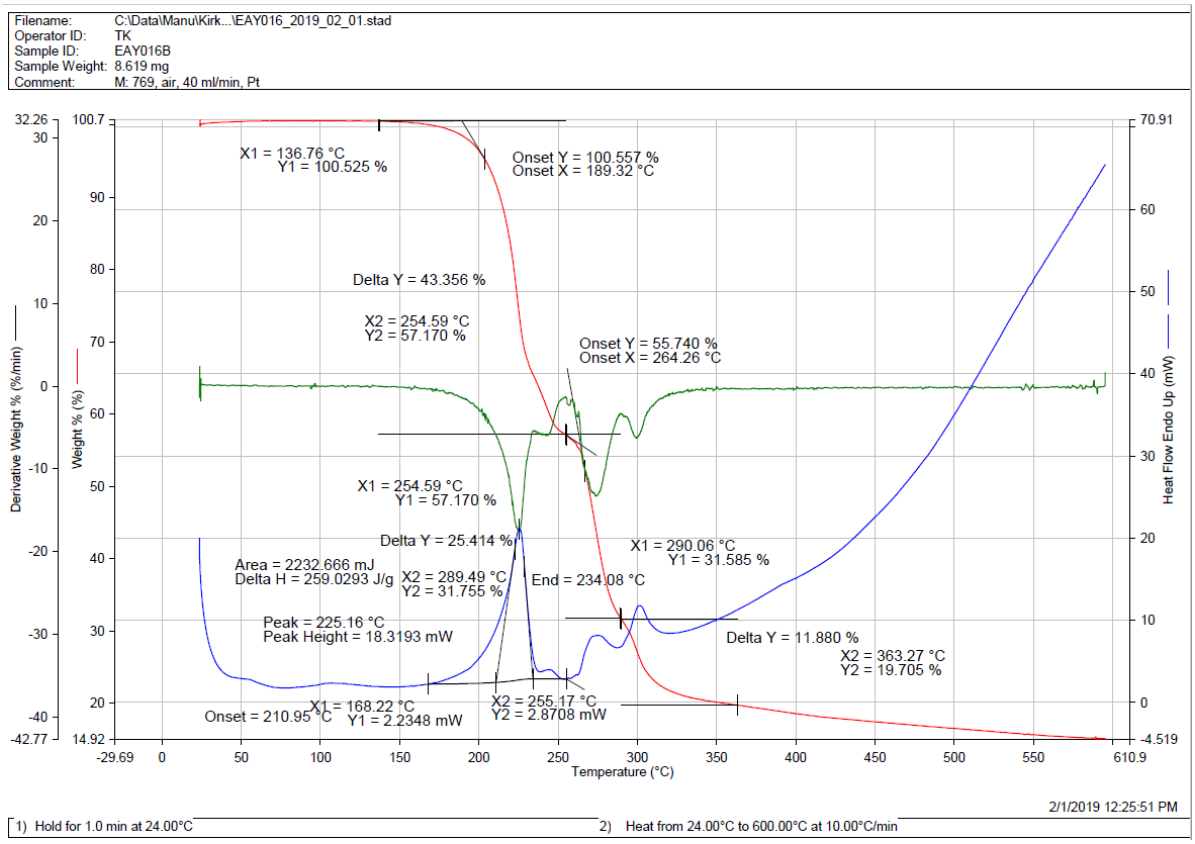
5C LIITE 5 sivu 2



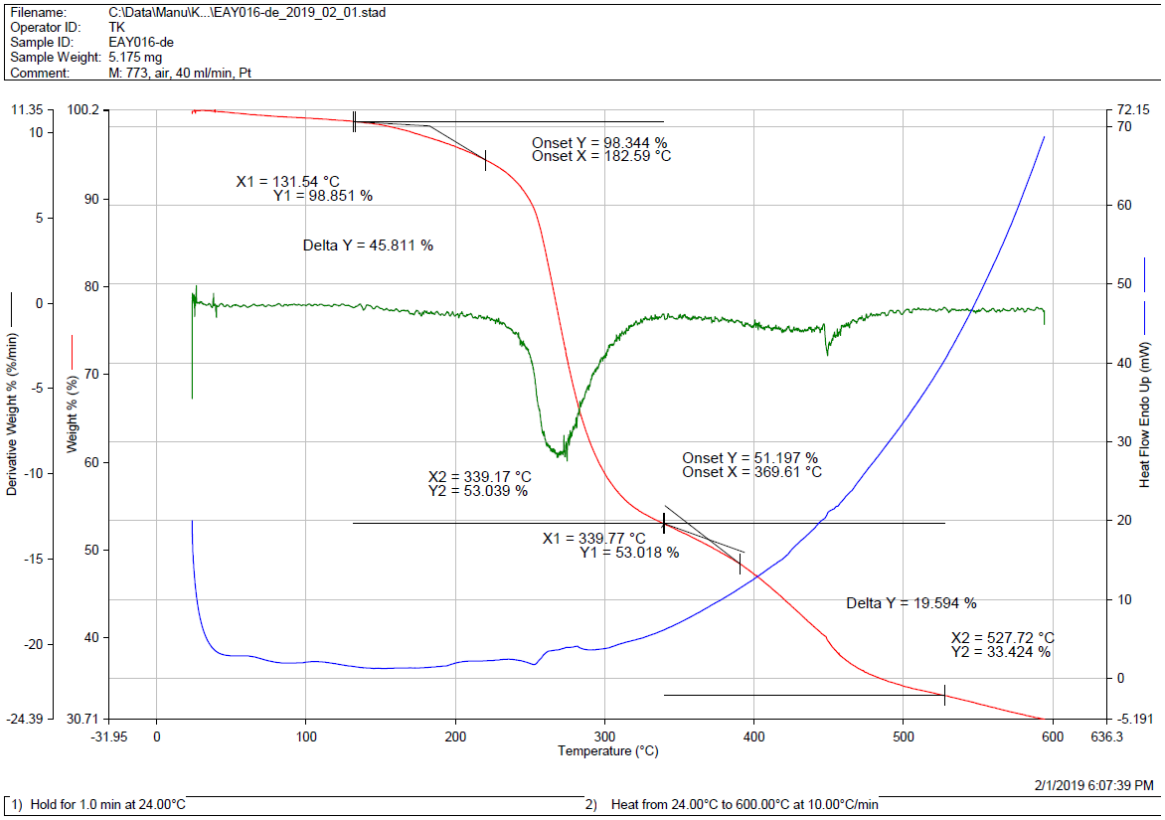
