

Hopeananoklusterien synteetit, stabiilisuus ja monodispersiivisyys

Pro gradu-tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Orgaanisen kemian pääaine
24.10.2014
Riia Annala

TIIVISTELMÄ

Tämän pro gradun kirjallisuusosassa tarkastellaan hopeananoklustereiden synteesejä. Tarkastelussa keskitytään erityisesti hopeaklustereiden stabiilisuuteen ja monodispersiivisyyteen. Hopeaklustereiden synteesimenetelmät on jaoteltu liuoksessa tehtyihin synteeseihin, kiinteässä olomuodossa tehtyihin synteeseihin ja templaattisynteeseihin. Lisäksi tarkastellaan hopean seoskustereiden synteesejä. Työn lopussa on lyhyet katsaukset klastereiden stabiilisuuteen vaikuttavista tekijöistä ja klastereiden karakterisointimenetelmistä.

Kokeellisen osan tarkoituksena oli syntetisoida hopeaklustereita käyttäen ligandina C5-tetrametoksisoresorsinareeni-bis-tiakruunua ja muita resorsinareenipohjaisia molekyyliä. Erikoistyössä tutkittiin myös monodispersiivisten Ag₄₄-hopeananopartikkelien valmistusta, puhdistusta ja stabiilisuutta.

ESIPUHE

Tämän pro gradu -tutkielman kokeellinen osa suoritettiin 20.5.–31.8.2013 professori Maija Nissisen tutkimusryhmässä Jyväskylän yliopiston Nanoscience Centerissä. Kirjallisuusosa kirjoitettiin helmikuun ja lokakuun välisenä aikana 2014. Kokeellisen osan ja tutkielman ohjaajina toimivat FT Kaisa Helttunen ja professori Maija Nissinen. Tutkielmassa käytetty kirjallisuus löydettiin Web of ScienceTM -tietokannan avulla. Hakusanoina käytettiin mm. *silver nanoparticle*, *Ag NPs*, *Ag nanocluster*, *Ag NCs*, *nanoalloys*, *synthesis*, *monodispersive*, *stable* ja näiden sanojen yhdistelmiä. Lisäksi kirjallisuutta haettiin tietokannasta jo löydettyjen artikkelien kirjoittajien nimillä ja artikkelien viitteistä.

Haluan kiittää Kaisa Helttusta ja Maija Nissistä erinomaisesta ohjauksesta ja hyvistä neuvoista. Kiitokset FT Elina Kaleniukselle Ag-klustereiden massaspektrien mittauksesta ja tulkinnasta. FM Mari Martikaiselle kiitos TEM-laitteiston käytöstä ja opastuksesta näytteiden valmistuksessa. Suuri kiitos myös avopuolisolleni avusta ja tuesta pro gradun kirjoittamisen aikana.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	I
ESIPUHE	II
SISÄLLYSLUETTELO.....	III
LYHENTEET	VI
<u>KIRJALLINEN OSA</u>	
1 JOHDANTO	1
2 PLASMONISET HOPEANANOPARTIKKELIT	2
2.1 OMINAISUUDET.....	2
2.1.1 Optiset ominaisuudet.....	3
2.1.2 Katalyyttiset ominaisuudet.....	4
2.2 SYNTEESIMENETELMÄT	4
3 HOPEAKLUSTEREIDEN OMINAISUUDET	5
4 HOPEAKLUSTEREIDEN SYNTEESIMENETELMÄT	6
4.1 LIUKSESSA TEHDYT SYNTEESIT	7
4.1.1 Ag ₁₄ - Ag ₁₆ - ja Ag ₃₂ -klusterit	8
4.1.2 Ag ₄₄ -klusterit.....	10
4.1.3 Glutacioni-päällystetyt Ag ₇₅ -, Ag ₃₁ - ja Ag ₁₅ -klusterit	13
4.1.4 Alle neljäntoista hopea-atomin klusterit	14
4.1.5 Kiraalisten klustereiden synteetit.....	15
4.1.6 Etsaus ja kypsytyt	17
4.2 KIINTEÄSSÄ OLOMUODOSSA TEHDYT SYNTEESIT	19
4.3 TEMPLAATTI-SYNTEESIT	22
4.3.1 Polymeeritemplaatit	22
4.3.2 DNA-templaatit.....	24
4.3.3 Dendimeeri-templaatit.....	26
4.3.4 Mikroemulssio- ja mikrogeelitemplaatit	27
4.4 SEOSNANOKLUSTERIT	28
4.4.1 Au-Ag-seosklusterit	29

4.4.2	Pt-Ag, Pd-Ag ja Cu-Ag-seosklusterit.....	34
5	HOPEAKLUSTEREIDEN STABIILISUUS	35
6	PARTIKKELIEN KARAKTERISOINTIMENETELMÄT.....	37
6.1	MASSASPEKTROMETRIA.....	37
6.2	TRANSMISSIOELEKTRONIMIKROSKOPIA	37
6.3	UV/VIS-SPEKTROSKOPIA	38
7	YHTEENVETO.....	39
<u>KOKEELLINEN OSA</u>		
8	TYÖN TARKOITUS.....	42
9	REAKTIOMEKANISMIT	45
9.1	RESORSINAREENIEN VALMISTUS HAPPOKATALYSOIDULLA KONDENSAATIOREAKTIOLLA	45
9.2	ETYLEENIGLYKOLIN TOSYLOINTI.....	45
9.3	S _N 2-REAKTIOT	46
9.4	MANNICH-KONDENSAATIO	47
10	KÄYTETYT LAITTEET JA MENETELMÄT	47
11	KÄYTETYT REAGENSIT.....	48
12	SYNTEESIOHJEET.....	49
12.1	C5-TETRAMETOKSIRESORNSINAREENI (24)	49
12.2	TOSYLOITU ETYLEENIGLYKOLI (25).....	51
12.3	C5-TETRAMETOKSIRESORNSINAREENI TOSYLOIDUILLA ETYLEENIGLYKOLI- RYHMILLÄ (26).....	53
12.4	C5-TETRAMETOKSIRESORNSINAREENI-BIS-TIAKRUUNU (28).....	55
12.5	TETRAMETOKSIRESORNSINAREENIN AMINOMETYLOINTI (29).....	58
12.6	C5-RESORSINAREENI (30)	58
12.7	C5-RESORSINAREENIN AMINOMETYLOINTI (31).....	61
12.8	[Ag ₄₄ (SC ₆ H ₅) ₃₀] ⁴⁺ (32)	61
12.9	[Ag ₄₄ (SC ₆ H ₄ F) ₃₀] ⁴⁺ (33)	63
12.10	[Ag ₄₄ (SC ₆ H ₄ COOH) ₃₀] ⁴⁺ (34)	67
12.11	C5-TETRAMETOKSIRESORNSINAREENI-BIS-TIAKRUUNUHOPEANANO- PARTIKKELIT (35).....	68

13	YHTEENVETO	69
14	KIRJALLISUUSLUETTELO	72

LYHENTEET

Ac-D ₆	deuteroitu asetoni
AOT	bis(2-etyyliheksyyli)sulfosukkinaatti
BBSH	4-(<i>tert</i> -butyyli)bentsyylimerkaptani
br.	leveä
BSM	Brustin ja Schiffrinin menetelmä
CDCl ₃	deuteroitu kloroformi
CROC	jaksollinen pelkistys hapettavissa olosuhteissa (cyclic reduction in oxidative conditions)
d	dupletti
DCM	dikloorimetaani
DMF	dimetyyliformamidi
DMSA	meso-2,3-dimerkaptosukkiinihappo
DPPE	1,2-bis-difenyylifosfiinoetaani
EDXA	energiadisersiivinen röntgenanalyysi
ESI-MS	sähkösumutusionisointimassaspektrometri
EtOH	etanoli
FTIR	Fourier-muunnosinfrapunasäteily
HEPES	4-(2-hydroksietyyli)-1-piperatsiinietaanisulfonihappo
H ₂ MSA	merkaptosukkiinihappo
HPLC	korkean erotuskyvyn nestekromatografia
HR-TEM	korkean resoluution läpäisyelektronimikroskopia
J	kytkeytymisvakio
m	multiplletti
MALDI	matriisi-avusteinen laser desorptio/ionisaatio
MBDT	4-metyylibentseeni-1,2-ditioli
MeCN	asetonitriili
MNBA	5-merkapto-2-nitrobentsoehappo
MS	massaspektrometri
MS/MS	tandem-massaspektrometria
nm	nanometri
NMR	ydinmagneettinen resonanssi (nuclear magnetic resonance)
PAGE	polyakryyliamidigeelielektroforeesi
PAMAM	polyamidoamiini

PEI	polyetylenei-imiini
PET	fenyylitaanioli
Ph	fenyyl
PMAA	polymetakryylihapo
p-MBA	4-merkaptobentsoehap
PPI	polypropyleeni-imiini
PS ₅₂ -PMAA ₄₈	polystyreeni-b-metakryylihapo
s	singletti
SG	glutacioni
SAXS	pienkulmaröntgensironta
SEM	pyyhkäiselektronimikroskopia
Sp.	sulamispiste
STEM	pyyhkäisyläpäiselektronimikroskopia
TEM	läpäiselektronimikroskopia
TGA	termogravimetrinen analyysi
THF	tetrahydrofuraani
TOA	tetra- <i>n</i> -oktyyliammonium
TOF MS	lentoaikamassaspektrometri
UV/Vis	ultraviolettisäteily / näkyvän valon säteily
XPS	röntgenviriteinen fotoelektronispektroskopia
XRD	röntgendiffraktio
2FTP	2-fluorotiofenoli
3FTP	3-fluorotiofenoli
4FTP	4-fluorotiofenoli
2MPM	2-merkaptio-5-metyylifenyylimetanoli

