

KEMIAN LAITOS  
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

## Supramolekulaariset ionogeeelit

Kandidaatintutkielma ja

tutkimusprojekti

19.10.2020

Veera Bruce



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO



## Tiivistelmä

Tämän Luk-tutkielman kirjallinen osa käsittelee supramolekulaarisia ionogeelejä. Tutkielman alussa käsitellään yleisesti geelejä ja niiden ominaisuuksia. Loppuosassa keskitytään tarkemmin supramolekulaarisiin ionogeeleihin ja niiden käyttökohteisiin. Kokeellisessa osassa esitellään sappihappopohjaisten gelaattorimolekyylien, koolihapon heksyyliamidin, litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin ja litokoolihapon 7-heptyyliamidin, valmistus- ja puhdistusmenetelmät. Lopuksi tutkitaan litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin geelinmuodostusominaisuuksia erilaisissa ioninesteissä ja suolaliuoksissa.

## Esipuhe

Tämä Luk-tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella synteesi- ja rakennekemian vahvuusalueella. Tutkielmassa perehdytään supramolekulaaristen ionogeelien ominaisuuksien ja käyttökohteiden tarkasteluun. Kokeellisessa osassa tutkitaan sappihappopohjaisen gelaattorin geelinmuodostusominaisuuksia ioninesteissä. Tutkielma tehtiin kevään ja syksyn 2020 aikana. Materiaalina käytettiin artikkeleita, oppikirjoja sekä väitöskirjoja. Materiaalin haussa hyödynnettiin pääasiassa JYKDOK- ja Web of Science -tietokantoja. Tutkielman ohjaajana ja tarkastaja toimi dosentti Elina Sievänen. Kokeellisen osan toisena ohjaajana toimi tohtorikoulutettava Riikka Kuosmanen. Haluan kiittää Elinaa ja Riikkaa tutkielmani ohjaamisesta.

Jyväskylässä 19.10.2020

Veera Bruce

## Työssä käytetyt lyhenteet

1,4-BDC	bentseeni-1,4,-dikarboksylihappo
bdmim	1-butyylim-2,3-dimetyylimimidatsolium
bdpyr, bmpyr	1-butyylim-1-metyylimpyrrolidinium
bEt3N	butyylimtrietyylimammoniumbmim = 1-butyylim-3-metyylimimidatsolium
Bzmim	1-bentsyylim-4-metyylimimitasolium
C2mim	1-etyylim-3-metyylimimidatsoli
C8mim = C2mim	1-oktyylim-3-metyylimimidatsoli
Cit	2-hydroksi-1,2,3-propaanitrikarboksylihappo
CGC	kriittinen gelatoitumiskonsentraatio (critical gelation concentration)
DCM	dimetyylimkloridi
DMF	dimetyylimformamidi
DMSO	dimetyylimsulfoksidi
DNA	deoksiribonukeliinihappo
DSSC	väriaineherkistetty aurinkokenno (dye-sensitized solar cell)
$G'$	varastointikimmokerroin (storage modulus)
$G''$	hävikkikimmokerroin (loss modulus)
IL	ionineste (ionic liquid)
LMWG	alhaisen molekyylimpainon omaava gelaattori (low molecular weight gelator)
2,6-NDC	naftaleeni-2,6-dikarboksylihappo
NMR	ydinmagneettinen resonanssi (nuclear magnetic resonance)
NTf2	Bistrifluorimetaanisulfonimidi
POM	polarisoitu optinen mikroskopia (polarized optical microscopy)
TFSA	trifluorimetaanisulfonihappo (trifluoromethanesulfonic acid)
Tg	Geelinmuodostuslämpötila
Trim	Trimesiinihappo (bentseeni-1,3,5-trikarboksylihappo)

# Sisällysluettelo

<b>Tiivistelmä .....</b>	<b>i</b>
<b>Esipuhe.....</b>	<b>ii</b>
<b>Työssä käytetyt lyhenteet.....</b>	<b>iii</b>
<b>Sisällysluettelo .....</b>	<b>iv</b>
<b>Kirjallinen osa .....</b>	<b>0</b>
1. Johdanto .....	1
2. Geelit.....	2
2.1 Geelien luokittelu.....	2
2.2 Geeleihin liittyviä suureita .....	3
2.3 Supramolekulaaristen ionogeelien ominaisuuksia .....	5
3. Supramolekulaaristen ionogeelien käyttökohteet.....	7
3.1 Sähkönjohteet ja elektrolyytit .....	7
3.2 Voiteluaineet.....	10
3.3 Väriaineiden poisto .....	12
3.4 Lääketeollisuus ja henkilökohtaiset hygieniatuotteet .....	14
<b>Kokeellinen osa.....</b>	<b>16</b>
4. Työn tarkoitus .....	17
5. Käytetyt menetelmät, laitteet ja reagenssit.....	18
5.1 Menetelmät ja laitteet .....	18
5.2 Reagenssit ja liuottimet .....	18
6. Suoritetut synteesi .....	19
6.1 Koolihapon heksyyliamidi .....	19
6.2 Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidi .....	21
6.3 Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidi.....	22
7. Tulosten tarkastelu .....	23
7.1 Synteetit.....	23
7.2 Gelatointikokeet .....	24
8. Yhteenveto .....	25
9. Synteesiohjeet.....	26
9.1 Koolihapon heksyyliamidin valmistus .....	26
9.2 Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin valmistus.....	26
9.3 Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidin valmistus.....	27
<b>10. Kirjallisuusluettelo .....</b>	<b>28</b>
<b>11. Liitteet .....</b>	<b>30</b>

Kirjallinen osa

## 1. Johdanto

Geelit ovat osa arkipäivää ja niitä esiintyy muun muassa elintarvikkeissa, kosmetiikassa sekä teollisuudessa erilaisissa sovelluksissa.<sup>1</sup> Yleisesti geelien perusrakenne on yksinkertainen, ne koostuvat gelaattorista ja liuottimesta. Niiden ominaisuudet kuitenkin vaihtelevat riippuen käytetystä liuottimesta ja rakennetta ylläpitävistä vuorovaikutuksista.<sup>2</sup> Viime aikoina ioninesteet ovat herättäneet huomiota ainutlaatuisten ominaisuuksiensa ansiosta ja siksi niiden käyttömahdollisuuksia liuottimena on alettu tutkia.

Tässä kandidaatintutkielmassa selvitetään supramolekulaaristen ionogeelien ominaisuuksia ja käyttökohteita. Tällaisissa geeleissä liuottimena toimii ionineste ja rakennetta ylläpitävät heikot supramolekulaariset vuorovaikutukset.<sup>3</sup> Tutkimuskohteena supramolekulaariset ionogeelit on suhteellisen tuore, mikä lisääkin kiinnostusta löytää tällaisille geeleille uusia mahdollisia sovelluksia.

Supramolekulaaristen ionogeelien ominaisuudet poikkeavat muista jo hyvin tunnetuista ja laajasti tutkituista geeleistä, mikä mahdollistaa niiden hyödyntämisen uusissa sovelluksissa. Esimerkiksi niiden hyvä johtokyky mahdollistaa niiden käyttämisen sähköjohteina ja elektrolyytteinä erilaisissa sovelluksissa.<sup>4</sup> Lisäksi niiden käyttömahdollisuuksia on tutkittu muun muassa lääketieteellisissä sovelluksissa sekä vesistöjen väriaineiden poistossa.<sup>5</sup>

Tutkielman kokeellisessa osiossa tarkoituksena oli valmistaa sappihappopohjaisia gelaattoreita ja tutkia niiden geelinmuodostusominaisuuksia erilaisissa ioninesteissä. Valmistettujen geelien ominaisuuksia ja rakennetta tarkasteltiin erilaisilla menetelmillä.



## 2. Geelit

### 2.1 Geelien luokittelu

Geeliksi voidaan kutsua materiaalia, joka on liuksen ja kiinteän aineen välimuoto. Geelit ovat kuitenkin kiinteää ainetta joustavampia eikä niissä ilmene virtausta. Ne koostuvat vähintään kahdesta osasta, gelaattorista sekä liuottimesta, jotka yhdessä muodostavat geelin rakenteen. Gelaattorimolekyylit muodostavat kolmiulotteisen verkon vangiten liuottimen sisäänsä.<sup>2</sup>

Geelien valmistus voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: liuotus, lämmitys ja jäädytys. Valmistus aloitetaan liuottamalla valittu gelaattori liuottimeen. Lämmitysvaiheessa seos kuumennetaan lähelle liuottimen kiehumispistettä. Lämmityksen jälkeen alkaa jäähtyminen, jolloin varsinainen geelinmuodostuminen usein tapahtuu ja rakennetta ylläpitävät sidokset muodostuvat.<sup>2</sup> Geelinmuodostuminen voidaan todeta erilaisilla menetelmillä, kuten käänteinen koeputki (tube inversion) -testillä. Siinä valmistetulla geelillä täytetty koeputki tai vialli käännetään ylösalaisin ja geelin voidaan todeta muodostuneen, jos virtausta ei tapahdu.<sup>6</sup>

Geelejä voidaan luokitella eri perustein. Yksi tapa luokitella geelejä perustuu geelin muodostumisen vuorovaikutuksiin. Geelejä, jotka pysyvät kasassa vahvojen kovalenttisten sidosten avulla, kutsutaan kemiallisiksi. Fysikaalisiksi geeleiksi kutsutaan puolestaan geelejä, jotka muodostuvat heikkojen vuorovaikutusten, kuten vetysidosten ja van der Waals -vuorovaikutusten avulla. Niitä kutsutaan myös supramolekulaarisiksi geeleiksi.<sup>2</sup>

Supramolekulaariset geelit muodostuvat siis ei-kovalenttisten eli niin sanottujen heikkojen vuorovaikutusten välityksellä. Tällaisia ovat muun muassa vetysidokset,  $\pi$ - $\pi$ -pinoutuminen, metalli-ligandi- ja elektrostaattiset vuorovaikutukset sekä van der Waals- ja dipoli-dipoli-vuorovaikutukset. Näiden sidostyyppien ansiosta supramolekulaariset geelit ovat muun muassa dynaamisia ja palautuvia. Palautuvuuden ansiosta ne pystytään palauttamaan takaisin liuosmuotoon ja uudelleen geeliksi.<sup>7</sup>

Supramolekulaarisissa geeleissä gelaattoreina toimii alhaisen molekyylipainon omaava molekyyli, LMWG (low molecular weight gelator). Gelaattorimolekyylin muodostama kolmiulotteinen verkkorakenne sitoo liuottimen sisäänsä.<sup>3</sup> Normaalisti LMWG:iden muodostamat rakenteet muistuttavat kuituja.<sup>8</sup>

Geelejä voidaan luokitella myös käytettyjen liuottimien perusteella. Geelejä, joissa liuottimena toimii ionineste, kutsutaan ionogeeleiksi. Ioninesteet (IL) koostuvat kationeista ja anioneista ja niiden sulamislämpötila on alle 100 °C. Ioninesteillä on niille ominaisia piirteitä, kuten hyvä johtokyky, alhainen höyrynpaine, syttymättömyys sekä lämpökestävyys.<sup>9</sup> Ionogeeleissä ionineste vangitaan gelaattorin muodostaman matriisiin sisään, jolloin ioninesteille tyypillinen hyvä johtokyky ja myös osa muista ominaisuuksista säilyy.<sup>10</sup>

Ioninesteiden lisäksi myös monia muita liuottimia, kuten vettä ja orgaanisia liuottimia, voidaan käyttää geelien valmistuksessa. Geelejä, joissa liuottimena toimii vesi, kutsutaan hydrogeeleiksi. Vastaavasti organogeelien liuottimena toimii orgaaninen liuotin, kuten etanoli tai tolueni. Lisäksi on olemassa geelejä, joiden liuottimena toimii kaasu nestemäisen liuottimen tilalla. Tällaisia geelejä kutsutaan aerogeeleiksi.<sup>2</sup>

## 2.2 Geeleihin liittyviä suureita

Geeleihin liitetään erilaisia suureita, joiden avulla niiden ominaisuuksia voidaan kuvailla. Esimerkiksi geelien muodostumisen yhteydessä mitataan usein geelinmuodostuslämpötila ja kriittinen gelatoitumiskonsentraatio. Lisäksi geelin mekaanisia ominaisuuksia voidaan kuvailla erilaisilla reologisilla suureilla.

Geelinmuodostuslämpötilan ( $T_g$ ) yläpuolella geeli muodostaa isotrooppisen liuoksen.<sup>1</sup> Lämpötilan yläpuolella geeli ikään kuin sulaa ja sen kolmiulotteinen rakenne hajoaa, sillä rakennetta ylläpitävät heikot sidokset katkeavat. Kun lämpötila laskee, supramolekulaaristen geelien rakenne muodostuu uudelleen. Supramolekulaariset geelit ovat siis termoreversiibeileitä.<sup>2</sup>  $T_g$  on tärkeä parametri tutkittaessa geelin lämpökestävyyttä (*thermal stability*).  $T_g$  voidaan mitata esimerkiksi kokeella, jossa pieni teräspallo asetetaan viallissa olevan geelin pinnalle samalla, kun geeliä kuumennetaan.  $T_g$  on se lämpötila, jossa pallo tipahtaa viallin pohjalle.<sup>11</sup>

Kun vertaillaan gelaattoreita, mitataan usein gelaattorin kriittinen gelatoitumiskonsentraatio (CGC). CGC tarkoittaa pienintä mahdollista gelaattorin konsentraatiota, joka tarvitaan tekemään 1 ml liuotinta liikkumattomaksi.<sup>4</sup> Mitä pienempi CGC:n prosentiosuus on eli mitä vähemmän gelaattoria tarvitaan liuoksen gelatointiin, sitä parempi gelatointikyky on

gelaattorilla.<sup>12</sup> Supergelaattoriksi kutsutaan gelaattoria, joka muodostaa geelin alle 1 %:n (w/v) pitoisuudessa.<sup>13</sup>

Geelien ominaisuuksia kuvailtaessa puhutaan usein reologisista mittauksista ja ominaisuuksista. Yleisesti reologiassa tutkitaan rakenteen hajoamista sekä aineen juoksevuuden muutoksia, kun materiaalia kuormitetaan.<sup>14</sup> Usein kuormitus on mekaaninen ärsyke. Geeli voidaan esimerkiksi asettaa kahden levyn väliin, jotka liikkuvat toisiinsa nähden. Samalla aiheutunutta räsitusta mitataan ja tehdään havaintoja materiaalin olomuodosta ja elastisista ominaisuuksista.<sup>1</sup>

Materiaaleja voidaan luokitella reologisten testien perusteella. Materiaali luokitellaan kiinteäksi, jos se vastustaa rakenteen hajoamista kuormituksesta huolimatta. Jos taas materiaali muuttuu juoksevaksi kuormituksen vaikutuksesta, luokitellaan se nesteeksi. Materiaalista puhutaan elastisena, jos rakenteen hajoamisen määrä on verrannollinen mekaanisen kuormituksen suuruuteen. Vastaavasti, jos rakenteen hajoamisen nopeus on verrannollinen kuormituksen suuruuteen, puhutaan viskoosista materiaalista. Viskoelastinen materiaali puolestaan ilmentää molempia näitä ominaisuuksia. Yleisesti ottaen geelit ovat viskoelastisia.<sup>1</sup>

Reologisia ominaisuuksia voidaan havainnoida erilaisilla suureilla. Varastointikimmokerroin  $G'$  (*storage modulus*) kuvaa aineen elastisia ja kiinteitä ominaisuuksia. Vastaavasti hävikkikimmokerroin  $G''$  (*loss modulus*) kuvaa aineen viskositeettia ja nestemäisiä ominaisuuksia.<sup>1</sup> Lisäksi näiden kahden suhde  $G'/G''$  eli  $\tan\delta$  kuvaa viskoelastisia ominaisuuksia.<sup>4</sup> Kimmokertoimien suuruus määrää, luokitellaanko aine kiinteäksi vai nesteeksi.<sup>14</sup>

Jotta aine luokitellaan geeliksi, tulee  $G'$ -arvon olla ainakin yhden yksikön verran suurempi kuin  $G''$ -arvon. Kimmokertoimien suuruudet riippuvat myös geelin muodostavien liuottimen ja gelaattorin konsentraatioiden suhteesta.<sup>1</sup> Esimerkiksi Wun *et al.*<sup>7</sup> valmistama geeli luokiteltiin nesteeksi, kun gelaattorin massaosuus oli 30 %, sillä tällöin  $G'$ -arvo oli  $G''$ -arvoa pienempi. Kun gelaattorin osuutta kasvatettiin 35 %:iin, kasvoi  $G'$ -arvo  $G''$ -arvoa suuremmaksi, jolloin aine luokiteltiin supramolekulaariseksi ionogeeliksi.