5D



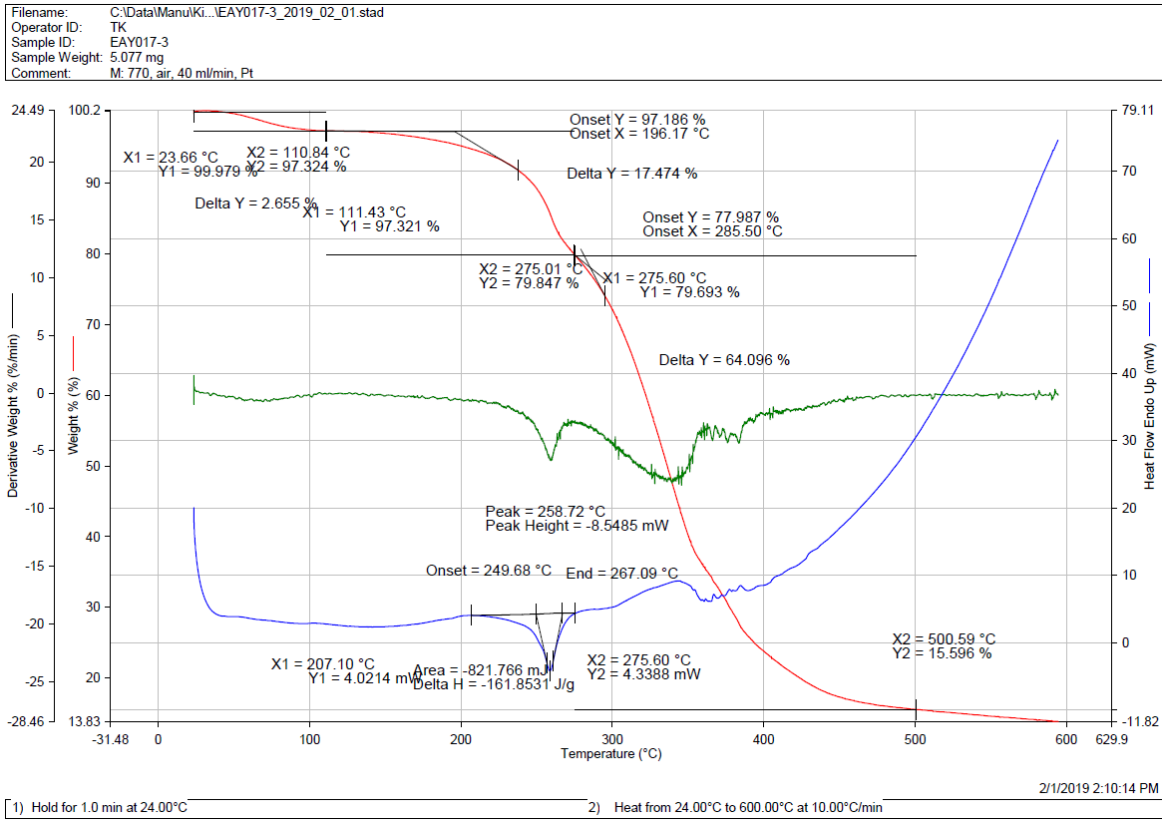
5E LIITE 5 sivu 3