KIRJALLINEN OSA

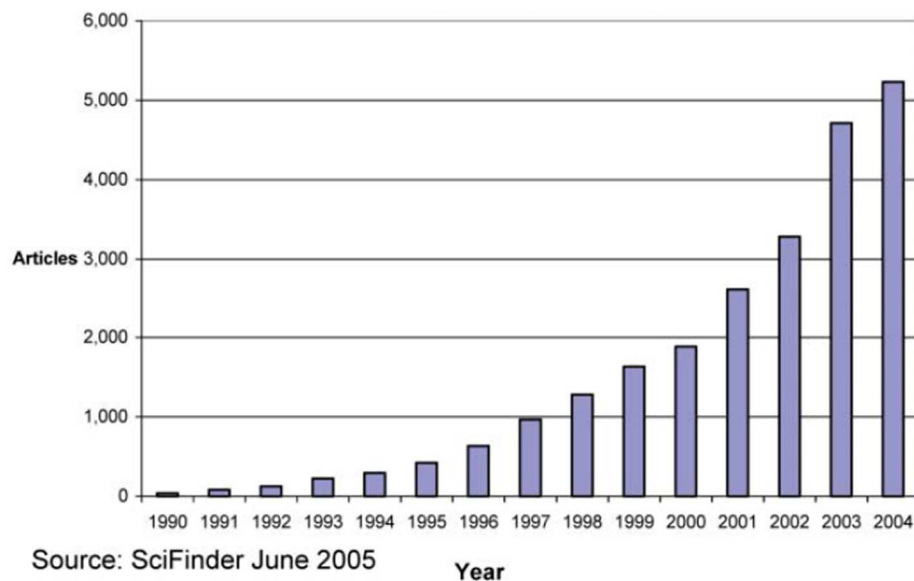
1 JOHDANTO

Nanopartikkelit ovat halkaisijaltaan 1-100 nm kokoisia yhtenäisiä atomikertymiä. Nanoklusterit ovat puolestaan 1-10 nm kokoluokkaa. Työssä keskitytään pääasiassa hopeananoklustereihin, joiden synteessissä ja karakterisoinnissa on viime vuosina otettu merkittäviä edistysaskeleita. Työssä tehdään myös lyhyt katsaus plasmonisten hopeananopartikkelien ominaisuuksiin ja synteisiin. Muutaman hopea-atomin omaavat, halkaisijaltaan alle 1 nm klusterit luokitellaan tässä työssä nanoklustereihin, vaikka niitä joskus nimitetäänkin kvanttipisteiksi tai kvanttiklustereiksi. Kaikista näistä käytetään työssä yleisnimitystä partikkeli.

Työssä keskitytään partikkelien synteisien lisäksi myös partikkelien stabiilisuuteen ja monodispersiivisyyteen. Klustereiden synteeseissä keskitytään menetelmiin jotka ovat uusia ja joista saadut klusterit ovat monodispersiivisiä sekä stabiileja. Monodispersiivisuudella tarkoitetaan partikkelien koon ja muodon yhdenmukaisuutta. Partikkeleja ympäröi usein jokin stabiloiva ligandi- tai templaatti-molekyylillä, sillä muuten hopea aggregoituisi varsin nopeasti. Hopea myös hapettuu helposti. Klusterin tulisi olla mahdollisimman stabiili, jotta se voidaan karakterisoida ja jotta klusteria voidaan käyttää hyödyksi esimerkiksi katalyyssissä.

2 PLASMONISET HOPEANANOPARTIKKELIT

Faraday¹ on raportoinut menetelmän kolloidisen kullan synteisiin vuonna 1857, jolloin ensimmäistä kertaa myös arveltiin tämän kaltaisen materian poikkeavien ominaisuuksien johtuvan metallin jakautuneesta luonteesta.² Nanometrin kokoluokassa (1-100 nm) esiintyviä materiaaleja on alettu tutkia vasta hiljattain (kuva 1), koska huomattiin, että tässä kokoskaalassa materiaalien ominaisuudet riippuvat niiden koosta ja muodosta. Uudet ominaisuudet syntyvät partikkelien rajapinnalla. Tällaista rajapintaa ei ole havaittu yksittäisten atomien kohdalla tai suuremmissa tasa-ainemateriaaleissa. Metallisten nanopartikkelien ja puolijohdenanopartikkelien ominaisuudet syntyvät erilaisista ilmiöistä. Puolijohdenanopartikkelien johtavuusvöiden välisen energian suuruus johtuu elektronien kvanttirajoittumisesta. Metallisten nanopartikkeleiden värit johtuvat elektronien kollektiivisesta oskillaatiosta johtavuusvyössä.³



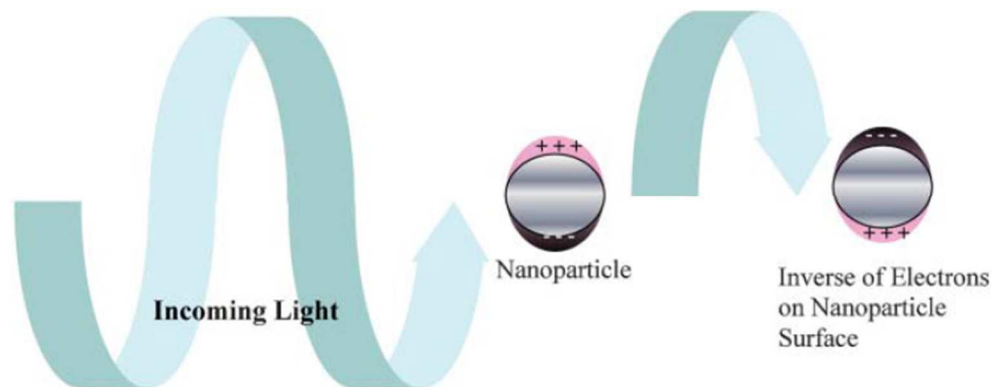
Kuva 1. Kulta- ja hopeananopartikkeleista julkaistujen artikkelien määrän kasvu vuodesta 1990 vuoteen 2005.³

2.1 Ominaisuudet

Kvanttimekaniikan säännöistä johtuen metallinanopartikkelien fysikaaliset ominaisuudet eivät ole samanlaisia kuin tasa-aineisella metallilla tai molekyyileillä. Fysikaaliset ominaisuudet määräytyvät partikkelin koon, muodon, partikkelien välisen etäisyyden ja partikkelia suojaavan orgaanisen kerroksen laadun mukaan.⁴

2.1.1 Optiset ominaisuudet

Yli 2 nm kokoisten partikkelien yksi olennaisimmista ominaisuuksista on plasmoninen pinta-resonanssi.² Plasmoninen pinta-resonanssi syntyy, kun aallonpituudeltaan partikkelia paljon suuremman valon vaikutuksesta partikkelin elektronitiheys polarisoituu yhdelle pinnalle ja värähtelee puolelta toiselle valon taajuuden mukana. (Kuva 2). Valo, joka on resonanssissa pintaplasmonin oskillaation kanssa aiheuttaa hopean vapaiden d-elektronien värähtelyä. Hopealla vapaiden elektronien keskimääräinen vapaa matka on ~50 nm, joten tätä pienemmillä partikkeleilla kaiken vuorovaikutuksen oletetaan tapahtuvan sen pinnan kanssa.³



Kuva 2. Plasmonisen pinta-resonanssin synty.³

Kun nanopartikkelin koko tai muoto muuttuu, myös pinnan geometria muuttuu ja saa aikaan pinnan sähköisen kentän tiheyden siirtymän. Siirtymä muuttaa elektronien värähtelyn taajuutta ja lisää siten todennäköisyyttä sille, että elektronit vuorovaikuttavat valon fotonien kanssa. Siirtymä siis lisää todennäköisyyttä partikkelien erilaisille optisille ominaisuuksille mm. absorptiolle ja sironnalle. Myös partikkelia ympäröivän aineen dielektrisen vakion muuttaminen vaikuttaa värähtelyn taajuuteen. Kemiaalisesti sitoutuneet molekyylit aiheuttavat elektronitiheyden siirtymisen partikkelin pinnalla, joten ne voidaan havaita spektristä pintaplasmonin absorptioon maksimin siirtymisestä.³ Hopean nanopartikkeleilla absorptiospektri on terävä ja voimakas. Nanopartikkelien pintaplasmonit myös vuorovaikuttavat toistensa kanssa useamman partikkelin kasaumassa ja nanopartikkelien yhtymäkohtiin muodostuu korkea lähikenttä.⁵

2.1.2 Katalyyttiset ominaisuudet

Nanopartikkelien katalyyttinen aktiivisuus riippuu suuresti niiden pinnan rakenteesta.⁶ Nanopartikkelikatalyyysiä on tutkittu niin homogeenisten (katalyytti ja reagenssit molemmat liuotimessa) kuin heterogeenisille systeemeille (katalyytti on kiinnittyneenä substraattiin). Homogeenisessä katalyysissä nanopartikkelien muodot, joissa on enemmän kulmia ja särmiä, ovat reaktiivisempia kuin samantapaiset nanopartikkelit, jotka omaavat vähemmän kulmia.³ Hopeakatalyysistä on tullut tärkeää olefiinien hapettumisreaktioissa mm. epoksidien ja aldehydien teollisissa synteeseissä.⁶ Ag-nanopartikkelien on myös havaittu sopivan myrkyllisen väriaineen metyyliivihreän pelkistysreaktion katalyytiksi.⁷ Katalyytti vähentää reaktion aktivointienergiaa, lisäten reaktion etenemisnopeutta ja halutun tuotteen saantoa.³

2.2 Synteesimenetelmät

Plasmonisten hopeananopartikkelien synteeseissä on tärkeää, että hopeananopartikkelien geometrisia muuttujia, kuten kokoa ja muotoa pystytään kontrolloimaan, koska hopeananopartikkelien optiset ominaisuudet määräytyvät niiden perusteella. Hopeapartikkeleita on valmistettu mm. mikroemulsiossa, vedessä tehtävällä pelkistyksellä ja kaksivaiheisella synteessillä käyttämällä orgaanista liuotinta ja vettä. Yhdenmukaisia ja stabiileja hopeananopartikkeleita, joiden kokoa pystytään säätelemään olosuhteita muuttamalla, on vaikea syntetisoida.⁵