### 2.3 Supramolekulaaristen ionogeelien ominaisuuksia

Ioninesteillä on useita ominaisuuksia, joiden vuoksi niillä saattaa olla käyttömahdollisuuksia erilaisissa sovelluksissa. Ne eivät esimerkiksi syty helposti ja niiden höyrynpaine on alhainen, minkä lisäksi niiden lämpökestävyys ja ionijohtavuus ovat korkeita. Nestemäisen koostumuksensa vuoksi ioninesteet kuitenkin vuotavat helposti, mikä tekee niiden käytöstä haastavaa esimerkiksi sähkönjohteina. Viime vuosina ionogeelit ovat herättäneet paljon huomiota, sillä ne säilyttävät ioninesteiden ainutlaatuiset ominaisuudet, mutta vuotoriski on huomattavasti pienempi.<sup>4</sup>

Supramolekulaarisilla ionogeeleillä on monia yhteisiä ominaisuuksia, mutta geelit myös eroavat toisistaan riippuen esimerkiksi geeliverkostojen muodostumisen taustalla olevista vuorovaikutuksista. Esimerkiksi osa vetysidoksia sisältävistä supramolekulaarista ionogeeleistä on pH-riippuvaisia. Geelin rakenteessa tapahtuu sen vuoksi muutoksia happoa tai emästä lisättäessä.<sup>3</sup>

Ioninesteiden ansiosta suurin osa supramolekulaarisista ionogeeleistä säilyttää korkean johtokyvyn sekä mekaanisen vahvuuden.<sup>15</sup> Yksi osoitus supramolekulaaristen ionogeelien mekaanisesta vahvuudesta on niiden kyky kannatella painoa samalla säilyttäen muotonsa ja rakenteensa. Samaan tapaan ionogeelin nestemäinen olemus ja rakenne säilyy niitä muokattaessa ja injektoidessa. Yleisesti ottaen geelit, kuten nesteetkin, levittäytyvät koko tilavuuteensa.<sup>3</sup>

Supramolekulaarissa geeleissä gelaattoreina toimivat LMWG:t, jotka vaikuttavat myös paljon muodostuvien geelien ominaisuuksiin.<sup>3</sup> LMWG:ien ärsykkeisiin reagoivat ominaisuudet ovat helposti kontrolloitavissa ja lisäksi niiden muodostamat geelit ovat palautuvia. Muun muassa näiden ominaisuuksien vuoksi LMWG:ta on käytetty esimerkiksi lääkeaineiden ja proteiinien kuljetukseen, katalyysiin sekä itsestään korjautuviin rakenteisiin.<sup>12</sup>

Supramolekulaaristen geelien yhteydessä puhutaan usein isäntä-vieras-vuorovaikutuksista (*host-guest interactions*). Nimityksen taustalla on isäntämolekyylin kyky sitoa vierasmolekyylin ja näin muodostaa kompleksi. Geelin tapauksessa gelaattori muodostaa rakenteen, jonka huokosten sisään liuotinmolekyylit sitoutuvat heikoilla vuorovaikutuksilla muodostaen isäntä-vieras-rakenteen. Tällaiset vuorovaikutukset tapahtuvat sitoutumiskohtien avustuksella, joiden tulisi sijoittua sopivalle etäisyydelle toisistaan repulsion vähentämiseksi.<sup>1</sup>

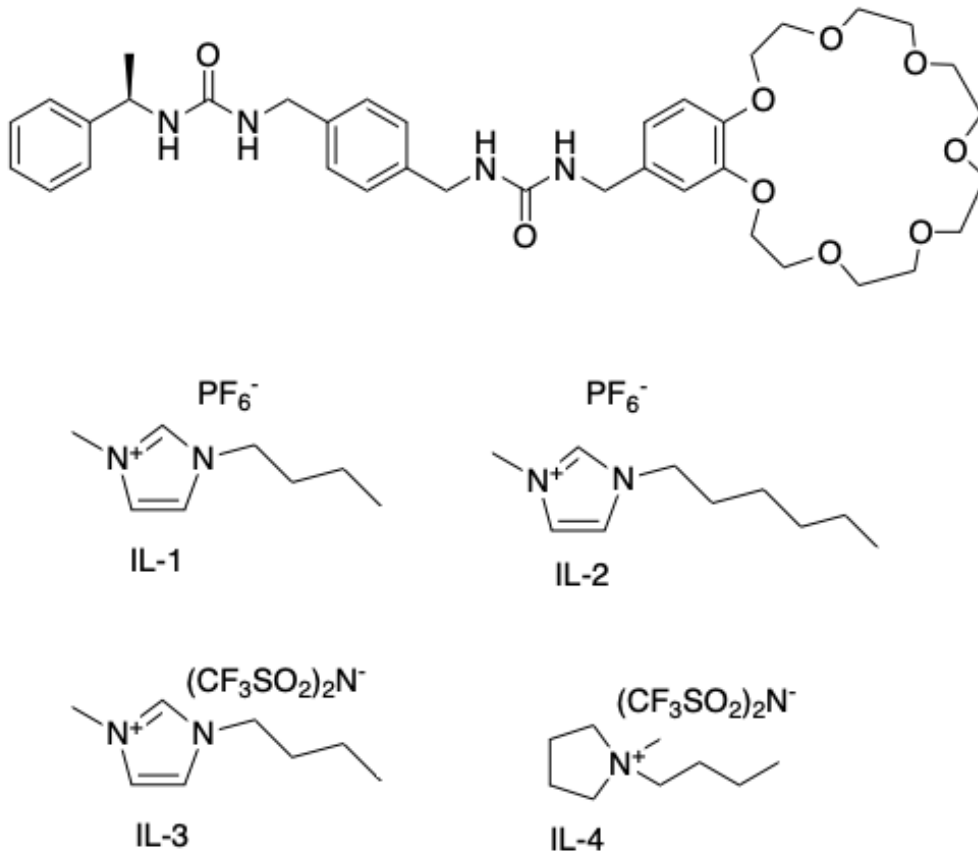
Supramolekulaaristen ionogeelien rakenne voi muodostua ja hajota spontaanisti. Heikot vuorovaikutukset mahdollistavat geelien spontaanin muodostuminen. Tällaisilla geeleillä on usein myös alhainen aktivaatioenergia.<sup>7</sup> Lisäksi geelien rakenne palautuu mekaaniselle ärsykkeelle altistamisen jälkeen. Myös tässä tapauksessa supramolekulaariset vuorovaikutukset ovat vastuussa rakenteen palautumisesta.<sup>4</sup>

Rakenteen palautuvuudesta puhuttaessa nousee esille reologinen käsite, tiksotropia (*thixotropy*). Se tarkoittaa geelien kykyä virrata, kun niihin kohdistetaan liikettä ja muodostua uudelleen liikkeen lakatessa. Mekaaniset voimat, jotka aikaansaavat liikkeen, aiheuttavat rakennetta ylläpitävien sidosten katkeamisen väliaikaisesti. Nämä sidokset kuitenkin kykenevät muodostumaan uudelleen.<sup>1</sup>

Rizzo *et al.* ovat löytäneet ainutlaatuisen supramolekulaarisen ionogeenin, jonka rakenneverkosto vahvistui mekaanisen ärsyksen jälkeen. Tällaisia ominaisuuksia on aiemmin havaittu vain polymeerisillä geeleillä. Valmistetulle geelille tehtiin jatkotutkimuksia, joiden avulla selvitettiin sen käytettävyyttä väriaineiden absorptiossa. Geeli säilytti rakenteensa ja muotonsa ilman tukea, kun se poistettiin astiasta. Lisäksi sillä oli kyky kannatella sisällään metallisia ja keraamisia painoja.<sup>16</sup>

Suurin osa supramolekulaarisista ionogeeleistä on termoreversiibeileitä. Tällaiset geelit liikkuvat spontaanisti geeli- ja nestemuodon välillä, kun lämpötilaa säädellään. Kun lämpötila nousee tarpeeksi korkeaksi, geelin rakenne hajoaa, mutta geelin jäähtyessä palautuu rakenne taas ennalleen. Termoreversiibeliydestä puhuttaessa geelinmuodostuslämpötila on tärkeässä roolissa, sillä sen alapuolella geeli on nestemuodossa ja yläpuolella geelinä.<sup>11</sup>

Esimerkiksi Qin, *et al.*<sup>12</sup> tekemässä tutkimuksessa valmistettiin supramolekulaarinen geeli, jonka rakenne oli itsestään palautuva ja lisäksi geeli reagoi ärsykkeisiin. Gelaattorina toimi bentso(21)kruunufunktionalisoitu molekyyli, joka muodosti geelin neljässä eri ioninesteessä (kuva 1). Ioninesteiden ansiosta valmistettu geeli oli mekaanisesti erittäin kestävä ja lisäksi se itsekorjautui nopeasti. Kokeissa geelillä havaittiin suuri  $G'$ -arvo, mikä viittaa siihen, että sen rakenne on hyvin kestävä ja elastiset ominaisuudet vallitsevat. Lisäksi geelillä havaittiin ainutlaatuinen kyky reagoida kemiallisiin ärsykkeisiin, mikä johtui kruunueetterimolekyylin tunnistusominaisuuksista.



Kuva 1. Käytetyn gelaattorin ja ioninesteiden rakennekaavat

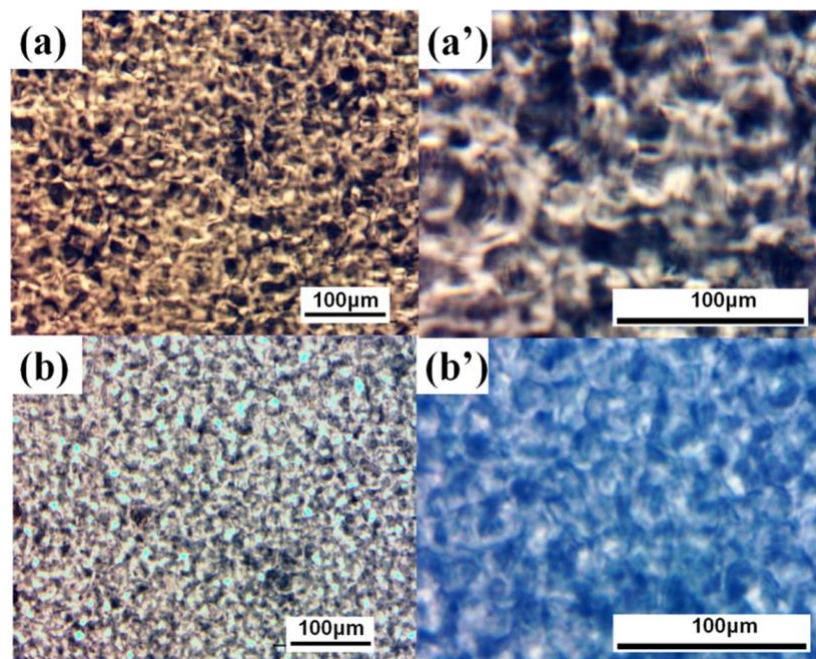
Valmistetun ionogeeelin lämpökestävyys oli korkea, sillä sen  $T_g$  oli jopa yli  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Tämän vuoksi valmistettua geeliä on mahdollista hyödyntää sovelluksissa, jotka vaativat korkeita lämpötiloja. Toisaalta, jos lämpötila nostettiin liian korkeaksi, valmistetun geelin rakenne hajosi. Annettaessa geelin jäähtyä sen rakenne palautui kuitenkin entiselleen. Erilaisten rakennetutkimusten avulla geelin rakenteessa havaittiin vetysitoutumista, mikä vaikuttaa osittain rakenteen palautumiseen.<sup>12</sup>

### 3. Supramolekulaaristen ionogeelien käyttökohteet

#### 3.1 Sähkönjohteet ja elektrolyytit

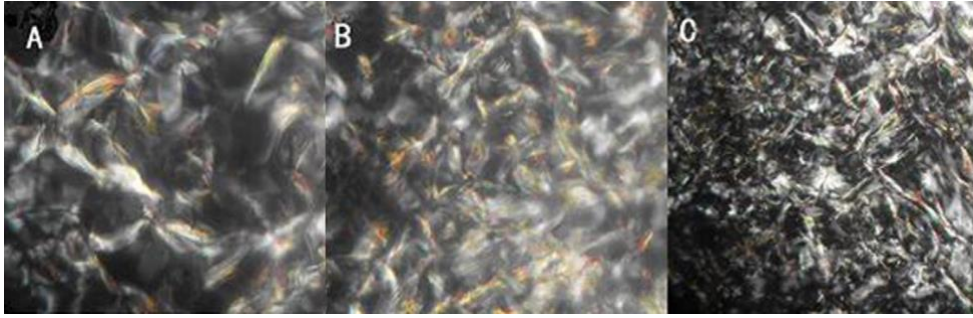
Supramolekulaarisia ionogeelejä on mahdollista hyödyntää esimerkiksi sähkönjohteina erilaisissa sovelluksissa. Ioninesteiden sähkönjohtokyky on erinomainen, lämpökestävyys hyvä ja sähkönjohtavuusalue suuri, mutta nesteen vuotoriski on suuri. Ionogeeelit tarjoavat ratkaisun tähän ongelmaan säilyttäen ioninesteiden fysiokemialliset ominaisuudet.<sup>15</sup>

Chen *et al.*<sup>4</sup> suunnittelivat uuden supramolekulaarisen ionogelin PB8-IL4, jolla oli korkea sähkönjohtokyky. Tutkimuksessa geeliä käytettiin yhdistämään hehkulampun virtapiiri. POM-kuvat osoittavat, että geelillä oli huokoinen rakenne (kuva 2). Tämä mahdollistaa ionien sulavan liikkumisen ja korkean johtavuuden, minkä vuoksi geeliä on mahdollista hyödyntää sähkönjohteissa. Geelin morfologia palautui vaurioitumis-korjautumis (*damage-healing*)-prosessissa, mikä lisää geelin hyödyntämismahdollisuuksia. Lisäksi johtokyky ja mekaaniset ominaisuudet pysyivät samana prosessin aikana. Valmistettua geeliä voidaan lisäksi käyttää voiteluaineena.



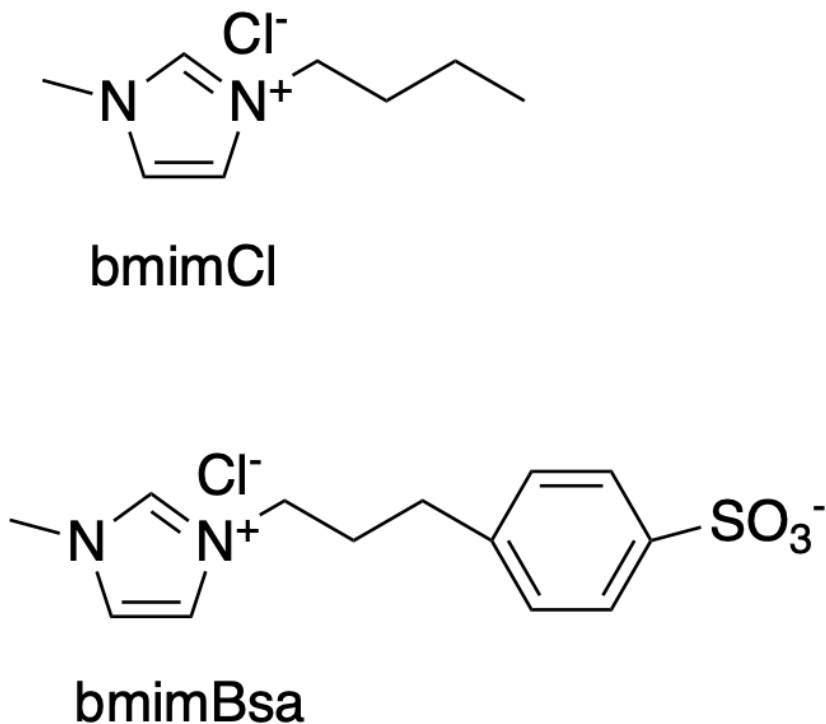
Kuva 2. a), a') POM-kuvat PB8-IL4 ionogelin rakenteesta 2 %:n (w/v) konsentraatiossa ja b), b') POM-kuvat lopullisen PB8-IL4 ionogelin rakenteesta<sup>4</sup>

Dongin *et al.*:n<sup>11</sup> tekemässä tutkimuksessa valmistettiin ionogeelejä ja tutkittiin niiden mahdollisuuksia toimia elektrolyytteinä. Tutkimuksessa käytettiin kahden tyyppisiä gelaattoreita, bis(4-asyyliaminofenyyl)metaania (G1) ja bis(4-asyyliaminofenyyl)eetteriä (G2), imidatsolipohjaisten ioninesteiden gelatointiin. Geelien rakennetta tutkittiin POM-kuvilla muokkaamalla asyyliketjun pituutta (kuva 3). Asyyliketjun pidentyessä gelaattorimolekyylin gelatointikyky kasvoi, mutta geelin sähkönjohtavuus aleni. Mitä pidempiä asyyliketjut olivat, sitä tiheämmin ne pakkautuivat ja kiertyivät, minkä seurauksena myös muodostuvan kolmeulotteisen rakenteen tiheys kasvoi. Tällöin ionien liikkuvuus väheni ja sähkönjohtavuus laski.



Kuva 3. POM-kuvat imidatsolipohjaisissa ioninesteissä muodostuneista geeleistä, joiden gelaattoreina toimivat (A) G2-5, (B) G2-11 ja (C) G2-11<sup>11</sup>

Zhou *et al.*<sup>15</sup> valmistivat kaksi supramolekulaarista ionogeeleä käyttäen gelaattoreina H<sub>3</sub>BTC sekä Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O molekyyliä ja ioniliuoksina bmimBsa:a ja bmimCl:a (kuva 4). Geelit muodostuivat metalli-koordinaatiosidoksien avulla, mikä mahdollisti kyseisten geelien nopean valmistuksen. Lisäksi geeleillä havaittiin korkea johtokyky ja alhainen aktivaatioenergia. Havaittujen ominaisuuksien vuoksi näitä geelejä voidaan hyödyntää elektrolyytteinä.