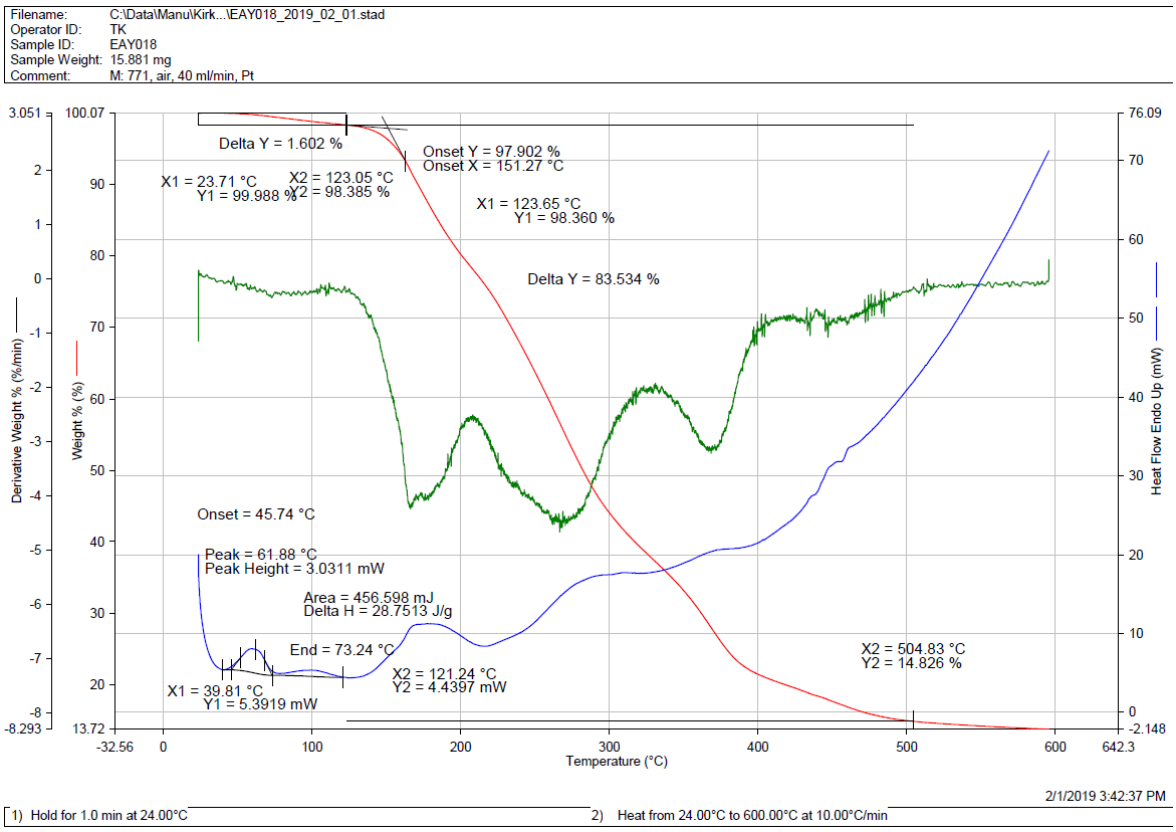
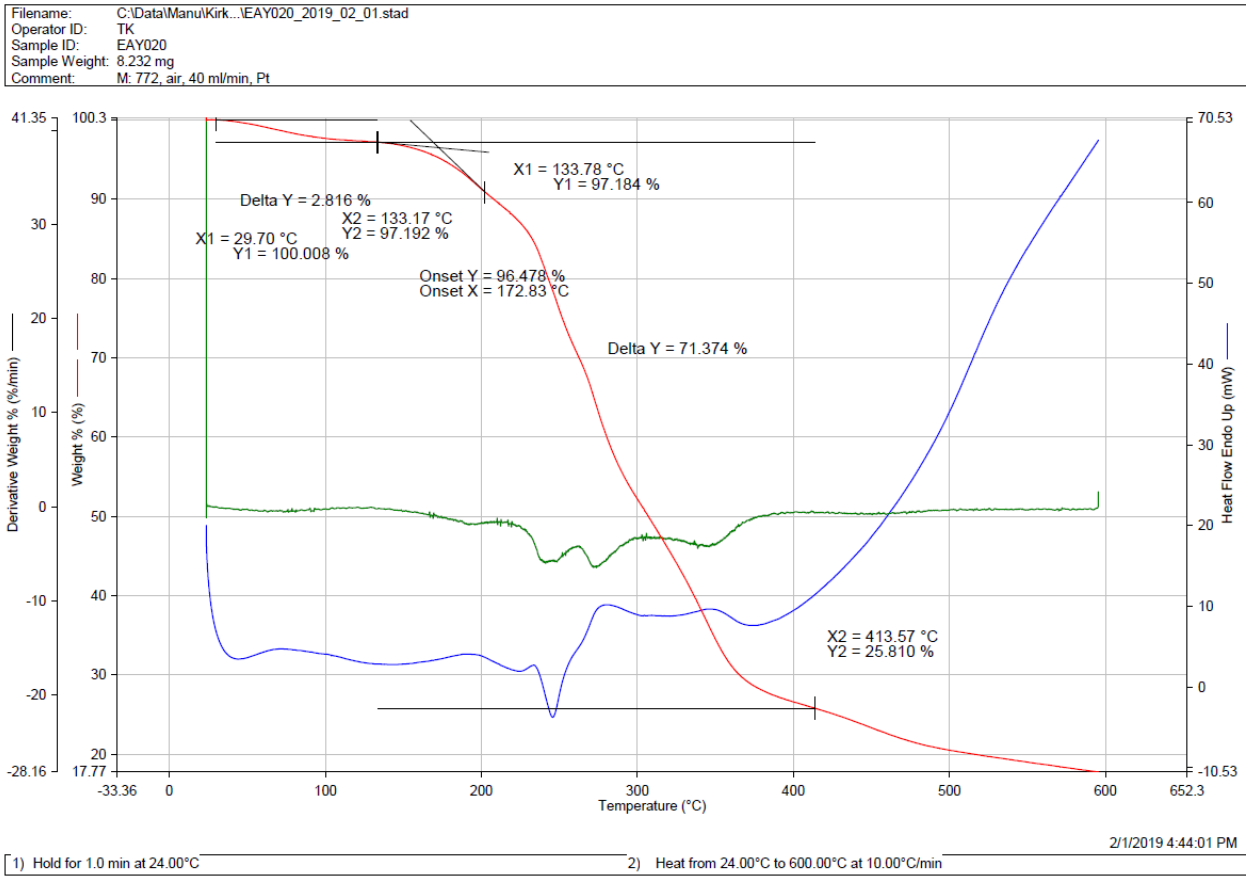
5F