Turkevich *et al.*⁸ ovat esittäneet vuonna 1951 synteessin, jolla on saatu halkaisijaltaan 15–30 nm kultananopartikkeleita pelkistämällä Au^{3+} :a natriumsitraatilla. Samankaltaisella menetelmällä voidaan valmistaa hopeananopartikkeleita hopeanitraatista ja natriumsitraatista.² Suojaavina molekyyleinä käytetään nykyään sitraatin lisäksi useita O, P, N ja S substituoituja alkyylivetjuja.² Esimerkiksi Dadoshi⁵ on syntetisoinut yhdenmuotoisia hopeananopartikkeleita, joiden koko vaihteli 18 ja 30 nm välillä ja joiden keskijajonta oli alle 15 %. Synteesi tehtiin vedessä, käyttäen reagensseina tri-natriumsitraattia, tanniinihappoa ja hopeanitraattia.⁵

Brustin ja Schiffrinin menetelmässä (BSM)⁹ tiolien itsejärjestäytyminen partikkelien pinnalle tapahtuu samaan aikaan kun partikkelien ydin kasvaa, ja pelkistysreaktio tapahtuu kahdessa faasissa. BSM on keksitty vuonna 1994, jolloin Brust *et al.*⁹ syntetisoivat 1-3 nm kultananopartikkeleita 93 % saannolla.⁹ 2.9 ± 0.3 nm hopeananopartikkeleita on syntetisoitu alkyyliseleenisyanaatti-ligandeilla Brustin ja Schiffrinin menetelmällä.¹⁰ Halutun koon, muodon ja monodispersiivisyyden saavuttaminen on vaikeaa, joten uusia ja paranneltuja synteositekniikkoja tarvitaan ja kehitetään jatkuvasti.³

3 HOPEAKLUSTEREIDEN OMINAISUUDET

Kvanttiklustereiden eli nanoklustereiden uskotaan olevan puuttuva välimuoto atomien ja nanopartikkelien välillä.¹¹ Voimakkaan kvanttirajoittumisen johdosta hopeananoklustereilla on erillisiä energiatasoja ja niillä havaitaan molekyyille tyypillisiä optisia ominaisuuksia.² Hopeananoklustereille on ominaista voimakas fluoresenssi, jota ei esiinny hopeananopartikkeleilla.¹² Nanoklustereissa tapahtuu energiavyön sisäisiä $sp \rightarrow sp$ siirtymiä ja vöiden välisiä $sp \rightarrow d$ siirtymiä, jonka vuoksi ne ovat luminoivia. Klustereiden luminesenssiominaisuuksia on voitu säätää muuttamalla ydinosan atomien lukumäärää.¹¹

W. D. Knight *et al.*¹³ raportoivat vuonna 1984 massaspektrometrillä havaitun tuloksen, jonka mukaan tietyn atomimäärän, N , ($N = 8, 20, 40, 58$ ja 92) omaavia natriumklustereita esiintyy selvästi eniten.¹³ Näitä atomimääriä nimitetään maagisiksi luvuiksi. Maagisten lukujen on tulkittu johtuvan klustereiden elektronisesta rakenteesta. Klustereille muodostuu diskreettejä energiatasoja, aivan kuten atomeille ja ytimille, ja ne ovat stabiilimpia ja vähemmän reaktiivisia, jos niillä on täysi elektronikuori. Vastaavasti klusterit, joilla elektronikuoret ovat osittain tyhjiä, ovat epästabiileja.¹⁴ Säännöllisen monitahkon muotoisilla hopeaklustereilla maagisten lukujen teoreettiseksi sarjaksi on määritetty $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415$ jne.¹⁵ Geometrisen muodon ja elektronisen rakenteen välillä on vahva yhteys pienimmissä klustereissa, joissa yhden atomin lisääminen muuttaa systeemin ominaisuuksia huomattavasti.¹⁴

Superatomien elektroniteoria ennustaa, millainen kemiallinen luonne ja stabiilisuus on yksinkertaisilla metalliklustereilla ja nanopartikkeleilla. Metalleilla kaikki

valenssielektronit voidaan siirtää sopiville ligandeille, jolloin syntyy stabiili kompleksi. Samaa periaatetta on sovellettu myös metalliklustereille superatomien elektroniteoriassa. Teorian mukaan metalliklusterien delokalisoitujen ”superatomiorbitaalien” täyttymissääntö (aufbau-periaate) on $1S^2 | 1P^6 | 1D^{10} | 2S^2 1F^{14} | 2P^6 1G^{18} | 2D^{10} 3S^2 1H^{22} | \dots$, joten uloin superatomiorbitaali on täysi, kun klusterin elektroniluku $n^* = 2, 8, 18, 34, 58, 92, 138 \dots$. Tällöin klusteri on huomattavan stabiili. Metalliklusterin elektroniluku lasketaan seuraavalla yhtälöllä:¹⁶

$$n^* = Nv_A - M - z \quad (1.1)$$

missä n^* on superatomikompleksin elektroniluku, N on metalliatomien lukumäärä, v_A on metalliatomien valenssi (hopealla ja kullalla $1e^-$), M on ligandien määrä ja z on kokonaisvaraus.¹⁶

Hopeaklustereiden ominaisuudet määräytyvät myös niitä suojaavien molekyylien perusteella. Templaatti-molekyyliin tehdyillä klustereilla on suhteellisen iso hydrodynaaminen halkaisija (>3 nm), mikä voi haitata niiden käyttöä fluoresoivina markkereina pienille molekyyille tai muutaman nanometrin kokoisille biomolekyyille. Tiolaatti-suojatuilla klustereilla on puolestaan todella pieni hydrodynaaminen halkaisija. Tiolaatti-suojatut klusterit ovat myös yleensä stabiileja ja niiden pinnan ominaisuuksia voidaan muokata.¹⁷

4 HOPEAKLUSTEREIDEN SYNTEESIMENETELMÄT

Hopeaklustereiden valmistuksessa lähtöaineena on jokin hopeasuola, tavallisesti hopeanitraatti ($AgNO_3$). Pelkistimenä käytetään yleisesti natriumboorihydriidiä ($NaBH_4$). Useat hopeaklustereiden synteetit muokataan suoraan samantapaisten kultaklustereiden synteetien pohjalta.¹⁸ Tiolaattisuojattuja hopeaklustereita on tehty vain vähän verrattuna kultaklustereihin. Hopean suuri alttius hapettumiselle tekee klustereiden synteeseistä hankalaa.² Ag_n -ydin muuttuu hapettuessaan Ag_nO_x :ksi ja klusteri menettää sille ominaiset optiset ominaisuudet.¹⁹

Klusterit stabiloidaan ligandeilla tai templaatilla. Tiolit ovat käytetyimpiä ligandeja metallipartikkelien stabiloimisessa, koska ne adsorpoituvat tiolaatteina, muodostaen

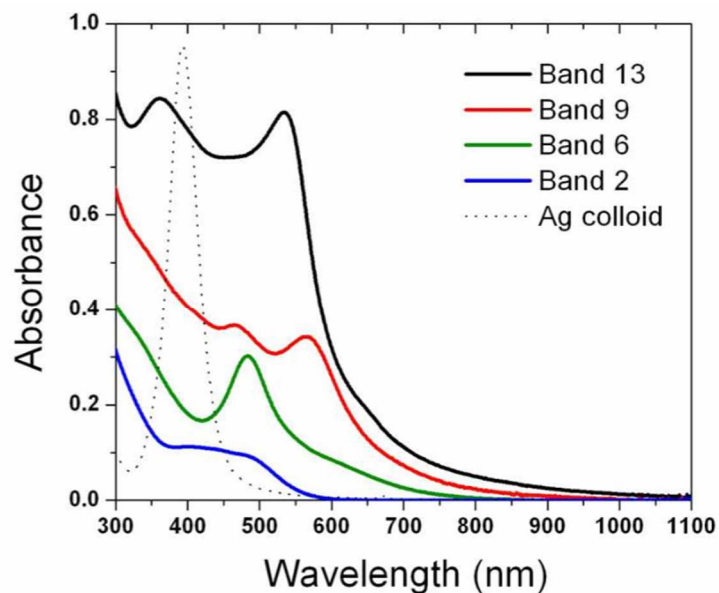
itsejärjestäytyvän monomolekulaarisen kerroksen nanopartikkelin pinnalle.²⁰ Myös ditioleita on käytetty klustereiden stabiloinnissa.²¹ Joissakin reaktioissa käytetään reaktion lähtöaineena valmiita hopeatiolaatteja.¹⁸ Amiineja käytetään kiraalisten ja vesiliukoisten klustereiden stabiloinnissa.²²

Klustereiden kokoa kontrolloidaan säätämällä pH:ta, hopean ja ligandin suhteellista määrää sekä pelkistyksen nopeutta. Liian suuri määrä ligandia aiheuttaa etsautumista eli klusterin ydin pienenee ja hajoaa lopulta hopeatiolaateksi. Etsausta voidaan myös hyödyntää klusterisynteesissä, sillä suuremmista partikkeleista voidaan tehdä etsaamalla klustereita.²³ Pienistä polydispersiivisistä klustreista on puolestaan tehty kypsytyksellä suurempia monodispersiivisiä klustereita.²⁴ Pelkistyksen nopeutta on saatu säädettyä mm. syntetisoimalla klustereita kiinteässä faasissa.²⁵

4.1 Liuoksessa tehdyt synteetit

Hopeaklustereiden synteetit on usein muokattu vastaavien kultaklustereiden synteeseistä. Poikkeuksellisen stabiilit maagiset kultaklusterit ovat inspiroineet tutkijoita yrittämään samaa hopealla.¹⁸