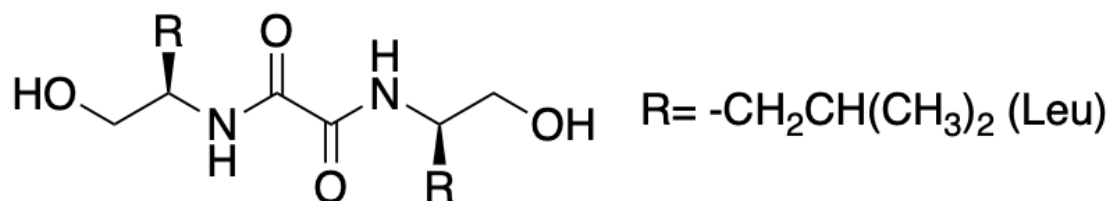


Kuva 4. bmimBsa ja bmimCl -ioninesteiden rakenteet

Marsavelski *et al.*<sup>10</sup> valmistivat myös korkean johtokyvyn supramolekulaarisen ionogeeelin, jossa imidatsolipohjainen ionineste [BMIm][BF<sub>4</sub>] gelatoitiin käyttäen (S,S)-bis(leusini)oksalomidia, jonka rakenne on esitetty kuvassa 5. Geelin parempi johtokyky alhaisilla gelaattorikonsentraatioilla verrattuna puhtaaseen ioninesteeseen on seurausta siitä,



ioninesteen ionit vuorovaikuttavat heikommin, minkä seurauksena ne pääsevät liikkumaan nopeammin. Kuitenkin suuremmilla konsentraatioilla muodostuu tiheämpi verkkorakenne, jossa ionien liikkuvuus vaikeutuu, mikä puolestaan laskee sähkönjohtavuutta. Johtavuuden lasku ei ole kuitenkaan suurta, joten valmistettuja ionogeelejä pystytään hyödyntämään esimerkiksi elektrolyytteinä.

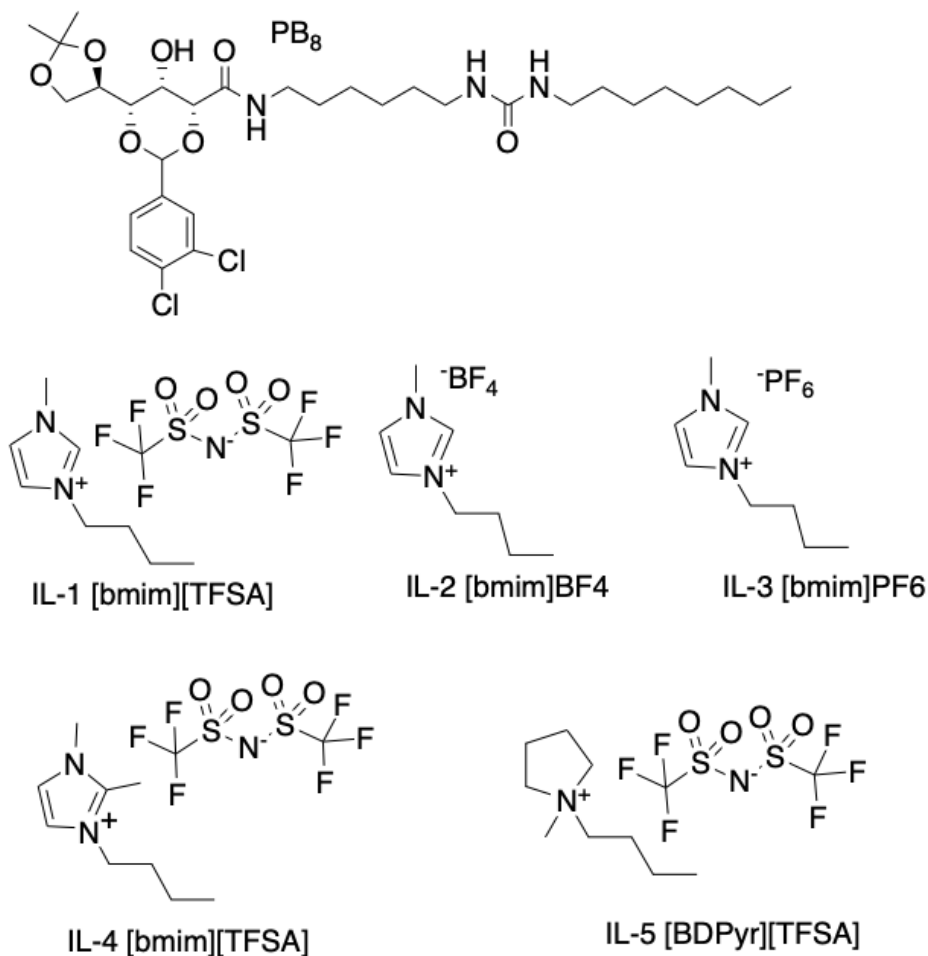


Kuva 5. Bis(leusinoli)oksaloamidigelaattorin rakenne

Supramolekulaarisia ionogeelejä voidaan hyödyntää väriaineherkistettyjen aurinkokennojen (DSSC) elektrolyytteinä. DSSC-kennot perustuvat puolijohteisiin, jotka ovat valoherkän anodin ja elektrolyytin välissä.<sup>17</sup> Heikkojen vuorovaikutusten, kuten vetysidosten, ansiosta geielektrolyyteillä on hyvä sähköjohtokyky. Lisäksi geelit kestävät tällaisissa käyttötarkoituksissa paremmin korkeita lämpötiloja verrattuna ioninesteisiin. DSSC-kennot pysyvät stabiileina pitkiäkin aikoja ja tuottavat sähköenergiaa hyvällä hyötysuhteella.<sup>18</sup> Kennoilla on myös muun muassa alhaiset tuotantokustannukset, minkä lisäksi ne ovat energiaa säästäviä.<sup>17</sup>

### 3.2 Voiteluaineet

Supramolekulaarisia ionogeelejä on mahdollista hyödyntää kitkan ja kulumisen vähentämisessä. Geelien rakenteen palautuminen sekä ruosteelta suojaavat ominaisuudet tekevät niistä voiteluaineiksi soveltuvia, erityisesti teräksen välisissä kontakteissa. Chen *et al.*<sup>4</sup> valmistivat D-glukoniasetyylipohjaisen molekyylin, jonka alkyylisivuketjussa oli urearyhmä (PB8-molekyyli). Gelaattorin kykyä muodostaa voiteluaineeksi soveltuva geeli testattiin viidessä ioninesteessä. Parhaat ominaisuudet havaittiin PB8-IL4-yhdistelmällä. Gelaattorin ja ioninesteiden rakenteet on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. D-glukoniasetyylijohjainen gelaattori PB8 ja gelatointikokeissa käytetyt ioninesteet

PB8-IL4-geeli muodostui vetysidosten ja  $\pi$ - $\pi$ -pinoutumisen sekä sivuketjujen urearyhmien välisten vuorovaikutusten seurauksena. Geelin sitoutumista tutkittiin käyttämällä FT-IR:ää ja <sup>1</sup>H NMR:ää. Heikot vuorovaikutukset mahdollistavat geelirakenteen hajoamisen ja muodostumisen vaurioitumis-korjautumisprosessin aikana. Mekaanisen ärsyksen jälkeen geelin rakenne ja sähköiset ominaisuudet palautuivat ennalleen. Geelikuitujen kolmiulotteisen verkkorakenteen uudelleenmuodostumiseen vaikutti erityisesti tasapaino hydrofobisten ja hydrofiilisten vuorovaikutusten välillä. Geelin suuri  $G'$ -arvo osoitti hyvää mekaanista vahvuutta. Koska  $\tan\delta$  -arvo oli 0,188, oli geeli myös erittäin viskoelastista.<sup>4</sup>

PB8-IL4-geeli adsorboitui teräksen pinnalle polaaristen ryhmiensä avulla ja muodosti suojaavan kalvon metallin pinnalle vähentäen samalla kitkaa ja kulumista. Ruosteelta suojaavat ominaisuudet olivat amidi- ja urearyhmien ansiota. Lisäksi yleisesti geelimuodossa vuotoriski oli pienempi verrattuna ioninesteisiin ja korroosiotestien perusteella geelit olivat nesteitä stabiilimpia.<sup>4</sup>

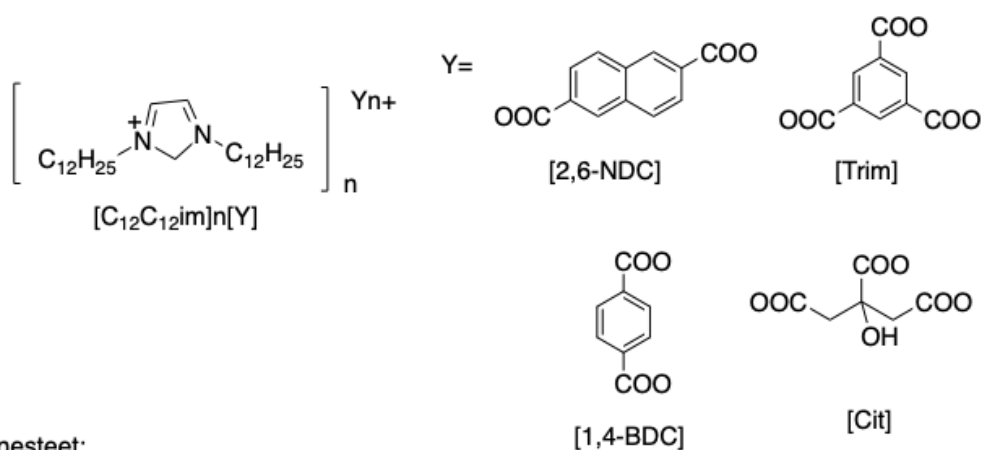
### 3.3 Väriaineiden poisto

Suurin osa jätevesiemme väriaineista on peräisin teollisuudesta, kuten kosmetiikan, ruoan ja paperin valmistuksesta. Väriaineille ominaista on esimerkiksi biohajoamattomuus ja terminen vakaus, jotka tuottavat hankaluuksia niiden poistamisessa. Jo tunnettujen menetelmien lisäksi ionogeelejä voidaan mahdollisesti hyödyntää väriaineiden sitomisessa.<sup>16</sup>

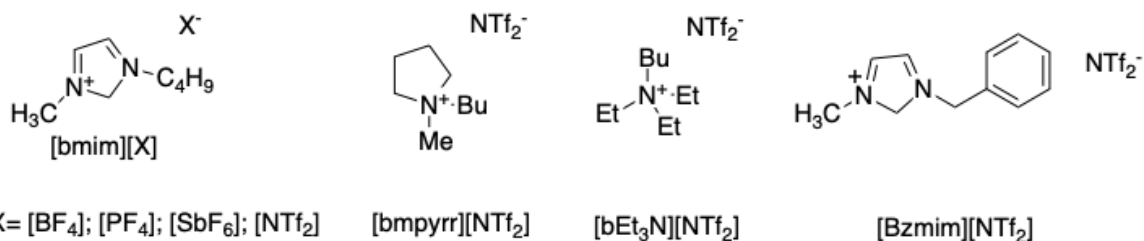
Ionogeelien verkkomainen ja huokoinen kolmiulotteiden rakenne mahdollistaa väriaineiden sitomisen<sup>16</sup> Palautuvuutensa vuoksi ne säilyttävät rakenteensa väriaineen sitoutumisen jälkeen.<sup>12</sup> Myös ioninesteiden käyttöä väriaineiden sitomisessa on tutkittu, mutta kahden nestefaasissa olevan liuoksen erottaminen toisistaan on hankalampaa kuin geelin ja liuoksen erottaminen.<sup>16</sup>

Esimerkiksi Rizzo *et al.*<sup>16</sup> ovat valmistaneet väriaineiden poistoon sopivia ionogeelejä neljässä eri ioninesteessä. Gelaattorin ja ioninesteiden rakenne esitettiin kuvassa 7. Käytetyistä ionogeeleistä ja gelaattoreista  $[C_{12}C_{12}im]_2[2,6-NDC]/[Bzmim][NTf_2]$  yhdistelmää käytettiin havainnoimaan väriaineiden sitomista, sillä yhdistelmän sitomiskyky oli keskitasoista kaikkien mahdollisten kombinaatioiden joukosta. Koska kyseisen geelin koostumuksessa ei tapahtunut enää muutoksia 24 tuntia valmistuksen jälkeen, olisi sen käyttö tehokkainta väriaineiden sitojana tämän ajan kuluttua. Väriaineiden sitoutuminen ei heikentynyt vesiliuosten vaikutuksesta, minkä lisäksi geeliä oli mahdollista käyttää uudestaan 20 kierroksen ajan.

Gelaattori:

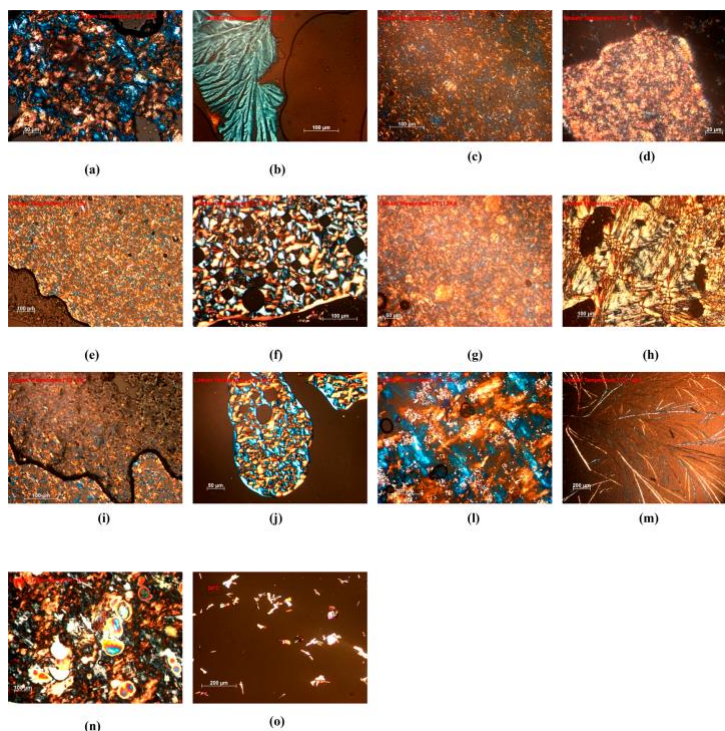


Ioninesteet:



Kuva 7. Gelaattorina toimivat bisdodekanyyli-imidatsolipohjaiset suolat ja neljä ioninestettä

Koska valmistettujen geelien  $G'$ -arvot olivat suurempia kuin  $G''$ -arvot, olivat ne luonteeltaan geelejä. Geelien morfologiaa havainnoitiin POM-kuvien avulla eri geelinmuodostusvaiheissa (kuva 8). Koska geelit kykenivät kannattelemaan keraamisia ja metallisia painoja, on väriaineen sulkeminen niiden sisään teoreettisesti mahdollista. Vaikka absorptiomekanismi on vielä epävarma, elektrostaattiset ja kationi- $\pi$ -vuorovaikutukset ovat todennäköisimmin sen taustalla.<sup>16</sup>

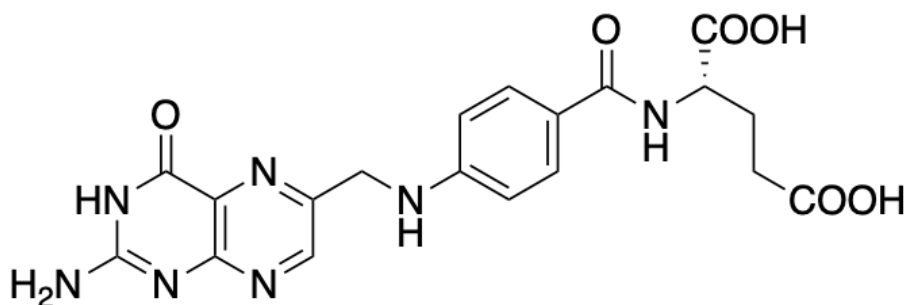


Kuva 8. Geelin muodostumisprosessin vaiheet POM-kuvien avulla havainnollistettuna 5 %:n (v/w) konsentraatiossa. a) - b)  $[C_{12}C_{12}im]_2[1,4-BDC]/DMSO$ ; c) - d)  $[C_{12}C_{12}im]_2[1,4-BDC]/[bmim](BF_4)$ ; e) - f)  $[C_{12}C_{12}im]_2[2,6-NDC]/[bmim][BF_4]$ ; g) - h)  $[C_{12}C_{12}im]_3[Trim]/[bmim][BF_4]$ ; i) - j)  $[C_{12}C_{12}im]_3[Cit]/[bmim][BF_4]$ ; l) - o)  $[C_{12}C_{12}im]_2[2,6-NDC]/[Bzmim][NTf_2]$ .<sup>16</sup>

Kun geelien annettiin olla kosketuksissa väriaineita sisältävän vesiliuoksen kanssa, haaleni vesiliuoksen väri samalla, kun geelit värjäytyivät. Geelit sitoivat siis itseensä väriainetta vesiliuoksesta. Havainnot osoittavat, että supramolekulaarisia ionogeelejä voidaan soveltaa esimerkiksi dialyysikalvoissa ja adsorptiopylväissä.<sup>16</sup>

### 3.4 Lääketeollisuus ja henkilökohtaiset hygieniatuotteet

Foolihappo kuuluu B-vitamiineihin. Keho hyödyntää sitä esimerkiksi DNA:n metylointiin ja synteisiin sekä vaurioiden korjaamiseen. Lisäksi se avustaa jakautumisessa ja solujen kasvussa. Foolihapolla on havaittu myös kasvaimia tuhoavia vaikutuksia (*antitumor effect*). Ranjan *et al.*<sup>5</sup> valmistivat tutkimuksessaan supramolekulaarisia ionogeelejä hyödyntäen gelaattorina foolihappoa ja ioninesteinä 1-etyyli-3-metyyli-imidatsolikloridia  $[C2mim][Cl]$  ja 1-oktyyli-3-metyyli-imidatsolikloridia  $[C8mim][Cl]$ . Foolihapon rakenne on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. B-vitamiineihin kuuluvan foolihapon rakenne

Koska foolihappo on hydrofobinen yhdiste, se ei liukene hyvin veteen. Normaalisti se muodostaakin geelejä veden ja orgaanisten liuottimien muodostamissa seoksissa. Kun foolihapon rakennetta muokataan, se pystyy muodostamaan geelin vesi-DMSO-ionineste-seoksessa.<sup>5</sup>

Ranjan *et al.*<sup>5</sup> liuottivat foolihappoa DMSO:iin ja lisäsivät vähitellen vesi-IL-seosta. Ensin foolihappotetrameerit muodostivat  $\pi$ - $\pi$ -pinoutumisen avulla levymäisiä rakenteita, jotka sitten vähitellen muodostivat pylväitä ja edelleen säikeitä. Lopputuloksena muodostui geelin säikeinen rakenne.