5G


Filename: C:\Data\Manu\Ki...\EAY017-3_2019_02_01.stad
Operator ID: TK
Sample ID: EAY017-3
Sample Weight: 5.077 mg
Comment: M: 770, air, 40 ml/min, Pt
Onset Y = 97.186 %
Onset X = 196.17 °C
X1 = 23.66 °C
Y1 = 99.979 %
X2 = 110.84 °C
Y2 = 97.324 %
Delta Y = 17.474 %
Delta Y = 2.655 %
X1 = 111.43 °C
Y1 = 97.321 %
Onset Y = 77.987 %
Onset X = 285.50 °C
X2 = 275.01 °C
Y2 = 79.847 %
X1 = 275.60 °C
Y1 = 79.693 %
Delta Y = 64.096 %
Peak = 258.72 °C
Peak Height = -8.5485 mW
Onset = 249.68 °C
End = 267.09 °C
X2 = 500.59 °C
Y2 = 15.596 %
X1 = 207.10 °C
Y1 = 4.0214 mW
Area = -821.766 mJ
Delta H = -161.8531 J/g
X2 = 275.60 °C
Y2 = 4.3388 mW
Derivative Weight % (%/min)
Weight % (%)
Heat Flow Endo Up (mW)
Temperature (°C)
2/1/2019 2:10:14 PM
1) Hold for 1.0 min at 24.00°C
2) Heat from 24.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

5H


Filename: C:\Data\Manu\Kirk...\EAY018_2019_02_01.stad
Operator ID: TK
Sample ID: EAY018
Sample Weight: 15.881 mg
Comment: M: 771, air, 40 ml/min, Pt
Delta Y = 1.602 %
Onset Y = 97.902 %
Onset X = 151.27 °C
X1 = 23.71 °C
Y1 = 99.988 %
X2 = 123.05 °C
Y2 = 98.385 %
X1 = 123.65 °C
Y1 = 98.360 %
Delta Y = 83.534 %
Onset = 45.74 °C
Peak = 61.88 °C
Peak Height = 3.0311 mW
Area = 456.598 mJ
Delta H = 28.7513 J/g
End = 73.24 °C
X2 = 121.24 °C
Y2 = 4.4397 mW
X1 = 39.81 °C
Y1 = 5.3919 mW
X2 = 504.83 °C
Y2 = 14.826 %
Derivative Weight % (%/min)
Weight % (%)
Heat Flow Endo Up (mW)
Temperature (°C)
2/1/2019 3:42:37 PM
1) Hold for 1.0 min at 24.00°C
2) Heat from 24.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

5I LIITE 5 sivu 5