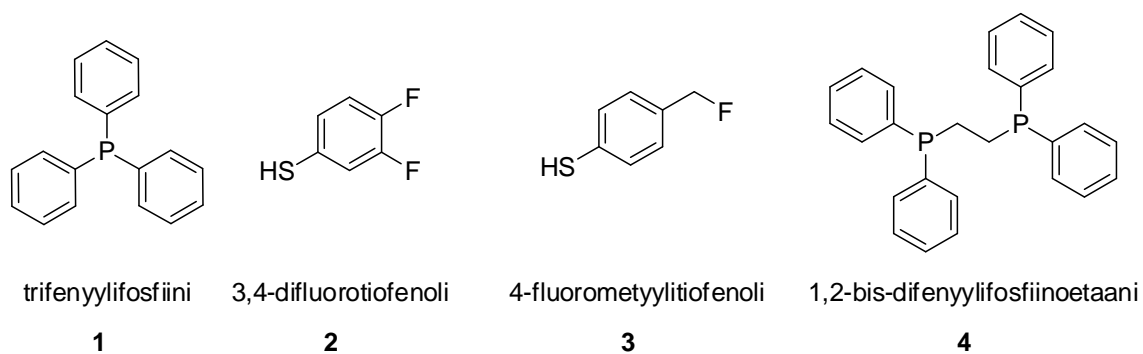
Kumar *et al.*¹⁸ ovat tuottaneet ensimmäiset selvät todisteet maagisen atomimäärän omaavista hopeaklustereista valmistamalla glutationi-stabiloituja (**14**) (SG) klustereita pelkistämällä hopeatiolaatteja NaBH_4 :llä ylimääräisen SG:n läsnäollessa. Raakatuotteesta on erotettu PAGE:lla ainakin 16 erillistä, väriltään vaihtelevaa juovaa. Synteesiolosuhteita muutettaessa juovien intensiteetti on muuttunut, mutta juovat ovat pysyneet paikallaan ja samanvärisinä, mikä viittaa vahvasti maagisten klustereiden molekyyliäiseen tarkkuuteen. Erikokoisilla klustereilla on erilainen absorptiospektri (kuva 3). Jauheeksi kuivatut klusterit pysyvät stabiileina ainakin kahdeksan kuukautta. Vesiliuoksessa suuremmat klusterit hajoavat päivässä, mutta pienimmät pysyvät stabiileina.¹⁸



Kuva 3. Erikokoisten glutationiklustereiden UV/Vis-absorptiospektrit. Vertailuna 15 nm hopeakolloidi vedessä, joka näkyy kuvassa katkoviivana.¹⁸

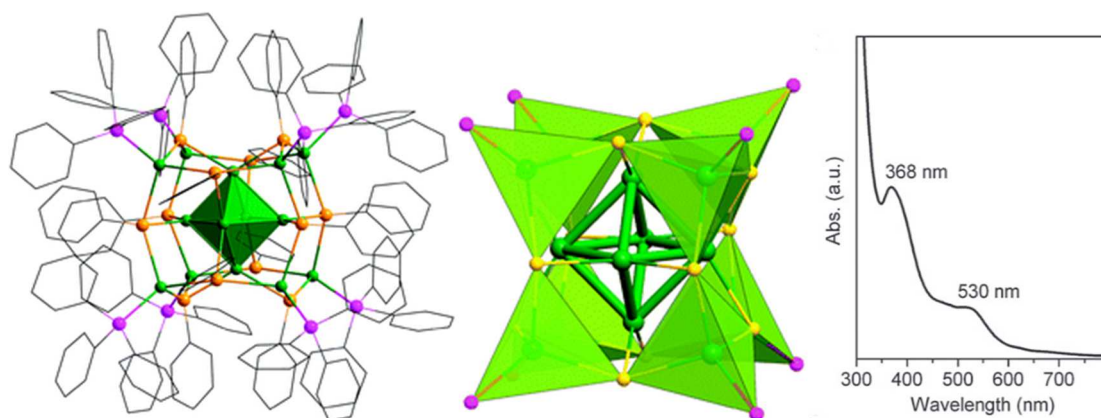
4.1.1 Ag₁₄- Ag₁₆- ja Ag₃₂-klusterit

Yang *et al.*^{26, 27} ovat onnistuneet stabiloimaan alle nanometrin kokoisia hopeaklustereita käyttämällä ligandeina tiolaattien ja fosfiinien sekoitusta. Ag₁₄-klusterit (**I**) on valmistettu liuottamalla dikloorimetaanin ja metanolin seokseen hopeatetrafluoriboraattia, trifenyylifosfiinia (**1**) (PPh₃) ja 3,4-difluorotiofenolia (**2**) (SC₆H₃F₂).²⁶ Kun reaktioseosta on sekoitettu 20 minuuttia 0 °C:ssa, on seokseen lisätty natriumboorihydridi ja trietyyliamiini.²⁶ Ag₁₆- ja Ag₃₂-klusterit²⁷ (**II** ja **III**) on syntetisoitu samalla menetelmällä, mutta tioloina on käytetty 3,4-difluorotiofenolia (SC₆H₃F₂) sekä 4-fluorometyylitiofenolia (**3**) (SC₆H₄CF₃), ja fosfiinina 1,2-bis-difenyylifosfiinoetaania (**4**) (DPPE).²⁷



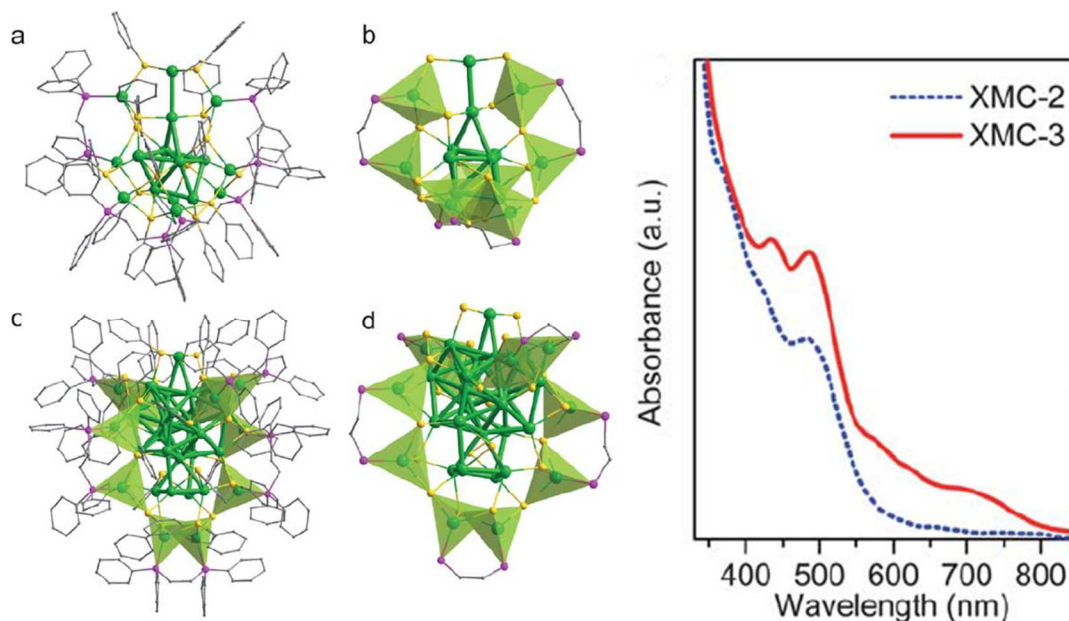
Kuva 4. Ag₁₄- Ag₁₆- ja Ag₃₂-klustereiden synteeseissä käytettyjä stabiloivia ligandeja ja fosfiineja.

Ag₁₄- Ag₁₆- ja Ag₃₂-klustereiden rakenteet on määritelty röntgenkristallografialla.²⁶ Ag₁₄(SC₆H₃F₂)₁₂(PPh₃)₈-klusteri koostuu oktaedrisestä Ag₆⁴⁺-yksiköstä, jota ympäröi kahdeksan kuution muotoisesti järjestäytyneitä [Ag⁺(SC₆H₃F₂)₂PPh₃]-nelitahokasta, jotka jakavat yhden kulman keskenään (kuva 5) Klusteri luminoi keltaista ja UV/Vis-spektrissä sillä on kaksi absorptiopiikkiä 368 and 530 nm kohdalla (kuva 5). Ag₁₄-klusteri on epästabiili liuotettuna.²⁶



Kuva 5. Ag₁₄(SC₆H₃F₂)₁₂(PPh₃)₈-klusterin rakenne ja UV/Vis-spektri. Vihreät pallot edustavat hopea-atomeja, keltaiset pallot rikki-atomeja ja violetit pallot fosfori-atomeja.²⁶