Geelien muodostumista edesauttoivat gelaattorien välisten  $\pi$ - $\pi$ -vuorovaikutusten lisäksi vetysitoutuminen sekä coulombiset ja hydrofobiset vuorovaikutukset, joihin myös ioninesteet osallistuivat. Kun alkuperäiseen liuokseen lisättiin ioninestettä, katkesivat alkuperäistä rakennetta ylläpitävät sidokset ja tilalle muodostui uusia geelirakennetta ylläpitäviä ristikkäisiä sidoksia (*crosslinks*). Koska  $G'$ -arvot olivat suurempia kuin  $G''$ -arvot, luokiteltiin aineet geeleiksi.  $T_g$  :t vaihtelivat 45-75 °C:n välillä foolihapon konsentraatiota muutettaessa.<sup>5</sup>

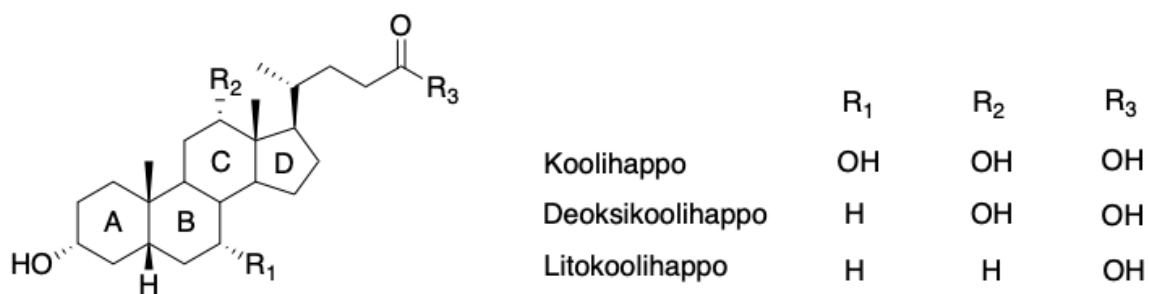
Koska foolihappo on fysiologisesti tärkeä molekyyli, voidaan sen muodostamia geelejä hyödyntää esimerkiksi lääkkeiden valmistuksessa sekä henkilökohtaisissa hygienia- ja kosmetiikkatuotteissa. Koska lämpö, kuormitus, pH ja valolle altistaminen voivat vaikuttaa foolihapon molekulaariseen rakenteeseen ja sitä kautta geelin ominaisuuksiin, laajenevat geelien käyttömahdollisuudet lääketeollisuudessa entisestään.<sup>5</sup>

## Kokeellinen osa

Sappihappopohjaisten gelaattoreiden valmistus ja gelatointikoheet

#### 4. Työn tarkoitus

Tämän luonnontieteiden kandidaatin tutkimusprojektin tarkoituksena oli valmistaa sappihappopohjaisia gelaattoreita ja testata niiden geelinmuodostusominaisuuksia eri ioninesteissä. Sappihapot (Kuva 10) kuuluvat steroideihin. Niillä on ainutlaatuinen amfifiilinen rakenne niiden kuperan hydrofobisen  $\beta$ -puolen, koveran  $\alpha$ -puolen sekä polaarisen sivuketjun ansiosta.



Kuva 10. Yleisimpien sappihappojen rakenteet

Sappihappojen muokkaaminen mahdollistaa niiden hyödyntämisen esimerkiksi lääkeaineiden spesifisessä kuljetuksessa ja jopa syöpähoidoissa.<sup>19</sup> Sappihappoja voidaan hyödyntää lisäksi geeni- ja RNA-kuljetuksessa.<sup>8</sup> Ne ovat halpoja, helposti saatavia ja enantiomeerisesti puhtaita, mikä lisää niiden käyttömahdollisuuksia edellä mainituissa käyttökohteissa.<sup>19</sup> Tämän vuoksi sappihappojen muodostamalla ionogeeleillä voisi olla samanlaisia käyttömahdollisuuksia.

Projektin ensimmäisessä vaiheessa valmistettiin kolme sappihappojohdosta: koolihapon heksyyliamidia, litokoolihapon 2-aminoetyyliamidia ja litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidia. Projektin toisessa vaiheessa valmistettua litokoolihapon 2-aminoetyyliamidia käytettiin gelaattorina gelatointikokeissa valmistettaessa surpamolekulaarisia ionogeelejä sekä metallogeelejä. Liuottimena käytettävät ioninesteet olivat Minna Kärnän väitöskirjatyössään Jyväskylän yliopiston kemian laitoksessa valmistamia.



## 5. Käytetyt menetelmät, laitteet ja reagenssit

### 5.1 Menetelmät ja laitteet

Pylväs- ja ohutlevykromatografiaa hyödynnettiin synteesituotteen puhdistuksessa. Ohutlevykromatografiassa käytettiin Merck TLC Silica gel 60 F254 Aluminium sheets 20x20cm -ohutlevyjä. Ohutlevyjen värjäämiseen käytettiin 5 % (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:MeOH-liuosta. Pylväskromatografisessa puhdistuksessa käytettiin Merck Silica gel 60 -geeliä, jonka partikkelikoko oli 0,040-0,063 mm. Ensin eluenttina käytettiin DCM:MeOH liuosta 90:10-suhteella. Koska kaikkea tuotetta ei saatu eluoitua kyseisellä liuotinseoksella, lisättiin sen joukkoon asteittain metanolia. Syntetisoitujen yhdisteiden rakenteiden ja synteesien kuvat piirrettiin ChemDraw-ohjelmalla.

Synteesin eri vaiheissa reaktioseoksesta ja tuotteesta ajettiin <sup>1</sup>H-NMR spektrit Jyväskylän yliopiston Bruker AVIII 300 MHz NMR -spektrometrillä. NMR-näytteissä liuottimena käytettiin deuteroitua kloroformia (CDCl<sub>3</sub>) sekä metanolia (MeOD). Klorofomin ja metanolin jäännösprotonin signaalia  $\delta(\text{CHCl}_3) = 7,26$  ppm ja  $\delta(\text{MeOH}) = 4,78$  ppm käytettiin NMR-spektrin ppm-asteikon kiinnittämisessä.

### 5.2 Reagenssit ja liuottimet

Sappihappojohdosten synteseissä käytetyt reagenssit ja niiden tiedot on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Synteseissä käytetyt reagenssit

Reagenssi	Puhtaus	Valmistaja
Asetoni		
Asetonitriili	≥ 99,9 %	Fisher Chemicals
DCM		
Diaminoetaani		
Diaminoheptaani	98 %	Aldrich
DMF		
Etyyliklooriformiaatti	97%	Sigma-Aldrich

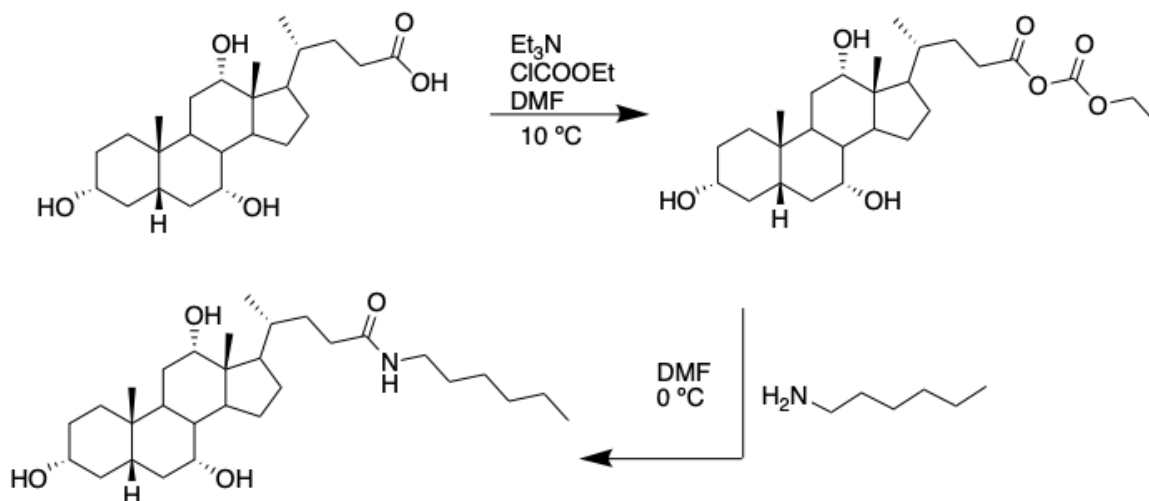
HCl		
Heksyyliamiini	≥ 98 %	Fluka
Kloroformi		
Koolihappo	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
LCA-OMe		
Metanoli	≥ 99,8 %	Sigma-Aldrich
NaCl (kylläinen)		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Rikkihappo		
Trietyyliamiini	99 %	VWR Chemicals

Ennen koolihapon heksyyliamidin synteesiä trietyyliamiini ja etyliklooriformiaatti tislattiin. Lisäksi DMF kuivattiin molekyyliseuloilla yön yli.

## 6. Suoritetut synteesi

### 6.1 Koolihapon heksyyliamidi

Koolihapon heksyyliamidin valmistaminen seka-anhydridiväli tuotteen kautta esitetään kuvassa 11. Ensimmäiseksi koolihappoa punnittiin kolmikaulakolviin ja liuotettiin se kuivaan DMF:iin (dimetyyliformamidiin). Liuos jäädytettiin jäävesihauteella 10 °C:een, minkä jälkeen lisättiin tiputussuppilon avulla trietyyliamiinia kolviin. Tämän jälkeen kolviin lisättiin tiputussuppilosta pisaroittain seos, joka sisälsi etyliklooriformiaattia ja DMF:a. Seosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 30 min, jolloin muodostui sappihapon seka-anhydridi.



Kuva 11. Koolihapon heksyyliamidin valmistaminen aktiivisen anhydridin kautta

Reaktioseos jäädytettiin suola-jäähauhteella  $0\text{ }^\circ\text{C}$ :een ja sen joukkoon lisättiin heksyyliamiiniin ja  $\text{DMF}$ :n seos pisaroittain tiputussuppilosta 30 minuutin aikana. Suola-jäähaude poistettiin ja seoksen annettiin lämmetä huoneenlämpötilaan. Tämän jälkeen reaktioseosta sekoitettiin öljyhauhteella  $80\text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa seuraavaan päivään. Seoksesta otettiin ensimmäinen näyte koeputken noin 18,5 tunnin ja toinen 20,5 tunnin kuluttua. Näytteet kuivattiin typpivirralla ja niistä mitattiin  $^1\text{H}$  NMR-spektrit (Liite 1-2). Kun NMR-spektrien perusteella oli todettu, ettei reaktio enää edennyt, kuumennus lopetettiin ja siirrettiin reaktioseos taarattuun kolviin.

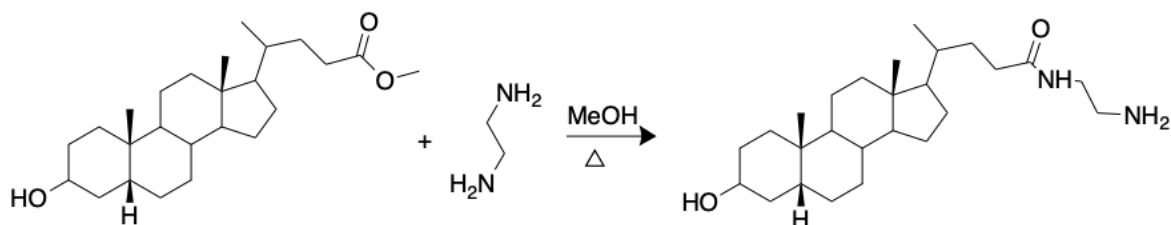
Seuraavaksi liuotin haihdutettiin rotavaporin avulla ja raakatuote liuotettiin kloroformiin. Raakatuote pestiin erotussuppilon avulla ionivaihdetulla vedellä,  $0,1\text{ M HCl}$ :lla ja kylläisellä  $\text{NaCl}$ -liuoksella. Muodostunut orgaaninen kerros kuivattiin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :lla 30 min ajan ja suodatetaan pumpulin ja suppilon avulla taarattuun kolviin. Liuotin haihdutettiin rotavaporin avulla pois ja raakatuote liuotettiin  $50\text{ ml}$ :aan metanolia ja kaadettiin siitä  $25\text{ ml}$   $100\text{ ml}$ :aan jäävettä. Tuote ei saostunut, joten liuotin haihdutettiin pois rotavaporilla.

Raakatuote yritettiin puhdistaa uudelleen kiteyttämällä se  $2:1$  asetonitriili-metanoliseoksesta jättämällä seos liukenemisen jälkeen jäähtymään ja kiteytymään jääkaappiin viikonlopun yli. Tuote ei kuitenkaan saostunut, joten liuotin haihdutettiin rotavaporin avulla. Tuotetta yritettiin saostaa uudelleen liuottamalla se  $25\text{ ml}$  asetonitriiliin ja  $10\text{ ml}$  metanolin seokseen ja jättämällä se yön ajaksi jääkaappiin. Saostamisen epäonnistuttua haihdutettiin liuotin rotavaporilla ja liuotettiin raakatuote mahdollisimman pieneen määrään metanolia.

Tuote puhdistettiin pylväskromatografisesti uudelleenkiteyttämisen epäonnistuttua käyttäen eluenttina DCM:MeOH 90:10 (v/v)-seosta. Metanolin suhteellista määrää kasvatettiin asteittain pylväspuhdistuksen lopussa, jotta tuote saatiin kokonaisuudessaan eluoitua pylvästä. Fraktiot identifioitiin TLC:n avulla (Liite 3) ja samansisältöiset fraktiot yhdistettiin. Haluttua tuotetta ei kuitenkaan saatu puhtaaksi ensimmäisen 157 fraktion aikana ja kromatografipylväs jouduttiin jättämään Covid-19-pandemian aiheuttaman poikkeustilanteen vuoksi noin 5,5 kuukaudeksi paikalleen. Tämän jälkeen puhdistus lopetettiin ja synteesi keskeytettiin.

## 6.2 Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidi

Kaksikaulakolviin lisättiin litokoolihapon metyyliesteriä, diaminoetaania ja kuivaa metanolia. Seosta refluksoitettiin öljyhauteessa 72 h ajan 60-90 °C:ssa. Reaktion etenemistä seurattiin TLC:n avulla käyttäen eluenttina DCM:MeOH 90:10 (v/v)-seosta (Liite 4). Reaktion edettyä loppuun seos kaadettiin 100 ml:aan ionivaihdettua vettä ja sekoitettiin. Seos suodatettiin Büchner-suppilolla ja pestiin vedellä. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin valmistaminen esitetään kuvassa 12.