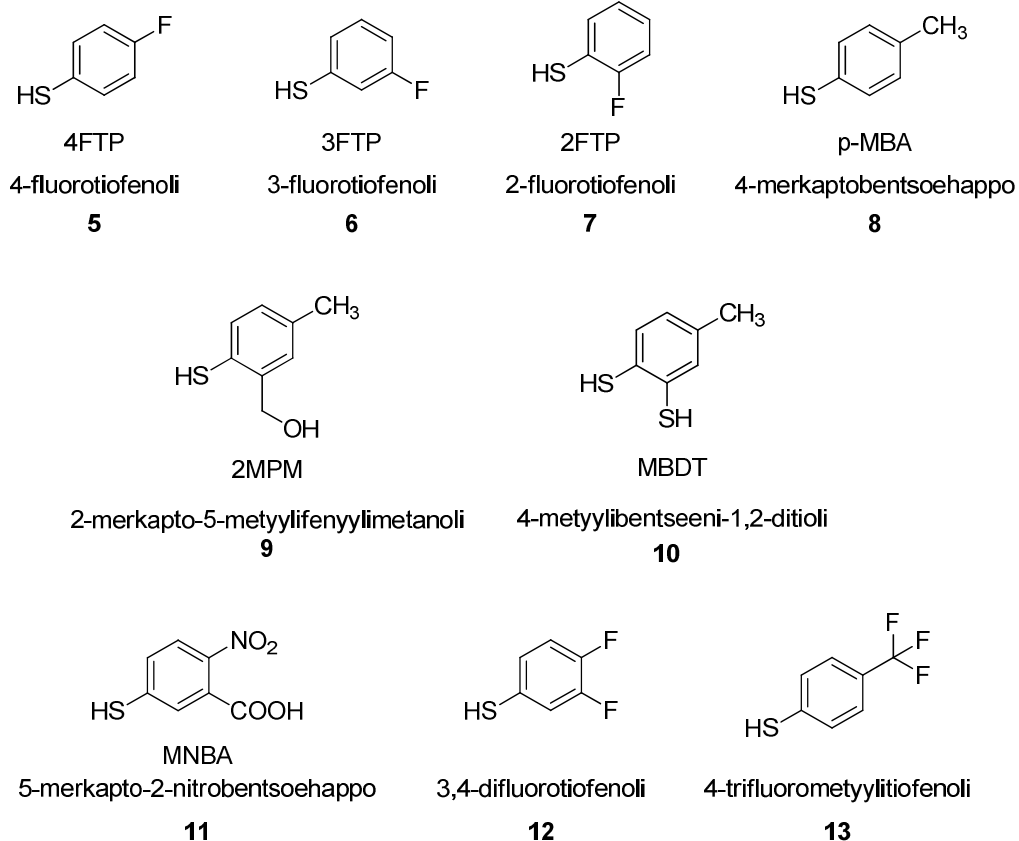
Ag₁₆(SC₆H₃F₂)₁₄(DPPE)₄-klusterin (**II**) ja [Ag₃₂(SC₆H₄CF₃)₂₄(DPPE)₅]²⁻-klusterin (**III**) rakenteet ja UV/Vis-spektrit on esitetty kuvassa 6. Ag₁₆-klusterilla on Ag₈⁶⁺-ydin ja Ag₃₂-klusterilla Ag₂₂¹²⁺-ydin. Ytimiä ympäröivät Ag-atomit, jotka ovat tetraedrisesti koordinoituneena kolmeen tiolaattiin ja yhteen fosforiin difosfaatissa. Ag₃₂-klusterin negatiivisia varauksia stabiloii kaksi PPh₄⁺ kationia.²⁷



Kuva 6. Ag_{16} -klusterin rakenne (a ja b) sekä Ag_{32} -klusterin rakenne (c ja d). Vihreät pallot edustavat hopea-atomeja, keltaiset pallot rikki-atomeja, violetit pallot fosfori-atomeja ja harmaat pallot hiili-atomeja. Tetrahedrisesti koordinoituneet atomit korostettu vihreillä nelitahokkailla. Oikealla klustereiden UV/Vis-spektrit (XMC-2 on Ag_{16} -klusteri ja XMC-3 on Ag_{32} -klusteri).²⁷

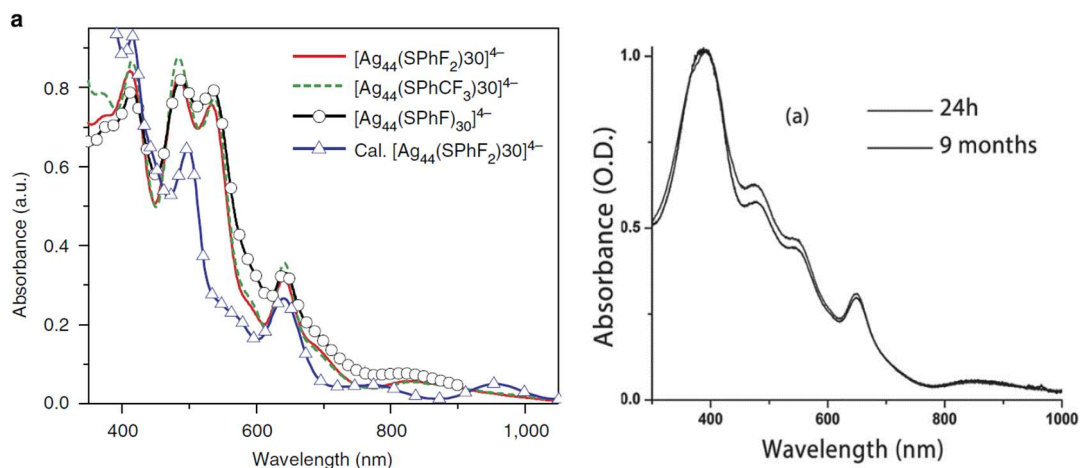
4.1.2 Ag_{44} -klusterit

Bakr *et al.*²⁸ ovat löytäneet monodispersiivisen klusterin, jonka UV/vis-spektrissä näkyy selviä molekyylimaisia absorptiopiikkejä (kuva 8). Klusterit on syntetisoitu kaksivaiheisesti pelkistämällä ensin ligandin ja hopeasuolan seos (2:1) NaBH_4 :llä. Neljän tunnin sekoituksen jälkeen on seokseen lisätty vettä, jolloin hopeaklusterit ovat alkaneet muodostua. Ligandeina on käytetty substioituja tiofenoleja: 4-fluorotiofenolia (4FTP) (**5**), 3-fluorotiofenolia (3FTP) (**6**), 2-fluorotiofenolia (2FTP) (**7**), 4-merkaptobentsoehappoa (p-MBA) (**8**), 2-merkpto-5-metyylifenyylimetanolia (2MPM) (**9**) ja 4-metyylibentseeni-1,2-ditiolia (MBDT) (**10**) (kuva 7). Klusterit ovat säilyneet stabiileina $-4\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa.²⁸ Myöhemmin klusteri on määritetty massaspektrometrialla $[\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}]^{4-}$ -klusteriksi (**IV**) ja klusterin elektroniluvuksi 18.²⁹



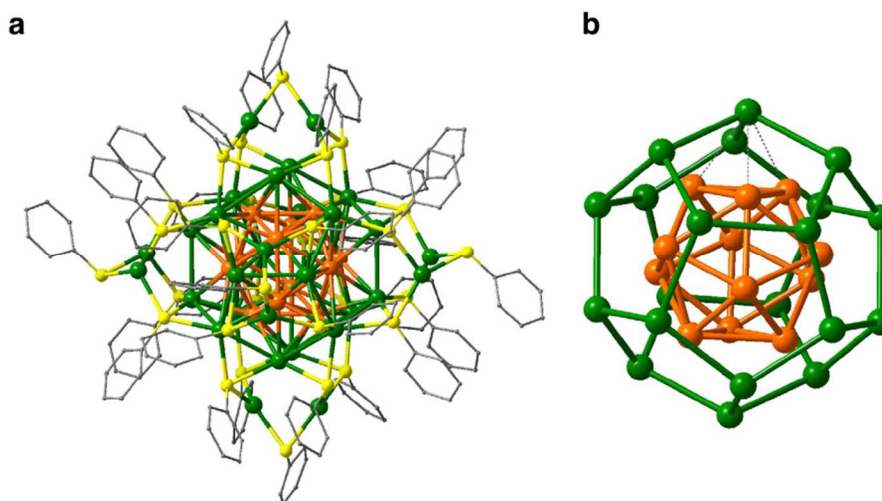
Kuva 7. Ag₄₄-klusterien synteeseihin käytettyjä ligandeja.

AbdulHalim *et al.*³⁰ ovat syntetisoineet vesiliukoisen [Ag₄₄(MNBA)₃₀]⁴⁻-klusterin (MNBA = 5-merkaptto-2-nitrobentsoehappo (**11**), kuva 7), joka on stabiili yli yhdeksän kuukautta huoneenlämmössä ja vesiliuoksessa (Kuva 8). Huomattava stabiilisuus edellisiin synteeseihin verrattuna johtuu todennäköisesti ligandin kahden elektronitheyttä vetävän substituentin yhteisvaikutuksesta.³⁰



Kuva 8. a) Ag_{44} -klustereiden UV/Vis-spektrit ja teoreettisesti laskettu spektri.³¹ b) $[\text{Ag}_{44}(\text{MNBA})_{30}]^{4-}$ -klusterin absorptiospektri pysyi samanlaisena huoneenlämmössä yhdeksän kuukauden ajan.³⁰

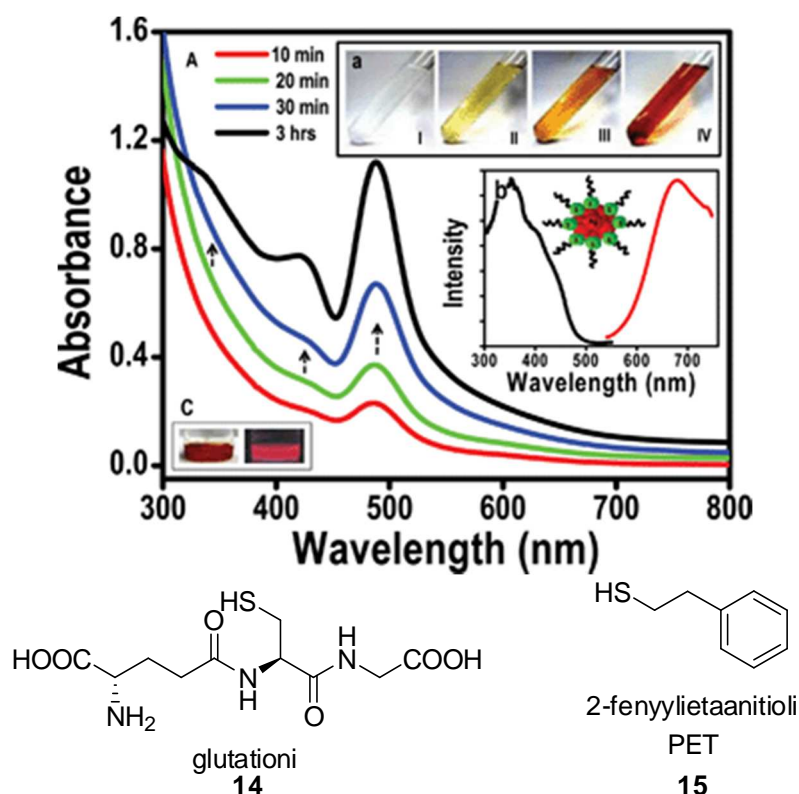
Yang *et al.*³¹ ovat muokanneet Ag_{44} -klustereiden synteesiä niin, että sopivan vastakationin (PPh_4^+) avulla klusteri on saatu kiteytymään ja sen rakenne määritettyä röntgenkristallografialla (kuva 9). Ligandeina on käytetty 3,4-difluorotiofenolia (**12**), 4-fluorotiofenolia ja 4-trifluorometyylitiofenolia (**13**) (kuva 7). Klusterin rakennetta on tutkittu myös laskennallisen kemian menetelmin (kuva 8).³¹ Desireddy *et al.*³² ovat raportoineet vesiliukoisen ultrastabiilin $\text{M}_4\text{Ag}_{44}(\text{p-MBA})_{30}$ -klusterin (M = alkalimetalli) emäksisissä olosuhteissa tehdyn synteesin yli 95 % saannolla. Ag_{44} -klusterin -4 varausta stabiloi neljä alkalimetallikationia.³²



Kuva 9. Ag_{44} -klusterin kiderakenne. Klusterilla on ydin (b), joka koostuu kahdesta kuoresta. Sisempi ontto kuori koostuu 12 hopea-atomista ja ulompi 20:stä. Ydintä ympäröi kuusi $[\text{Ag}_2(\text{SR})_5]$ yksikköä (a).³¹

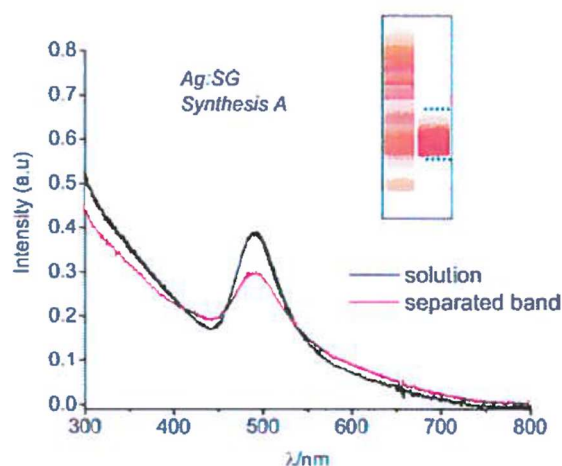
4.1.3 Glutationi-päällystetyt Ag₇₅-, Ag₃₁- ja Ag₁₅-klusterit

Alustavalta rakenteeltaan Ag₇₅(SG)₄₀:ksi (V) määritellyt klusterit on valmistettu vesiliuoksessa korkeassa 70 °C:een lämpötilassa. Synteesi on tehty Ag-ligandi suhdeluvulla $r_{Ag/s} = 2,89$. Klusteriliuos emittoi punaista UV-valon alla ja UV/Vis-spektrissä on piikit 350, 420 ja 478 nm aallonpituuksilla (kuva 10) Klusterin koostumuksen selvittämiseksi klusterien glutatiolaatti-ligandit (14) on vaihdettu fenyylietaanitioliin (15) (PET) ja ne on mitattu matriisi-avusteisella laser desorptio/ionisaatio massaspektrometrilla (MALDI MS).³³



Kuva 10. Ag₇₅(SG)₄₀-klusterin UV/vis-spektri (mustalla). Absorptiopiikkien intensiteetit kasvoivat vähitellen kolmessa tunnissa. Spektrin vieressä eksitaatio- ja emissiospektrit.³³ Alhaalla glutationin (14) ja 2-fenyylietaanitiolin (15) rakennekaavat.

Bertorelle *et al.*³⁴ ovat syntetisoineet glutationi-päällystettyjä (14) hopeaklustereita jaksollisella pelkistyksellä hapettavissa olosuhteissa. Klusterit puhdistettiin polyakryyliamidigeelielektroforeesilla (PAGE). Klustereiden koostumukset ovat massaspektrollä karakterisoituna Ag₃₁SG₁₉ (VI) ja Ag₁₅SG₁₁ (VII). Ag₃₁SG₁₉-klusterin UV/Vis-spektrissä näkyy absorptiopiikki n. 490 nm kohdalla (kuva 11).³⁴

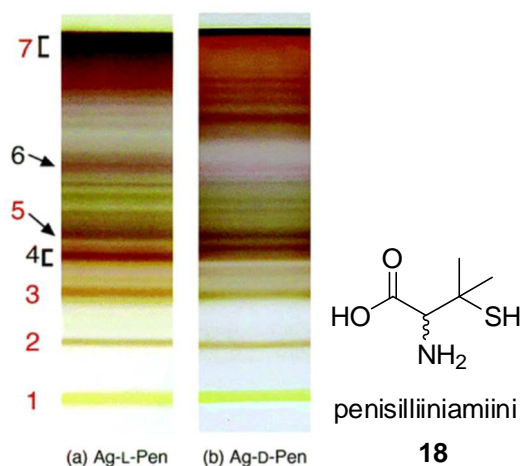


Kuva 11. Ag₃₁SG₁₉-klusterin UV/Vis-spektri ennen PAGE-erotusta ja sen jälkeen.³⁴

4.1.4 Alle neljäntoista hopea-atomin klusterit

Ag₇-klusteri (**VIII**), jota stabiloi neljä meso-2,3-dimerkaptosukkiinihappo-ligandia (**16**, kuva 12) (DMSA) on valmistettu etanolissa hopeanitraatista. Klusterit liukenevat heikosti etanoliin, joten ne saostuvat liuoksesta spontaanisti. Klusterien koostumus (Ag₇(DMSA)₄) on määritelty sähkösumutus-ionisointimassaspektrometrillä (ESI-MS).²¹ Myöhemmin klustereita on tutkittu tandem-massaspektrometrialla (MS/MS) tutkimusta.³⁵ [Ag₇(DMSA)₄]⁻ ja [Ag₇(SR)₄]⁻ klustereiden rakenteet on ratkaistu käyttäen laskennallista kemiaa ja tulokset sopivat yhteen kokeellisten mittaustulosten kanssa.³⁶ Samoja Ag₇(DMSA)₄ klustereita on tehty käyttäen hopeanitraatin sijaan lähtöaineena [TOA][AgBr₂]:ta (TOA = tetra-*n*-oktyyliammonium). Niiden katalyyttistä aktiivisuutta on verrattu suurempiin 3,3 nm kokosiin hopeapartikkeleihin ja huomattu että Ag₇-klusteri osoittaa suurempaa sähkökatalyyttistä aktiivisuutta.³⁷

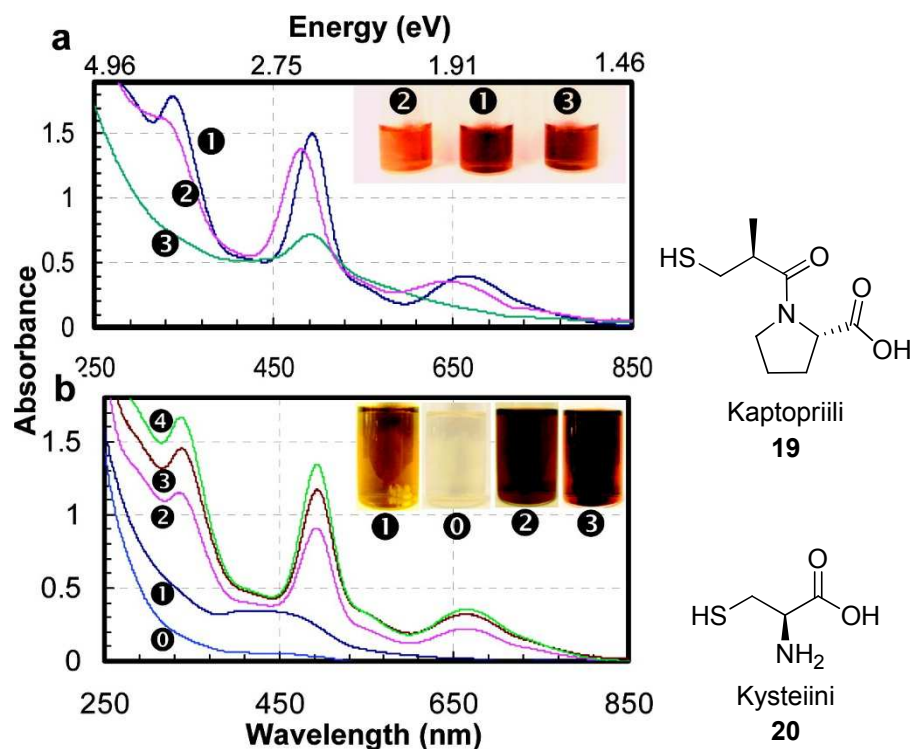
Sinistä, vihreää ja punaista emittoivien klustereiden synteeseissä on vaihdettu ligandin ja hopean pitoisuutta suhdeluvuilla $r_{Ag/s} = 0,02$, $r_{Ag/s} = 0,90$ ja $r_{Ag/s} = 0,04$. Klustereiden koot ovat MALDI-lentoaikamassaspektrometria-analyysin (MALDI-TOF MS) mukaan Ag₅ (**IX**), Ag₈ (**X**) ja Ag₁₃ (**XI**). Glutatiolaatista ja hopeanitraatista valmistetut hopeaklusterit on tehty vedessä pH:ssa 7,46.³⁸



Kuva 13. l- ja d-penisilliiniamiini-päällystetyt klusterit on erotettu koon ja varauksen mukaan PAGE:lla.²²