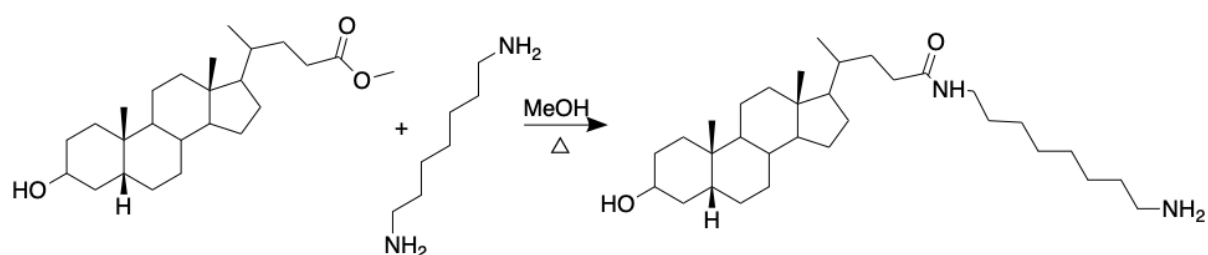


Kuva 12. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin valmistus

Raakatuotteen annettiin kuivua viikonlopun yli dekanterilasissa, minkä jälkeen siitä mitattiin  $^1\text{H}$  NMR-spektri (Liite 5). Seuraavaksi raakatuote uudelleenkiteytettiin asetonitrilistä kahdessa osassa, minkä jälkeen tuote suodatettiin kolmeen eri kolviin, jotta liukenematta jäänyt sakka saatiin poistettua. Seokset jätettiin kiteytymään pakkaseen yön yli. Syntynyt tuote suodatettiin Büchner-suppilolla, pestiin asetonitrilillä ja kuivattiin vakuumissa. Tuotteen puhtaus tarkistettiin mittaamalla  $^1\text{H}$  NMR-spektri (Liite 6-8).

### 6.3 Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidi

Kaksikaulakolviin lisättiin litokoolihapon metyyliesteriä, diaminoheptaania ja kuivaa metanolia, kunnes kaikki litokoolihapon metyyliesteri liukeni. Tämän jälkeen seosta refluksoititiin öljyhautteessa 7 vuorokauden ajan 60-90 °C:ssa. Reaktiion etenemistä seurattiin TLC:n avulla käyttäen eluenttina DCM:MeOH 90:10 (v/v)-seosta (Liite 9). Reaktiion edettyä loppuun seos kaadettiin 100 ml:aan ionivaihdettua vettä ja sekoitettiin. Seoksen annettiin olla jääkaapissa noin 30 minuuttia, jolloin tuote saostui. Sakka suodatettiin sintterillä ja pestiin vedellä. Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidin valmistaminen esitetään kuvassa 13.



Kuva 13. Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidin valmistus

Raakatuotteen annettiin kuivua yön yli dekantterilasissa, minkä jälkeen siitä mitattiin  $^1\text{H}$  NMR-spektri (Liite 10). Seuraavaksi raakatuote uudelleenkiteytettiin asetonitrilistä. Seos jätettiin kiteytymään pakkaseen yön yli, minkä jälkeen se suodatettiin Büchner -suppilolla. Suurin osa sakasta oli kiinnittynyt tiukasti kolvin reunoille. Tuotteesta mitattiin  $^1\text{H}$  NMR-spektri (Liite 11), minkä jälkeen se liuotettiin mahdollisimman pieneen määrään metanolia ja jätettiin haihtumaan yön yli. Tuotteen ollessa yhä kosteaa, liuotettiin se pieneen määrään dikloorimetaania ja haihdutettiin lähes kuiviin rotavaporilla. Tuloksena saatu kostea sakka liuotettiin pieneen määrään kuumaa metanolia ja kaadettiin jääveteen. Muodostunut sakka suodatettiin ja jätettiin kuivumaan kellolasille. Tuotteen saanto jäi pieneksi ja sen lopullista puhtautta ei varmistettu  $^1\text{H}$  NMR-mittauksella.

## 7. Tulosten tarkastelu

### 7.1 Synteetit

Projektin ensimmäisessä vaiheessa syntetisoitujen sappihappojohdannaisten reaktioiden etenemistä seurattiin  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopian avulla. Koolihapon heksyyliamidin muodostuminen pääteltiin raakatuotteen  $^1\text{H}$  NMR-spektristä (Liite 1). Spektristä voitiin assignoida 18- $\text{CH}_3$ , 19- $\text{CH}_3$  ja 21- $\text{CH}_3$ -protonien  $^1\text{H}$  NMR-resonanssisignaalit ( $\delta = 0.65$  ppm, s, 3.00,  $\delta = 0.86$  ppm, s&d overl., 6.93, 19&21- $\text{CH}_3$ ). Lisäksi spektristä voitiin assignoida siirtymät  $\delta = 3.4$  ppm, m, 1.04, 3 $\beta$ -CH;  $\delta = 3.8$  ppm, m, 0.98, 12 $\beta$ -CH;  $\delta = 3.93$  ppm, m, 0.98, 7 $\beta$ -CH ja  $\delta = 5.97$  ppm, t, 0.84, NH.

Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin muodostuminen pääteltiin raakatuotteen  $^1\text{H}$  NMR-spektristä (Liite 5). Tuotteen muodostuminen pääteltiin 25- $\text{CH}_3$  ja 26- $\text{CH}_3$ -protonien  $^1\text{H}$  NMR-resonanssisignaalien integraalien ( $\delta = 2.7$  ppm, t, 1.82 ja  $\delta = 3.25$  ppm, t, 2.40) perusteella. Koska tuote oli vielä epäpuhdasta, tuote uudelleenkiteytettiin. Uudelleenkiteytyksen jälkeen 25- $\text{CH}_3$  ja 26- $\text{CH}_3$ -ryhmien integraalit olivat 1.95 ja 2.07 (Liite 6). Lisäksi spektristä voitiin assignoida siirtymät  $\delta = 0.69$  ppm, s, 3.00, 18- $\text{CH}_3$ ;  $\delta = 0.96$  ppm, s&d overl., 6.68, 19&21- $\text{CH}_3$  ja  $\delta = 3.5$  ppm, m, 1.08, 3 $\beta$ -CH. Amidisignaalia ei havaittu, sillä vuorovaikutus liuottimena käytetyn metanolin kanssa aiheutti signaalin voimakkaan levenemisen. Tuotteen saanto on esitetty taulukossa 2.

Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidin muodostuminen pääteltiin 25- $\text{CH}_2$ - ja 31- $\text{CH}_2$ -protonien  $^1\text{H}$  NMR-resonanssisignaalien integraalien ( $\delta = 3.13$  ppm, t, 1.91 ja  $\delta = 2.67$  ppm, t, 2.77) perusteella (Liite 10). Uudelleenkiteytyksen jälkeen 25- $\text{CH}_2$  ja 31- $\text{CH}_2$ -ryhmien integraalit olivat 1.89 ja 1.75 (Liite 11). Lisäksi spektristä voitiin assignoida siirtymät  $\delta = 0.70$  ppm, s, 3.00, 18- $\text{CH}_3$ ;  $\delta = 0.97$  ppm, s&d overl., 6.90, 19&21- $\text{CH}_3$  ja  $\delta = 3.55$  ppm, m, 1.03, 3 $\beta$ -CH. Amidisignaalia ei havaittu, sillä vuorovaikutus liuottimena käytetyn metanolin kanssa aiheutti signaalin voimakkaan levenemisen.

Taulukko 2. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin saanto

Valmistettu yhdiste	M(g/mol)	$m_{\text{tod}}$ (g)	$m_{\text{teor}}$ (g)	saanto-%	Saanto (mmol)
LCA-2-aminoetyyliamidi	418,67	1,44	2,14	67,29	3,44

## 7.2 Gelatointikokeet

Gelatointikokeet suoritettiin punnitsemalla haluttu määrä gelaattoria lasivialliin ja liuottamalla se valittuun liuottimeen. Seuraavaksi seosta pidettiin ultraäänihauteessa noin minuutin ajan ja kuumennettiin kuumailemapuhaltimella, kunnes liuotin alkoi kiehua. Mahdollista gelatoitumista seurattiin vuorokauden ajan. Tutkimusprojektin gelatointikokeet suoritettiin käyttämällä gelaattorina litokoolihapon 2-aminoetyyliamidia. Gelatointikokeiden tulokset on esitetty liitteessä 12 ja käytettyjen ioninesteiden rakenteet liitteessä 13.

Ensimmäiset gelatointikokeet tehtiin liuottamalla 5 mg litokoolihapon 2-aminoetyyliamidia 500 µL:aan ioninestettä. Gelaattori liukeni TBT-078-TFSI -ioninesteeseen ja muodosti jähmeän seoksen tunnin kuluttua kuumennuksesta. Vuorokauden jälkeen seos oli muodostanut heikon geelin. Seuraavana liuottimena käytettiin kaupallista 1-butyli-3-metyyli-imidatsolium-TFSI:ta. Seos oli tunnin kuluttua alkuperäistä liuotinta jähmeämpää. Vuorokauden kuluttua seoksessa ei ollut havaittavissa muutoksia.

Kolmantena liuottimena käytettiin TBT-055-TFSI -ioninestettä. Seos ei muodostanut geeliä, mutta oli vielä vuorokaudenkin kuluttua jähmeämpää kuin liuottimena käytetty ionineste. Neljäntenä liuottimena käytettiin TBT-076-TFSI -ioninestettä. Gelaattori liukeni liuottimeen, mutta seos oli nestemäistä vielä vuorokaudenkin kuluttua.

Seuraavat gelatointikokeet tehtiin punnitsemalla lasivialliin 10 mg litokoolihapon 2-aminoetyyliamidia ja liuottamalla se 500 µL:aan valittua ioninestettä. Ensimmäisenä liuottimena käytettiin TBT-078-TFSI -ioninestettä. Tunnin kuluttua kuumennuksesta seos oli jähmeää ja vuorokauden jälkeen se muodosti geelin. Toisena liuottimena käytettiin kaupallista 1-butyli-3-metyyli-imidatsolium-TFSI:ta, joka muodosti geelin tunnin kuluttua kuumennuksesta. Geeli oli kuitenkin osittain hajonnut vuorokauden kuluttua.

Seuraavaksi liuottimena käytettiin TBT-055-TFSI -ioninestettä, joka muodosti gelaattorin kanssa heikon geelin tunnin jälkeen. Heikko geeli kuitenkin hajosi vuorokauden kuluttua. On mahdollista, että se reagoi mekaaniseen ärsykkeeseen. Viimeisenä ioninesteenä käytettiin TBT-076-TFSI:ta. Liuotin ei muodostanut gelaattorin kanssa geeliä, mutta seos oli jähmeämpää kuin liuotin vielä vuorokaudenkin jälkeen.

Seuraavaksi kokeet tehtiin käyttämällä liuottimena suolaliuoksia. Gelatointikokeita varten valmistettiin  $\text{CuCl}_2$ -  $\text{CoCl}_2$ - sekä  $\text{NiCl}_2$ -vesiliuokset. Ensin kokeet tehtiin 1:1 suola-gelaattori-suhteella. Vialliin lisättiin 250  $\mu\text{L}$ :aa liuosta sekä metanolia. Gelaattori liukeni jokaiseen liuottimeen kuumennuksen aikana, mutta yksikään seos ei muodostanut geeliä. Viallien pohjille oli tunnin kuluttua muodostunut sakkaa. Gelatointikokeita tehtiin myös 1:2 gelaattori-suola-suhteella. Tulokset olivat samoja kuin 1:1 suhteellakin.

## 8. Yhteenveto

Covid-19-pandemian aiheuttamat varoimet hankaloittivat Luk-projektin suoritusta ja alkuperäisestä suunnitelmasta jouduttiin hieman poikkeamaan. Suurin osa projektiin käytettävissä olevasta ajasta kului sappihappojohdannaisten synteeseihin. Synteesit itsessään koolihapon heksyyliamidia lukuun ottamatta olivat helppoja suorittaa.

Koolihapon heksyyliamidin valmistaminen jouduttiin keskeyttämään Covid-19-pandemian aiheuttamien varoimien vuoksi pylväskromatografiseen puhdistukseen. Pylväs ehti kuivua noin viiden kuukauden ajan, minkä jälkeen todettiin puhdistuksen jatkamisen olevan turhaa. Seuraavaksi syntetisoidun litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin valmistaminen onnistui lähes ongelmitta. Uudelleenkiteyttämävaiheessa kaikkea raakatuotetta ei saatu liuotettua, mikä luultavasti laski hieman tuotteen saantoa ja puhtautta. Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidi saatiin lopulta saostettua, mutta sen puhtautta ei tarkistettu  $^1\text{H}$  NMR-mittauksella johtuen sen erittäin pienestä saannosta.

Gelatointikokeissa testattiin litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin gelatointikykyä erilaisissa liuottimissa. Parhaimmat tulokset saatiin 2 %:n gelaattorikonsentraatioissa. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidi muodosti geelin kolmen ioninesteen, TBT-078-TFSI:n, 1-butyyl-3-metyyliimidatsolium-TFSI:n ja TBT-055-TFSI:n kanssa. Näistä kaksi kuitenkin hajosi vuorokauden kuluttua. Ioninesteistä TBT-078-TFSI muodosti heikon geelin myös pienemmällä gelaattorikonsentraatiolla. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidi ei kyennyt gelatoimaan  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Co}^{2+}$ - tai  $\text{Ni}^{2+}$ -suolaliuoksia.



## 9. Synteesiohjeet

### 9.1 Koolihapon heksyyliamidin valmistus

Kolmikaulakolviin punnittiin 2,04 g (5 mmol) koolihappoa, joka liuotettiin 42 ml:aan kuivaa DMF:a. Jäähdytettiin kolvi vesijäähauteessa 10 °C:een, minkä jälkeen lisättiin tiputussuppilon avulla 0,942 ml (6,7 mmol) tislattua trietyyliamiinia kolviin. Tämän jälkeen kolviin lisättiin tiputussuppilosta pisarointain seos, joka sisälsi 0,641 ml (6,7 mmol) tislattua etyyliklooriformiaattia ja 3 ml DMF:a. Seosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 30 min.

Reaktioseos jäähdytettiin suolajäähauteella 0 °C:een ja lisättiin heksyyliamiinin (6,7 mmol) ja DMF:n seos (20 ml) pisarointain 30 minuutin aikana. Suola-jäähaude poistettiin ja seoksen annettiin lämmetä huoneenlämpötilaan. Tämän jälkeen reaktioseosta lämmitettiin 80 °C lämpötilassa seuraavaan päivään.

Liuotin haihdutettiin rotavaporin avulla ja raakatuote liuotettiin 100 ml:aan kloroformia. Raakatuote pestiin ionivaihdetulla vedellä (2x75 ml), 0,1 M HCl:lla (2 x75 ml) ja kylläisellä NaCl-liuoksella (2x75 ml). Orgaaninen kerros kuivattiin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:lla 30 min ajan ja liuotin evaporoitiin. Tuote puhdistettiin pylväskromatografisesti käyttäen eluenttina DCM:MeOH 90:10 (v/v)-seosta. Pylväspuhdistuksen loppua kohden metanolin suhteellista määrää kasvatettiin asteittain, jotta tuote saatiin kokonaisuudessaan eluoitua pylvästä.

### 9.2 Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin valmistus

Kaksikaulakolviin punnittiin 2,0 g (5,1 mmol) litokoolihapon metyyliesteriä. Kolviin lisättiin 50 ml kuivaa metanolia ja 6,84 ml diaminoetaania. Seosta refluksottiin öljyhauteessa 60-90 °C:ssa noin 73 h. Seos kaadettiin 100 ml:aan ionivaihdettua vettä. Sakka puhdistettiin uudelleenkiteyttämällä asetonitriilistä. Saanto 1,44 g (67 %).

### 9.3 Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidin valmistus

Kaksikaulakolviin punnittiin 0,88 g (5,1 mmol) Litokoolihapon metyyliesteriä. Kolviin lisättiin noin 40 ml kuivaa metanolia ja 5,798 ml diaminoetaania. Seosta refluksottiin öljyhauteessa 60-90 °C:ssa noin 7 vrk. Seos kaadettiin 100 ml:aan ionivaihdettua vettä ja vesiliuos siirrettiin 30 min ajaksi jääkaappiin. Sakka puhdistettiin uudelleenkiteyttämällä asetonitriilistä. Uudelleenkiteytysliuosta jäähdytettiin pakastimessa yön yli, minkä jälkeen saostunut tuote suodatettiin. Uudelleenkiteytyskolviin jäänyt tuote liotettiin metanoliin ja haihdutettiin kuiviin. Jäännös liotettiin dikloorimetaaniin ja haihdutettiin kuiviin. Lopuksi jäännös liotettiin pieneen määrään kuumaa metanolia ja kaadettiin jääveteen. Muodostunut sakka suodatettiin ja jätettiin kuivumaan.