Kiraalisilla tiolaatti-ligandeilla päällystettyjä hopeananoklustereita (**XVI**) on tehty monivaiheisella jaksollisella pelkistyksellä hapettavissa olosuhteissa (CROC-menetelmä, CROC = cyclic reduction in oxidative conditions).⁴³ CROC-menetelmässä käytettyjä kiraalisia ligandeja ovat glutationi (**14**), kaptopriili (**19**) ja kysteiini (**20**) (kuva 14). Synteeseissä pelkistimenä on käytetty NaBH_4 :ä, hapettimena vetyperoksidia ja varausta stabiloivana ligandina sitraattia. Sitraatti ei stabiloi klusteria samassa määrin kuin mukana oleva tiolaatti-ligandi, mutta se toimii myös tärkeänä pH:n säätäjänä. Optimaalisin pH on 8-9 ja hopea-tioli suhdeluku $r_{\text{Ag/S}} = 1,2 - 1,45$.⁴³

UV/Vis-spektrissä CROC-menetelmällä tehtyjen klustereiden absorptiopiikit näkyvät aallonpituuksilla 335 nm, 490 nm ja 660 nm (Kuva 14). Partikkeleille tehdyn ultrasentrifugoinnin tulokset ovat viitanneet siihen, ettei CROC-menetelmä ole tuottanut yhtään yli 2 nm kokoista partikkelia ja korkean resoluution läpäisyelektronimikroskoopin (HR-TEM) kuvien mukaan klusterit ovat kooltaan ≤ 1 nm. Klusterit koostuvat arvioiden mukaan noin 22–28 hopea-atomista. Klustereiden synteesi ei ole onnistunut hyvin ei-kiraalisilla tioleilla, kuten natrium-2-merkaptotyyylisulfonaattilla, 3-merkaptopropionihapolla ja 11-merkaptoundekaanihapolla.⁴³ Sittemmin kaptopriili- ja glutationi-päällystettyjä klustereita on tehty yksivaiheisesti monivaiheisen CROC-menetelmän sijaan säätämällä pH:ta pelkistyksen aikana. Optimaalisin pH synteisiin on yli 11.⁴⁴



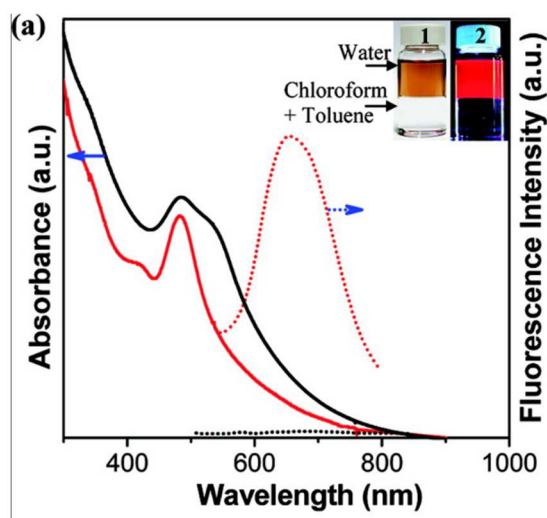
Kuva 14. a) UV/Vis-spektri kiraalisista Ag-nanoklustereista. Stabiloivina ligandeina 1. kaptopriili (**19**), 2. glutationi (**14**) ja 3. kysteiini (**20**). b) UV/Vis-spektri CROC-synteesin etenemisestä (kaptopriili ligandina).⁴³

Farrag *et al.*⁴⁵ ovat tehneet 2-fenyylietaanitiolilla (**15**), 4-fluorotiofenolilla (**5**) ja L-glutationilla (**14**) suojattuja klustereita (**XVII**, **XVIII** ja **XIX**). Hopean ja ligandin suhdeluvut ovat $r_{Ag/PET} = 0,17$, $r_{Ag/4FTP} = 0,49$ ja $r_{Ag/L-GSH} = 0,90$. Klusterit ovat alle 5 nm kokoisia ja keskimääräinen koko on 2 nm. L-glutationilla tehty klusteri on kiraalinen ja se absorpoo vesiliuoksessa aallopituudella 478 nm. Klusterit pysyivät stabiileina 0 °C:ssa ilmalta suojattuna.⁴⁵

4.1.6 Etsaus ja kypsytys

Luminoivia monodispersiivisiä hopeaklustereita (**XX**) (~1,4 nm) on valmistettu polydispersiivisistä, ei-luminoivista hopeaklustereista (1,3 - 2 nm) käyttäen elektrostaattista faasin siirtoa vesiliuoksesta orgaaniseen faasiin, mikä aiheuttaa lievät etsausolosuhteet. Ligandina on käytetty glutationia (**14**) ja pelkistäjänä NaBH₄:ä. Glutationipäällystetyt klusterit on siirretty tolueniin käyttämällä hyväksi glutationin negatiivisesti varautuneiden karboksylaattiryhmien ja hydrofobisen kationin välistä elektrostaattista vuorovaikutusta. Valmiit luminoivat klusterit on sen jälkeen siirretty

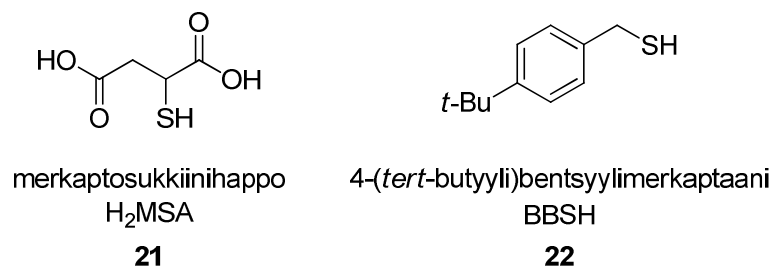
takaisin vesifaasiin lisäämällä seokseen hydrofobista suolaa kloroformissa. Klustereiden absorptiospektrissä näkyi selvä muutos etsauksen jälkeen (kuva 15).¹⁷



Kuva 15. Glutationiklusterien absorptiospektrit ja emissiospektri (katkoviiva). Mustalla värillä klusterit ennen etsausta, punaisella klusterit (~1,4 nm) etsauksen jälkeen.¹⁷

Luminoivien $\text{Ag}_8(\text{H}_2\text{MSA})_8$ - (**XXI**) ja $\text{Ag}_7(\text{H}_2\text{MSA})_7$ -klusterien (**XXII**) seos on tehty faasien välisessä etsausreaktiossa H_2MSA -suojatuista (H_2MSA = merkaptosukkiinihappo (**21**), kuva 16) polydispersiivisistä hopeapartikkeleista.²³ Etsaus on tapahtunut orgaanisen faasin (tolueeni) ja veden rajapinnalla ylimäärän H_2MSA :a läsnäollessa. Klusterit on erotettu PAGE:lla ja koostumus on karakterisoitu mm. ESI-MS:lla.²³ Aiemmin samalla menetelmällä on tehty 7 kDa hopeaklustereita.⁴⁶

$\text{Ag}_8(\text{H}_2\text{MSA})_8$ - ja $\text{Ag}_7(\text{H}_2\text{MSA})_7$ -klustereita on sittemmin tutkittu kokeellisesti ja teoreettisesti. Vertailu kokeellisten ja teoreettisten tulosten välillä on osoittanut, että klustereiden rakenteissa on stabiloivia S–Ag–S niitti-yksikköjä.⁴⁷ $\text{Ag}_8(\text{H}_2\text{MSA})_8$ emittoi punaisella aallonpituusalueella (550 nm) ja $\text{Ag}_7(\text{H}_2\text{MSA})_7$ emittoi sini-vihreällä aallonpituusalueella (350 nm).²³ Pieniä (~1 nm), punaisella aallonpituusalueella emittoivia hopeaklustereita (**XXIII**) on tehty etsaamalla 30–70 nm kokoisten sitraatilla suojattujen Ag-partikkelien ydinosaa lisäämällä ylimäärin merkaptosukkiinihappoa ja lämmittämällä vesiliuos 70 °C:een.⁴⁸



Kuva 16. Merkaptosukkiinihapon (**21**) rakennekaava ja 4-(*tert*-butyyli)bentsyylimerkaptaanin (**22**) rakennekaava.

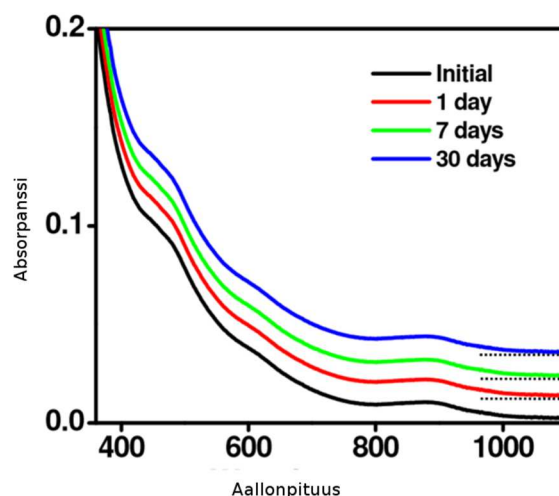
Pieniä polydispersiivisiä, noin 1,2 nm kokoisia hopeaklustereita (**XXIV**), jotka on suojattu 4-(*tert*-butyyli)bentsyylimerkaptaanilla (**22**) (BBSH, kuva 16), on tehty etanolissa natriumboorihydridillä pelkistämällä.¹⁹ Näitä klustereita on muutettu stabiileiksi noin 2,1 nm kokoisiksi partikkeleiksi kypsytyksprosessilla. Prosessissa on käytetty ylimäärin BBSH:ta. Partikkeliemolekyylikaavan on alustavasti päätelty olevan $Ag_{\sim 280}(SBB)_{\sim 120}$.²⁴