## 10. Kirjallisuusluettelo

1. Steed, J. W. ja Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*, 2. painos, Chichester: Wiley, 2009.
2. Schön, E.-M., *Preparation, Characterization and potential Application of new low-molecular-weight Organogels*, Regensburg University, 2013.
3. Jones, C. D. ja Steed, J. W., Gels with sense: Supramolecular materials that respond to heat, light and sound, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 6546–6596.
4. Chen, S.; Zhang, N.; Zheng, B.; Zhang, B. ja Song, J., Multifunctional Self-Healing Ionogels from Supramolecular Assembly: Smart Conductive and Remarkable Lubricating Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 44706–44715.
5. Ranjan, R.; Rawat, K. ja Bohidar, H. B., Folic Acid Molecular Ionogels, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 22934–22945.
6. Raghavan, S. R. ja Cipriano, B. H., GEL FORMATION : Sol-Gel, Tube inversion. Teoksessa: Weiss, R. ja Terech, P. (toim.), *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, 2005, ss. 233–244.
7. Wu, A.; Lu, F.; Sun, P.; Qiao, X.; Gao, X. ja Zheng, L., Low-Molecular-Weight Supramolecular Ionogel Based on Host-Guest Interaction, *Langmuir*, **2017**, *33*, 13982–13989.
8. Kuosmanen, R.; Rakesh, P.; Willman, R.-M.; Äijäläinen, I.; Galandakova, A.; Ulrichova, J.; Salo, H.; Rissanen, K. ja Sievänen, E., Biocompatible hydrogelators based on bile acid ethyl amides, *Steroids*, **2016**, *108*, 7–16.
9. Andrzejewska, E.; Marcinkowska, A. ja Zgrzeba, A., Ionogels - materials containing immobilized ionic liquids, *Polimery/Polymers*, **2017**, *62*, 344–352.
10. Maršavelski, A.; Smrečki, V.; Vianello, R.; Žinic, M.; Moguš-Milankovic, A. ja Šantic, A., Supramolecular Ionic-Liquid Gels with High Ionic Conductivity, *Chem. - A Eur. J.*, **2015**, *21*, 12121–12128.
11. Dong, X.; Wang, H.; Fang, F.; Li, X. ja Yang, Y., Effect of gelator structures on electrochemical properties of ionic-liquid supramolecular gel electrolytes, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 2275–2279.
12. Qi, Z.; Traulsen, N. L.; Malo De Molina, P.; Schlaich, C.; Gradzielski, M. ja Schalley, C. A., Self-recovering stimuli-responsive macrocycle-equipped supramolecular ionogels with unusual mechanical properties, *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, *12*, 503–510.
13. Braga, D.; D'Agostino, S.; D'Amen, E. ja Grepioni, F., Polymorphs from supramolecular gels: Four crystal forms of the same silver(I) supergelator crystallized

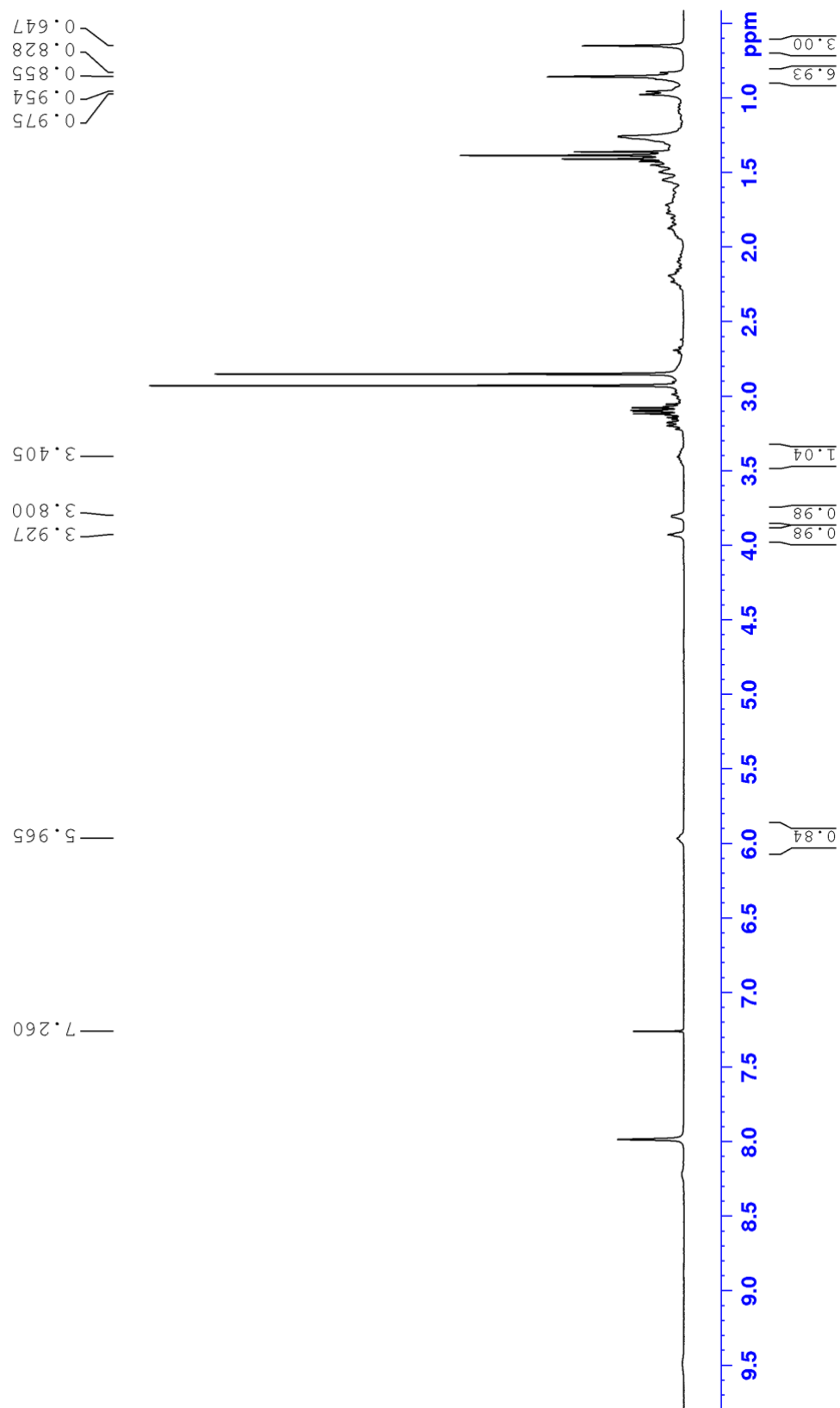
- directly from its gels, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5154–5156.
14. Mezger, T. G., *The Rheology Handbook*, 3. painos, Hannover: Vincent Network, 2011.
  15. Zhou, T.; Gao, X.; Lu, F.; Sun, N. ja Zheng, L., Facile preparation of supramolecular ionogels exhibiting high temperature durability as solid electrolytes, *New J. Chem.*, **2016**, *40*, 1169–1174.
  16. Rizzo, C.; Marullo, S.; Campodonico, P. R.; Pibiri, I.; Dintcheva, N. T.; Noto, R.; Millan, D. ja D'Anna, F., Self-Sustaining Supramolecular Ionic Liquid Gels for Dye Adsorption, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 12453–12462.
  17. Kubo, W.; Kambe, S.; Nakade, S.; Kitamura, T.; Hanabusa, K.; Wada, Y. ja Yanagida, S., Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 4374–4381.
  18. Zhang, J.; Zhang, W.; Guo, J.; Yuan, C. ja Yan, F., Ultrahigh ionic liquid content supramolecular ionogels for quasi-solid-state dye sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, **2015**, *165*, 98–104.
  19. Sievänen, E., Exploitation of bile acid transport systems in prodrug design, *Molecules*, **2007**, *12*, 1859–1889.

## 11. Liitteet

- LIITE 1. Koolihapon heksyyliamidi  $^1\text{H}$  NMR-spektri ( $\text{CDCl}_3$ ) 18,5 h jälkeen
- LIITE 2. Koolihapon heksyyliamidi  $^1\text{H}$  NMR-spektri ( $\text{CDCl}_3$ ) 20,5 h jälkeen
- LIITE 3. Koolihapon heksyyliamidin pylväskromatografisen puhdistuksen fraktioiden TLC-seuranta
- LIITE 4. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidin synteesin seuranta TLC:n avulla
- LIITE 5. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidi  $^1\text{H}$  NMR-spektri, raakatuote
- LIITE 6. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidi  $^1\text{H}$  NMR-spektri (MeOD), 1. uudelleenkiteytetty fraktio
- LIITE 7. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidi  $^1\text{H}$  NMR-spektri (MeOD), 2. uudelleenkiteytetty fraktio
- LIITE 8. Litokoolihapon 2-aminoetyyliamidi  $^1\text{H}$  NMR-spektri (MeOD), 3. uudelleenkiteytetty fraktio
- LIITE 9. Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidin synteesin seuranta TLC:n avulla
- LIITE 10. Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidin  $^1\text{H}$  NMR-spektri (MeOD), raakatuote
- LIITE 11. Litokoolihapon 7-aminoheptyyliamidin  $^1\text{H}$  NMR-spektri (MeOD), uudelleenkiteytetty
- LIITE 12. Gelatointikokeiden tulokset
- LIITE 13. Ioninesteiden rakenteet

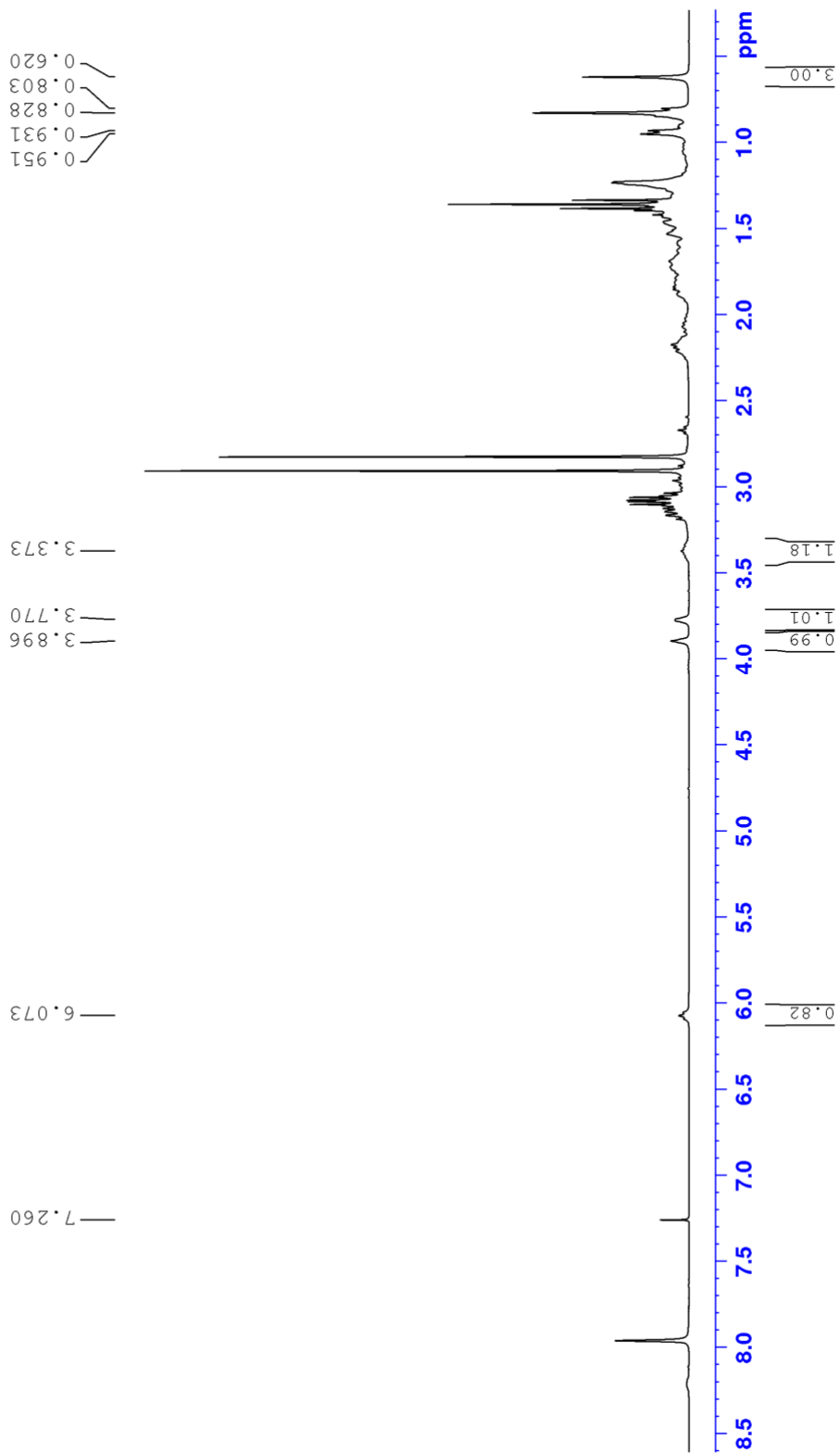
LIITE 1

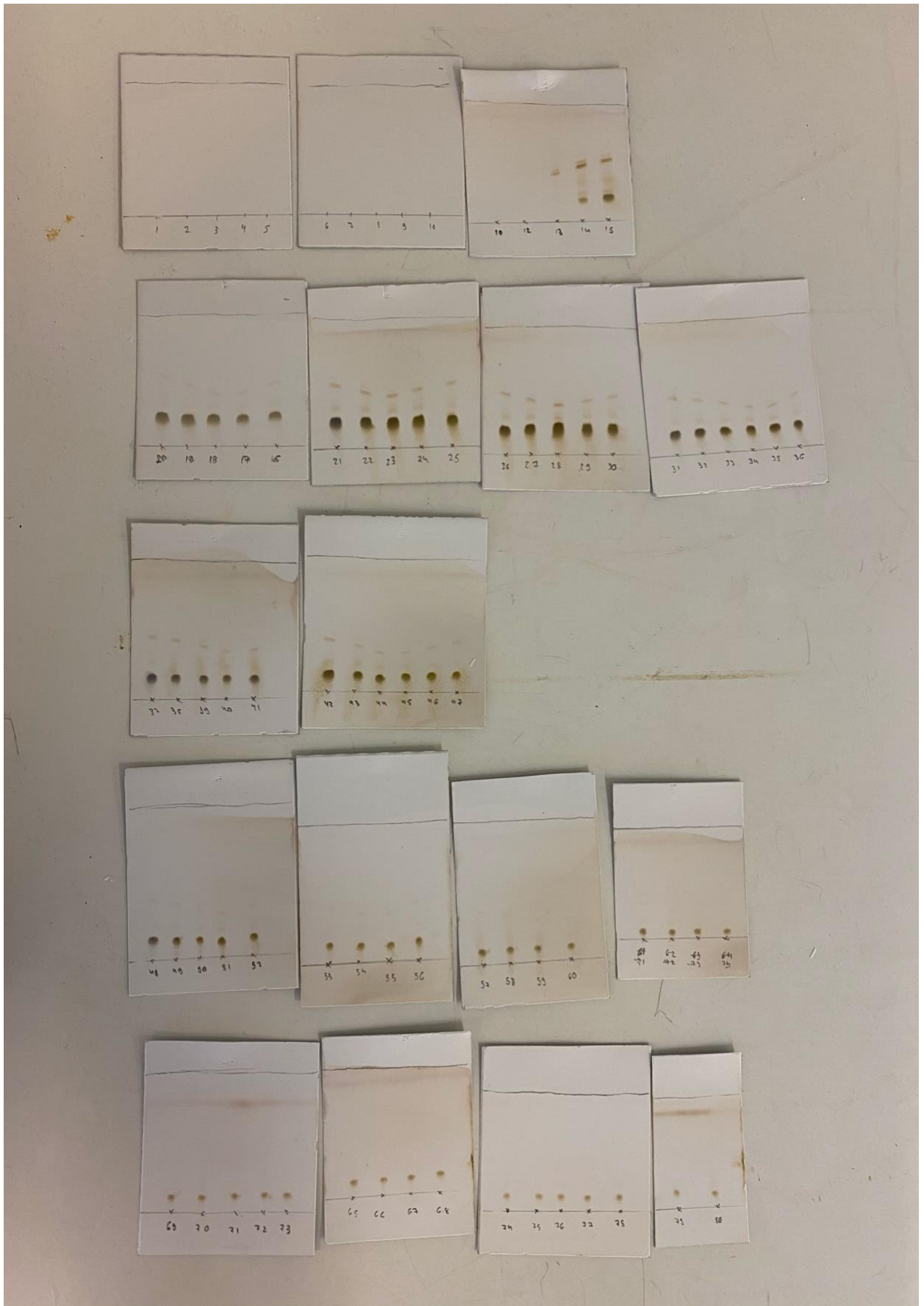
CA + hexyl amine  
in CDCl3 at 30 C  
1H NMR at 300 MHz  
04.03.2020 Veera Bruce



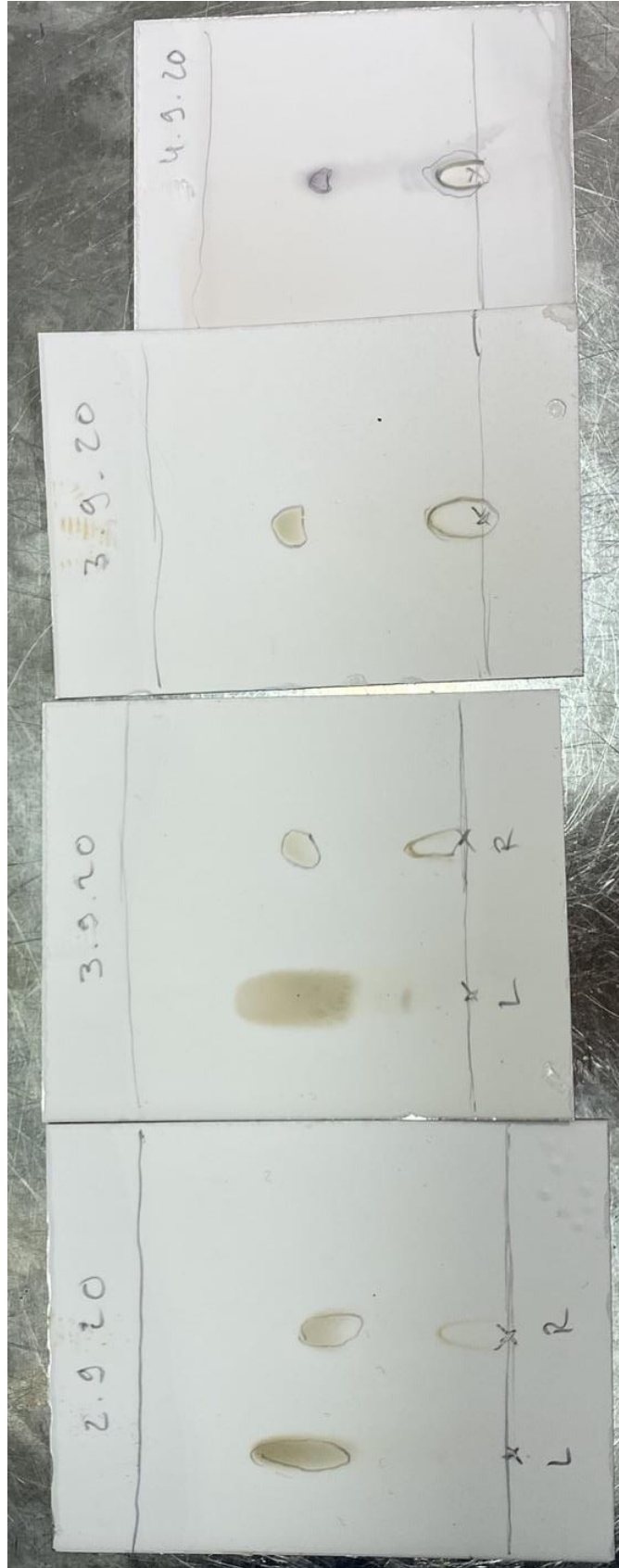
LIITE 2

CA + hexyl amine  
after 20, 5h  
in CDCl3 at 30 C  
1H NMR at 300 MHz  
04.03.2020 Veera Bruce

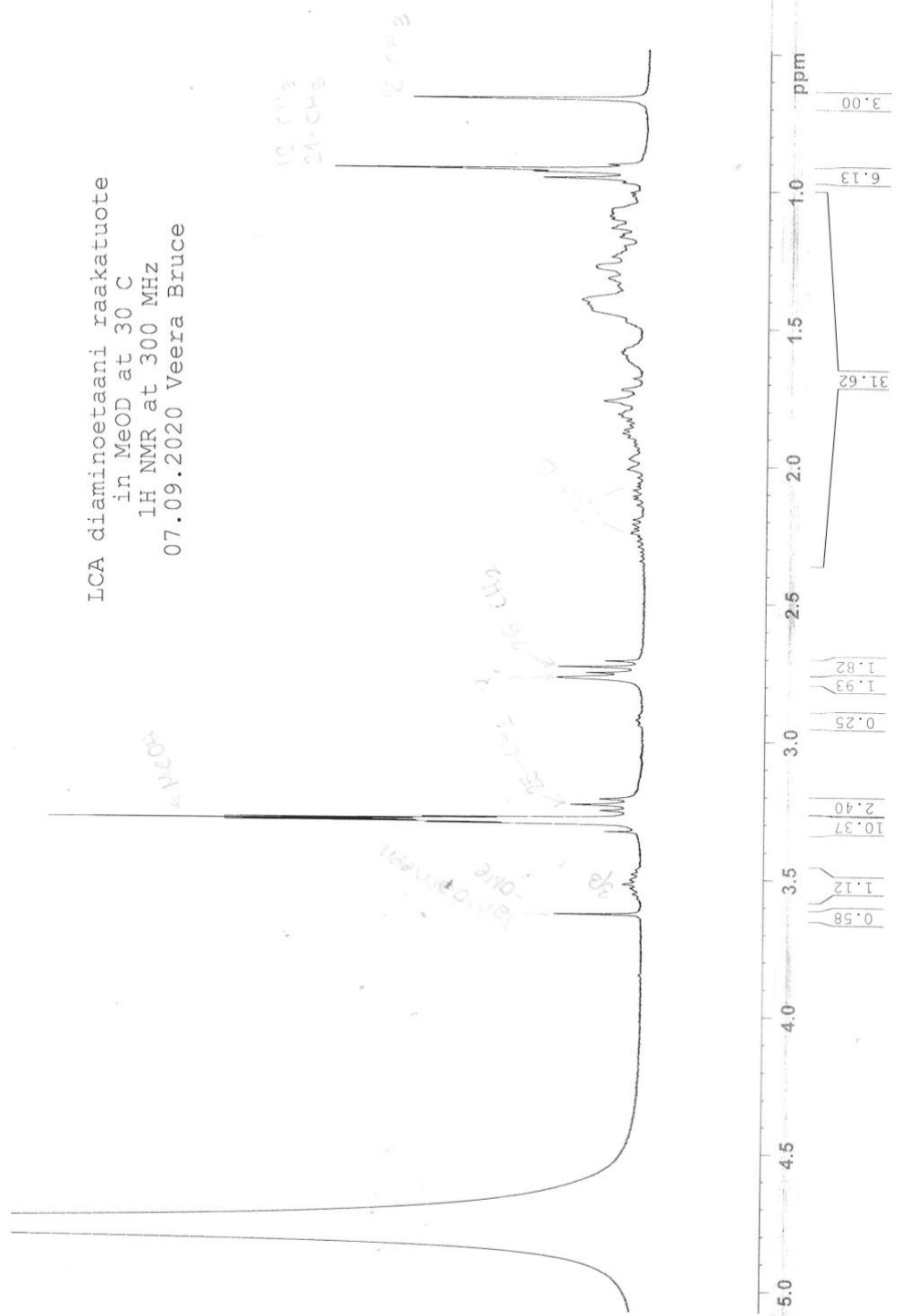




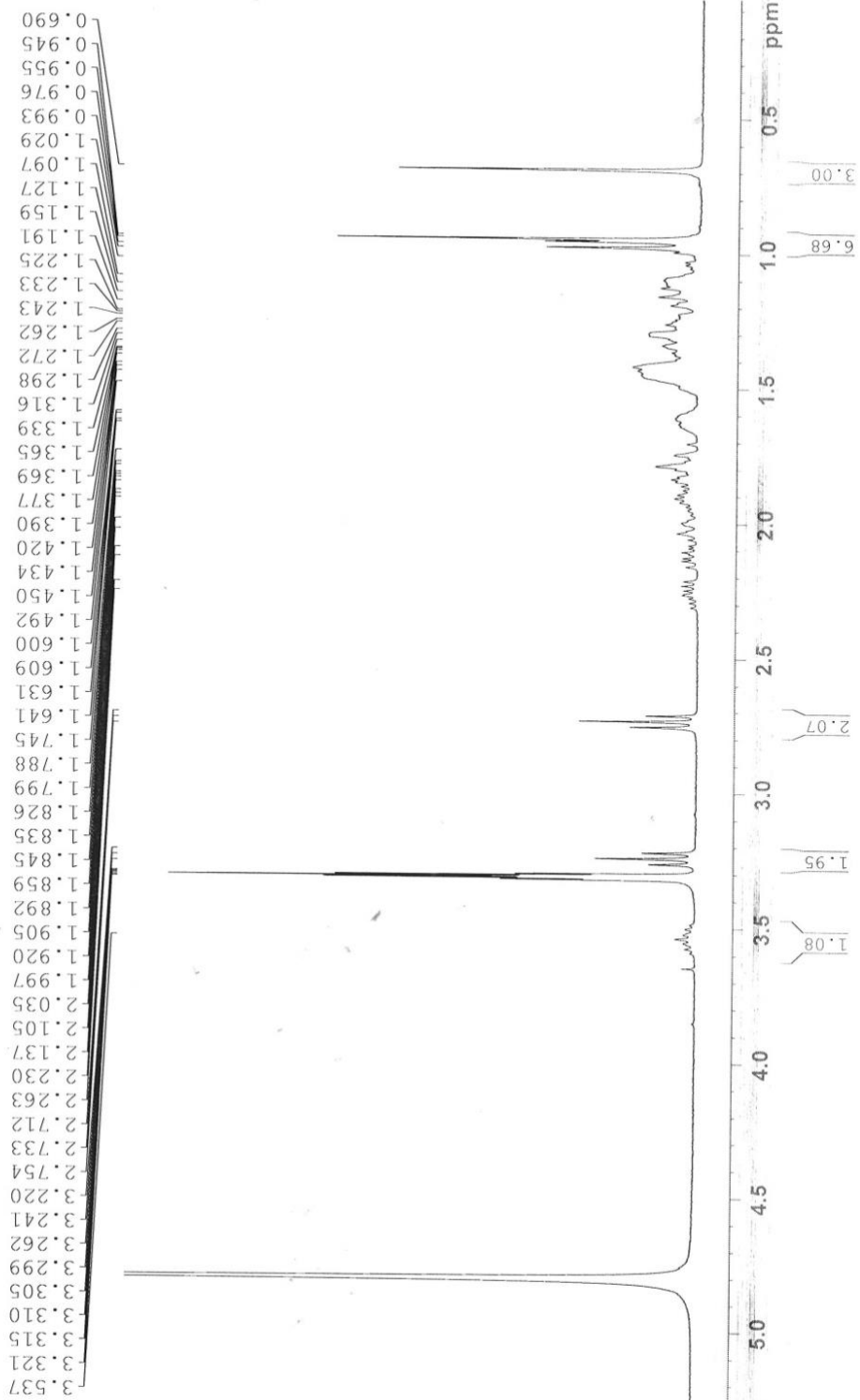




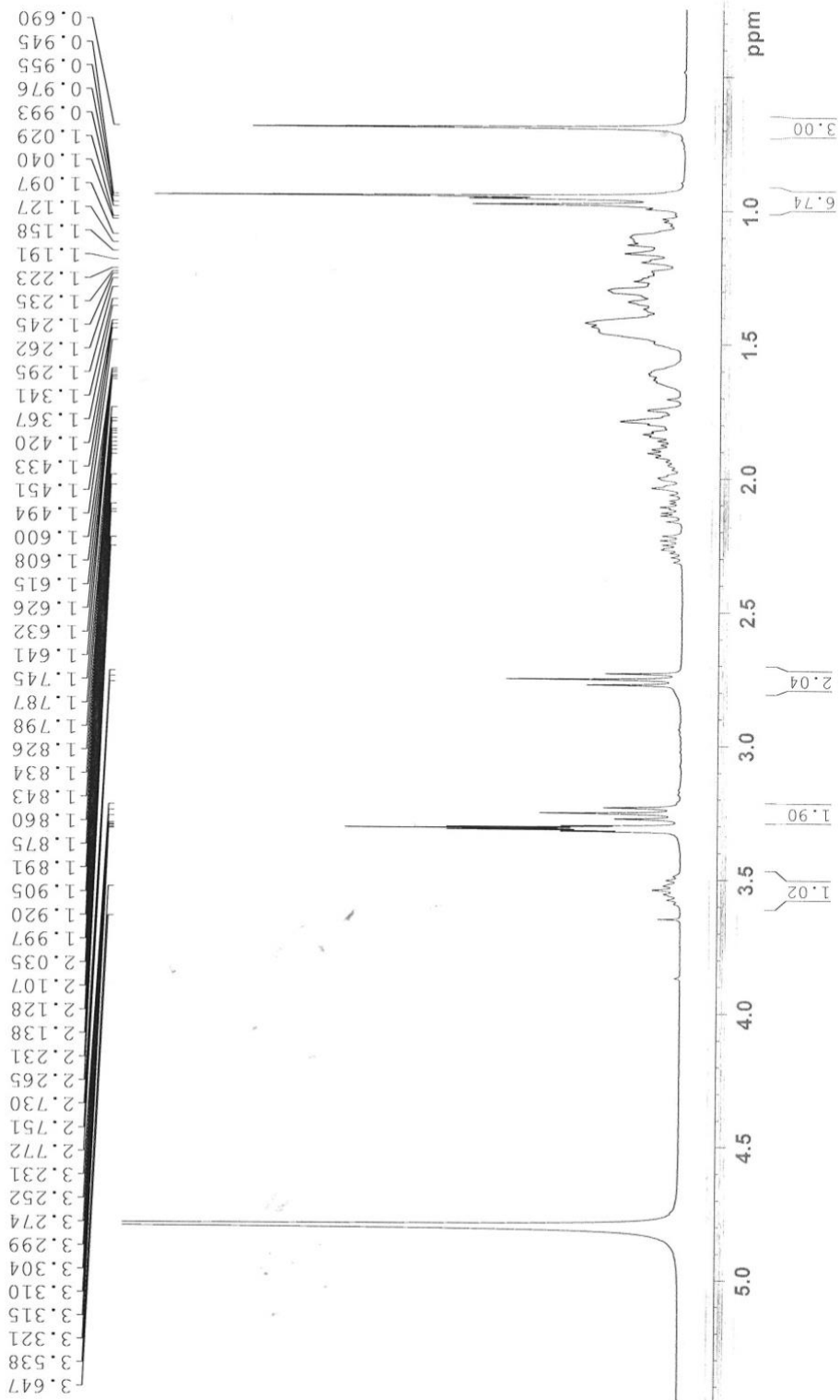
ICA diaminoetaani raakatuote  
in MeOD at 30 C  
1H NMR at 300 MHz  
07.09.2020 Veera Bruce



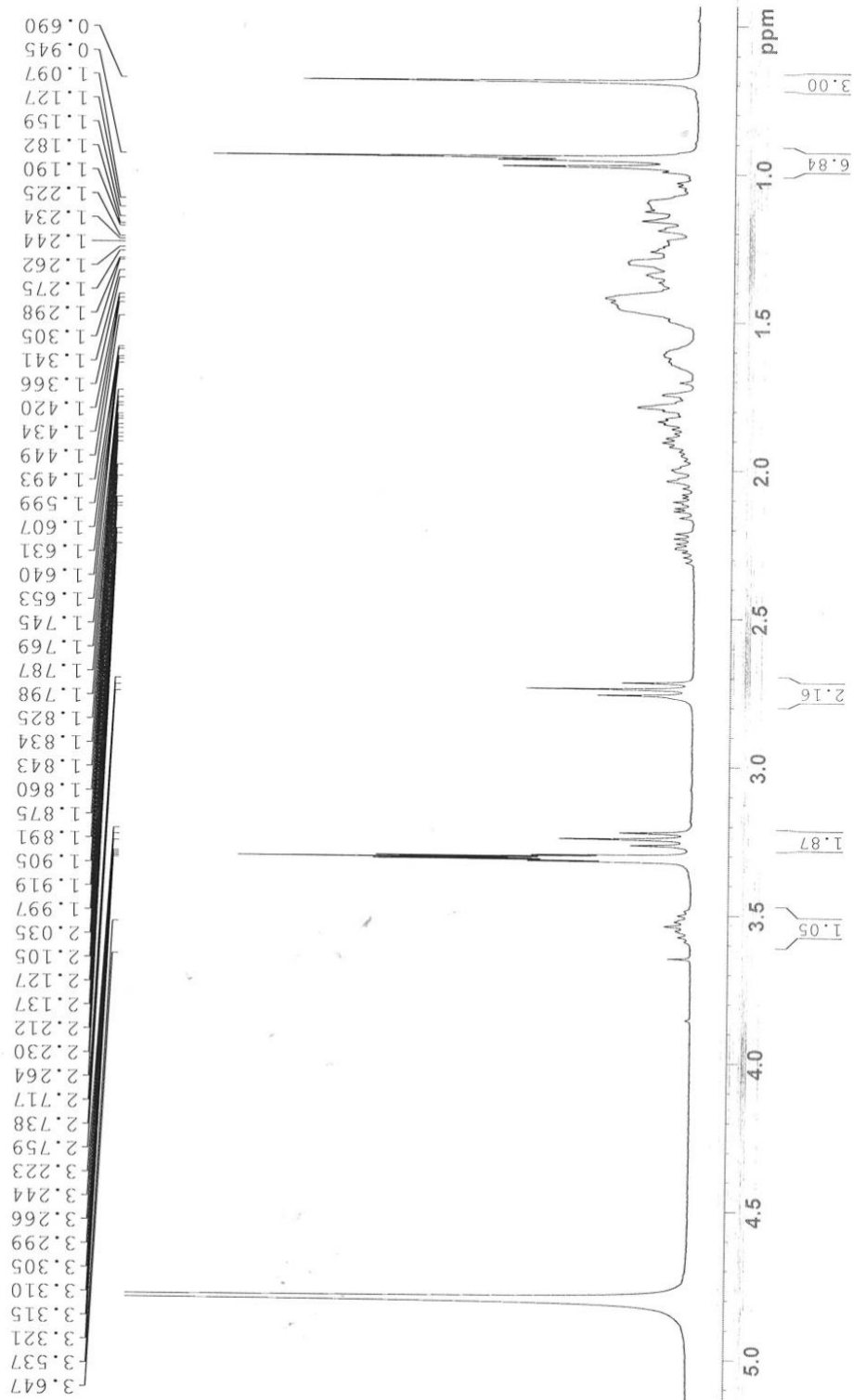
LCA diaminoetaani uudelleenkitetty  
 in MeOD at 30 C  
 1H NMR at 300 MHz  
 16.09.2020 Veera Bruce

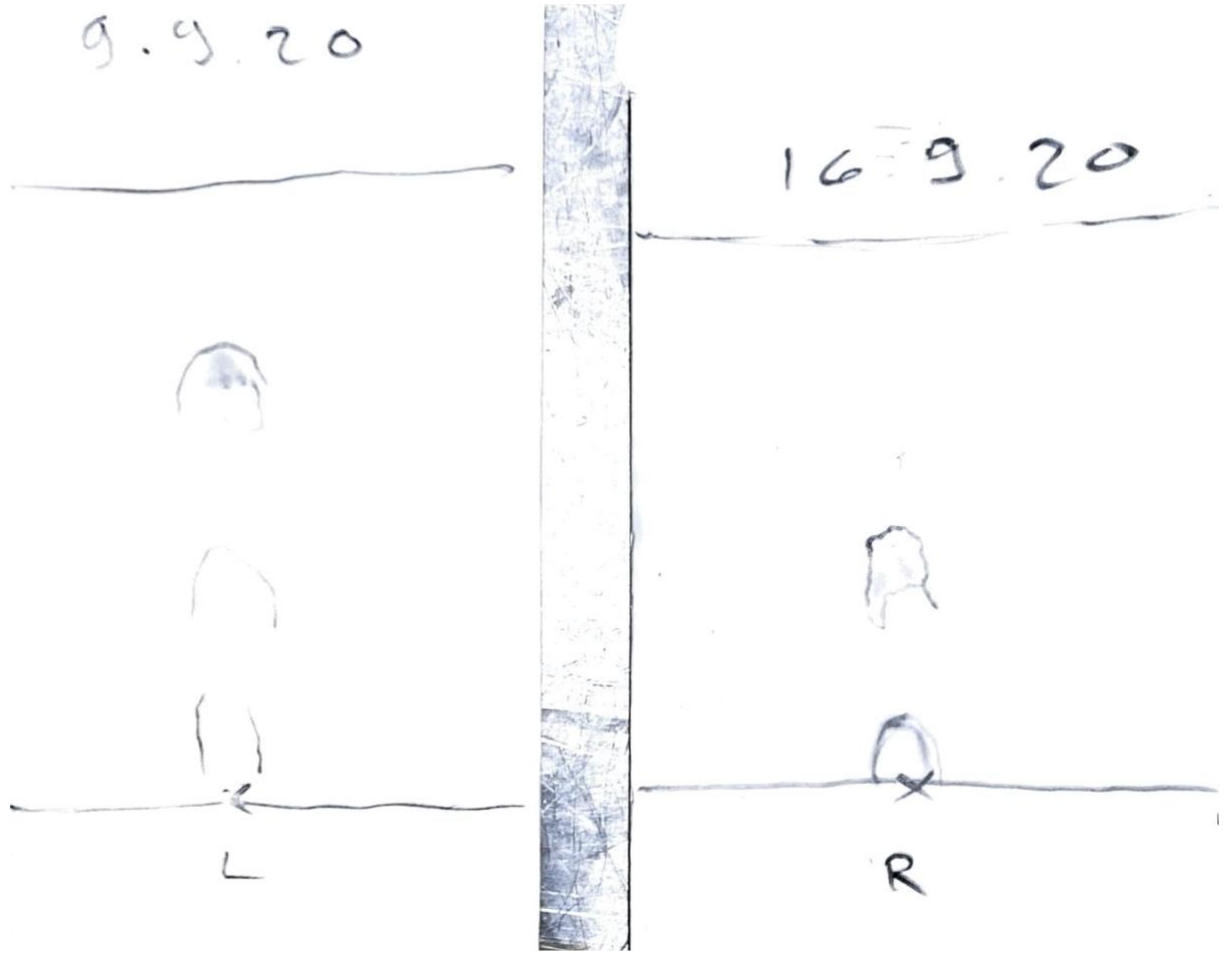


2. LCA diaminoetaani uudelleenkitetytety  
 in MeOD at 30 C  
 1H NMR at 300 MHz  
 16.09.2020 Veera Bruce

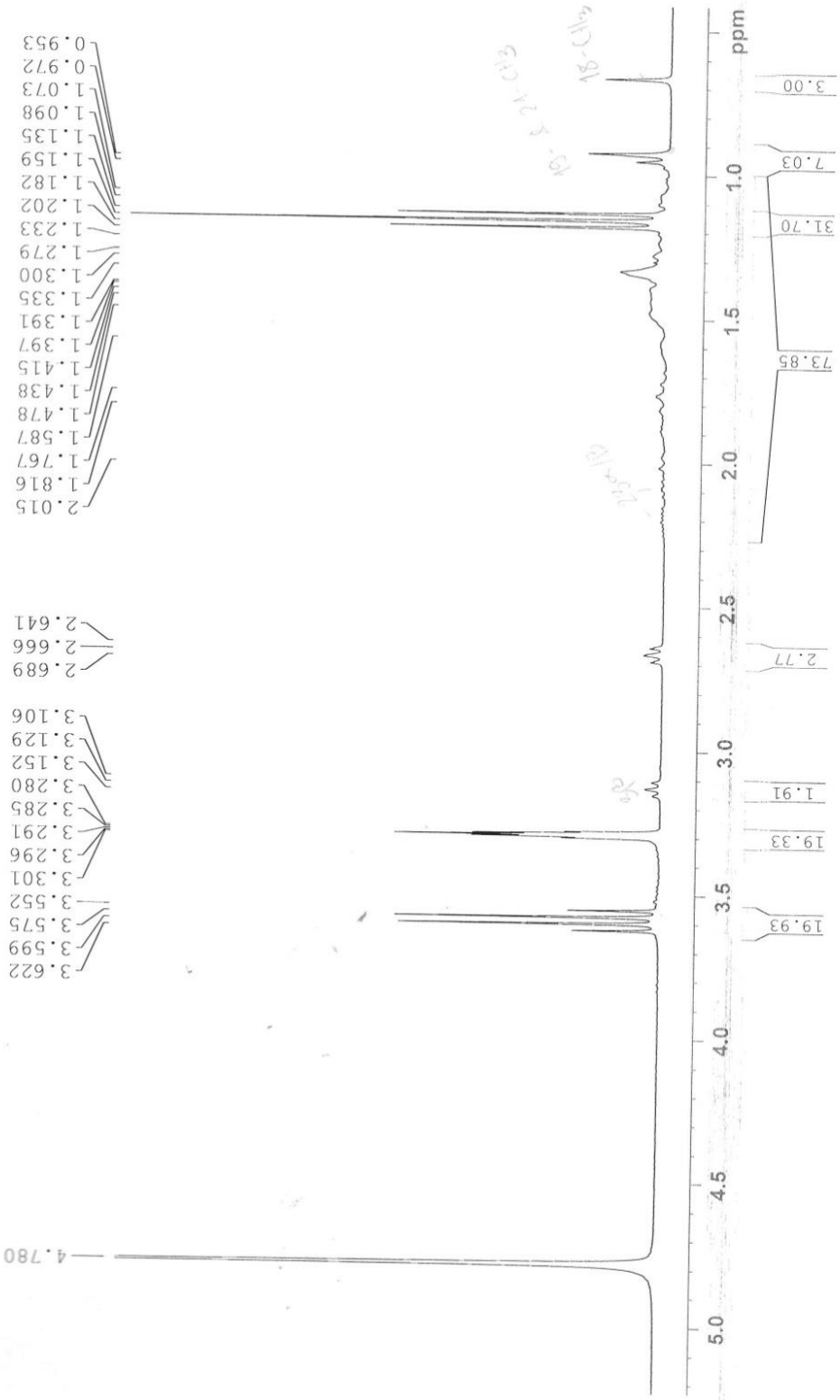


3. ICA diaminoetaani uudelleenkitetty  
 in MeOD at 30 C  
<sup>1</sup>H NMR at 300 MHz  
 16.09.2020 Veera Bruce

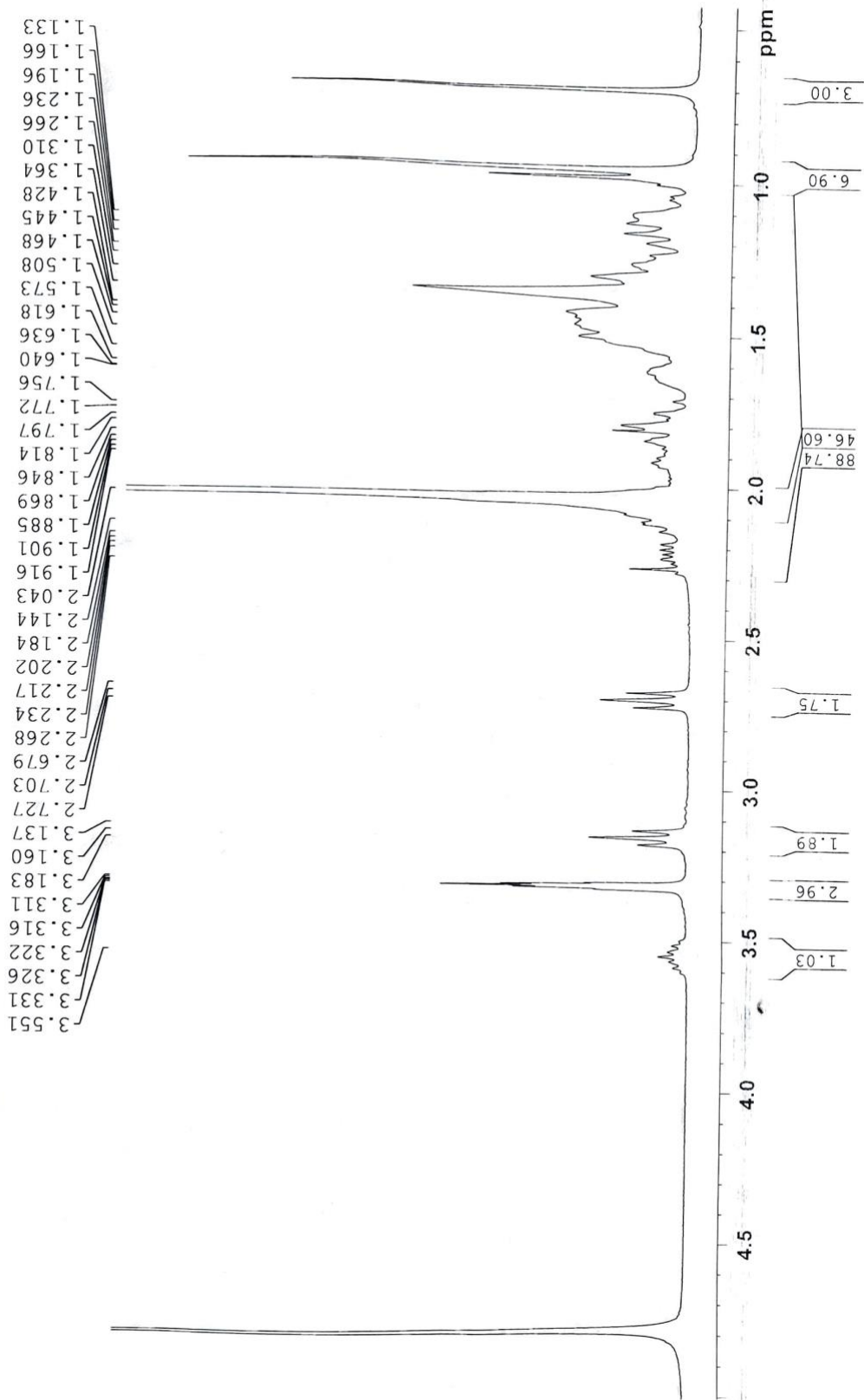




LCA diaminoheptaanii raakatuuote  
 in MeOD at 30 C  
 1H NMR at 300 MHz  
 17.09.2020 Veera Bruce



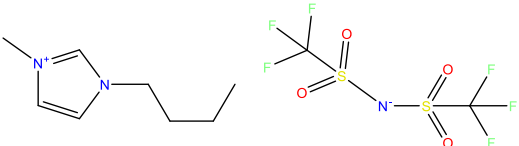
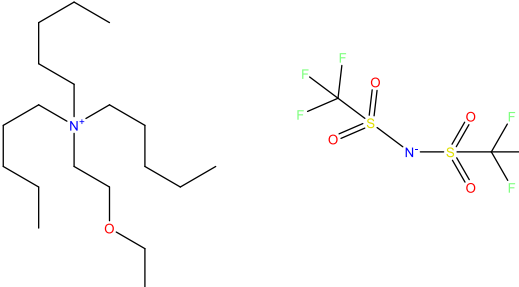
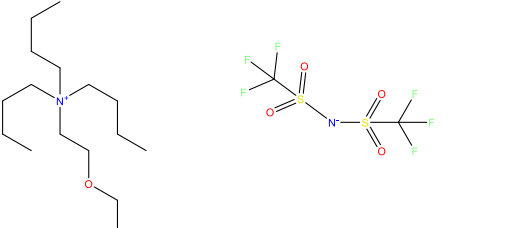
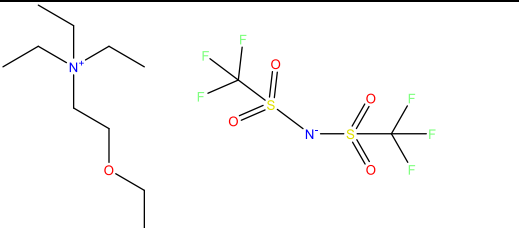
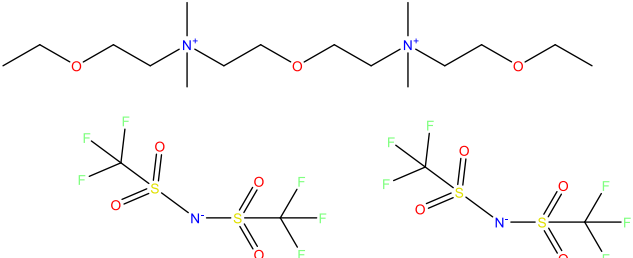
LCA diaminoheptaani uudelleenkitetytetty  
 in MeOD at 30 C  
 1H NMR at 300 MHz  
 21.09.2020 Veera Bruce





5 mg	Ligandit	1h	urk
5. 1:1 CoCl <sub>2</sub> vesiliuos 250 µL MeOH	Liioctin Wlo 11:04 + vapaa-ioni Me:nien esiliuos ponnjalla		ei muutoksia
6. 1:1 NiCl <sub>2</sub> liuos 250 µL MeOH	Wlo 11:10 - sallia, jähmeäm- pää		-11-
7. 1:1 CoCl <sub>2</sub> liuos 250 µL MeOH	Wlo 11:15 - sallia ponnjalla		-11-
8. 1:2 CoCl <sub>2</sub> vesiliuos 250 µL MeOH	Wlo 11:25 - sallia ponnjalla		-11-
9. 1:2 NiCl <sub>2</sub> liuos 250 µL MeOH	Wlo 11:30 - -11-		-11-
10. 1:2 CoCl <sub>2</sub> liuos 250 µL MeOH	Wlo 11:31 - -11-		-11-

80	Liioctin	1h	1 urk
1. 1% TBT-078-TFSI 	Liukeni, S. jähmeää	Wlo 10:30 - G: hällö geeli	
2. 1% 1-butyyli-3-metyyliimidatsolium TFSI 	S, lämmitys jähmeämpää kuin liioctin	Wlo 11:00 - jähmeämpää kuin liioctin	
3. 1% TBT-055-TFSI 	S, Wlo 11:10 - jähmeää	liioctin jähmeämpää	
4. 1% TBT-07C-TFSI 	S, melko näennemättöä	Wlo 11:15 - -11-	
11. 2% TBT-078-TFSI 	Wlo 11:42 - Liukeni, jähmeää	G	
12. 2% 1-butyyli-3-metyyliimidatsolium TFSI 	12:30 - G: ei vapaa- liioctin	jähmeää, mutta ei geeli	
13. 2% TBT-055-TFSI 	12:55 G- reagoi disylluorin	hällö geeli hajonnut	
14. 2% TBT-07C-TFSI 	jähmeää	ei muutoksia	

Commercial		<p>Chemical formula:  <math>C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2</math>            MW: 419.04</p>
TBT-078-TFSI		<p>Chemical formula:  <math>C_{21}H_{42}F_6N_2O_5S_2</math>            MW: 580.24</p>
TBT-055-TFSI		<p>Chemical formula:  <math>C_{18}H_{36}F_6N_2O_5S_2</math>            MW: 538.20</p>
TBT-076-TFSI		<p>Chemical formula:  <math>C_{12}H_{24}F_6N_2O_5S_2</math>            MW: 454.10</p>
TBT-051-TFSI		<p>Chemical formula:  <math>C_{20}H_{38}F_{12}N_4O_{11}S_4</math>            MW: 866.12</p>