4.2 Kiinteässä olomuodossa tehdyt synteesit

Udayabhaskararao *et al.*²⁵ ovat raportoineet ensimmäisen kiinteässä faasissa tehdyn hopeaklusterisynteesin vuonna 2010. Kiinteässä faasissa tehty synteesi vähentää lähtöaineiden diffuusiota klustereiden kasvuvaiheessa. Kolmivaiheinen synteesi tuottaa $Ag_9(H_2MSA)_7$ -klustereita (**XXV**) punaisenruskeana jauheena grammamäärissä. Synteesissä on käytetty Ag-ligandi-suhdetta 1:5. Klusterit on puhdistettu PAGE:lla ja karakterisoitu UV/vis-, FTIR-, NMR- ja luminesenssi-spektroskopiolla. Klusterit on karakterisoitu myös TEM:llä, röntgenfotoelektronispektroskopiolla (XPS), röntgendiffraktiolla (XRD), termogravimetrisellä analyysillä (TGA), energiadiispersiivisellä röntgenanalyysillä (EDXA), alkuaineanalyysillä ja ESI-MS:lla. UV/Vis-absorptiopiikit näkyvät aallonpituuksilla 886, 625, 450, 479 ja 315 nm (Kuva 17).²⁵

Klusterit hajoavat hitaasti vedessä, ja hajoamisen nopeus riippuu liuoksen konsentraatiosta. UV/vis-spektroskopiolla tehty tutkimus on osoittanut, että hajoaminen noudattaa ensimmäisen kertaluvun kinetiikkaa. Klusterit ovat stabiilimpia korkean pH:n vesiliuoksissa kuin matalan pH:n liuoksissa. Vähemmän polaarisen liuottimen lisääminen

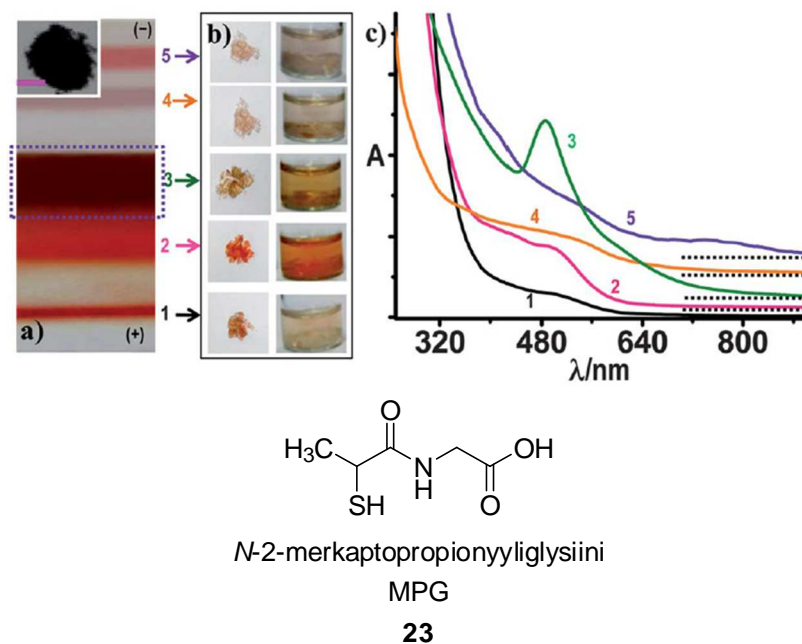
ja pH:n vakauttaminen kahdeksaan on saanut klusterit pysymään stabiileina kuukauden (Kuva 17).²⁵



Kuva 17. $\text{Ag}_9(\text{H}_2\text{MSA})_7$ -klustereiden ajasta riippuva UV/Vis-spektri 1:1 vesi/metanoli-
luoksessa pH:ssa 8. Selkeyden vuoksi kuvaajia on siirretty y-akselin suuntaisesti.²⁵

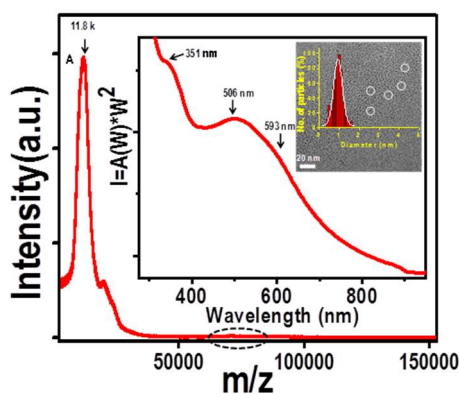
Alustavasti $\text{Ag}_{152}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{60}$ -ksi (**XXVI**) määritetty 25 kDa:n hopeaklusteri on syntetisoitu myös kiinteässä olomuodossa. Kiinteää AgNO_3 :a on jauhettu nestemäisen fenyylitaanitoliin (**15**) kanssa moolisuhteessa 1:5,3. Rajoitettu veden saanti on havaittu tärkeäksi osaksi klustereiden syntymistä. Menetelmässä pelkistämiseen tarvittu vesi on tullut vain laboratorioilman kosteudesta ja pesuun käytetystä etanolista. Klusterit on puhdistettu korkean erotuskyvyn nestekromatografilla (HPLC) ja analysoitu MALDI MS:lla, HR-TEM:lla ja SAXS:lla (pienkulmaröntgensironta). HR-TEM:n mukaan klusterit ovat keskimääräisesti halkaisijaltaan ~2 nm. MALDI MS:llä on havaittu vain yksi terävä piikki ja saannoksi on arvioitu jopa 82 %.⁴⁹

Udayabhaskararao *et al.*⁵⁰ ovat syntetisoineet myös glutationi-suojatun (**14**) $\text{Ag}_{32}\text{SG}_{19}$:n (**XXVII**) ja *N*-2-merkaptopropionyyiliglysiini-suojatun (**23**, kuva 18) $\text{Ag}_{32}\text{MPG}_{19}$:n (**XXVII**).⁵⁰ Klusterit on syntetisoitu jauhamalla ligandia ja hopeanitraattia morttelissa ja pelkistämällä NaBH_4 :llä. Eri klusterikoot erotettiin PAGE:lla ja molemmilla Ag_{32} -klusterilla havaittiin samanlainen absorptiospektri (Kuva 18). Klustereiden koostumus selvitettiin ESI- ja MALDI-MS:llä. NMR:n perusteella on päätelty että klustereita suojaishi ainakin osittain RS-Ag-SR niitti-yksikkö.⁵⁰



Kuva 18. $\text{Ag}_{32}\text{R}_{19}$ klusterit (merkitty kuvassa kolmosella) on erotettu PAGE:lla muista synteessissä muodostuneista partikkeleista. Ag_{32} -klusterilla on tunnusomainen absorptiopiikki aallonpituudella 480 nm.⁵⁰ Alapuolella *N*-2-merkaptopropionyyiliglysiinin (**23**) rakennekaava.

Alustavasti rakenteeltaan $\text{Ag}_{75}(\text{PET})_{40}$:ksi (**XXVIII**) määritetty (PET = 2-fenyylieetaanioli (**15**)) klusteri on syntetisoitu kiinteässä faasissa ja sillä on TEM:n mukaan yhtenäinen kokojakauma ($0.9 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$).⁵¹ Klusterit on analysoitu MALDI MS:llä, TEM:llä ja UV/Vis-spektroskopiolla (kuva 19). Klustereista on kasvatettu isompia (halkaisijaltaan $\approx 2.9 \text{ nm}$) plasmonisia hopeapartikkeleita ($\text{Ag}_{\sim 530}(\text{PET})_{\sim 100}$), jotka $100 \text{ }^\circ\text{C}$ lämmityksessä muodostuivat itsejärjestäytyneistä hopeananopartikkeleita sisältäviksi kiteiksi.⁵¹

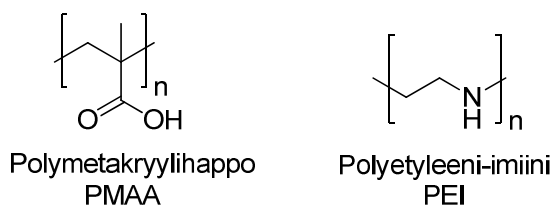


Kuva 19. $\text{Ag}_{75}(\text{PET})_{40}$ -klusterin MALDI-MS-spektri, UV/Vis-spektri (korjattu Jacobian kertoimella) ja TEM-jakauma.⁵¹

4.3 Templaatti-synteesit

Templaattien käyttö epäorgaanisten nanopartikkelien ja -klustereiden syntetisoinnissa perustuu luonnossa esiintyvän biomineralisaation jäljittelyyn. Biomineralisaatiossa elävä orgasma tuottaa järjestäytyntä, epäorgaanista materiaalia prosessissa, jossa käytetään biologista templaattia.⁵² DNA:ta, polymeerejä, dendimeerejä, polymeerikapseleita, polymeerimikrogeelejä ja monihaaraisia tähtipolymeerejä on käytetty suojaavina ja stabiloivina aineina fluoresoivien Ag-nanoklustereiden valmistuksessa vesiliuoksissa.¹²

DNA sopii hyvin hopeaklusterin templaatiksi, koska hopeaioneilla on vahva affiniteetti sytosiini-emäksiin yksijuosteisessa DNA:ssa.⁵³ Paljon karboksyylihapporyhmiä sisältävät polymeerit ovat myös lupaavia templaatteja hopeaklustereille. Esimerkiksi polymetakryylihapon (PMAA, kuva 20) ja hopeaioneiden välinen affiniteetti on suuri.⁵³ Hyperhaarautunut polyetyleni-imiini (PEI, kuva 20) on toinen laajasti käytetty polymeeritemplaatti.⁵³ Polymeerimikrogeeleillä on useita etuja verrattuna muihin polymeeritemplaattisysteemeihin. Etuina ovat mm. yksinkertainen synteesi, helppo funktionalisointi ja mahdollisuus säätää mikrogeelin ulottuvuuksia kymmenistä nanometreistä useisiin mikrometreihin. Mikrogeelit myös muuttavat tilavuuttaan lämpötilan, pH:n, ionien määrän tai ulkoisen kentän vaikutuksesta.⁵⁴



Kuva 20. Polymeeritemplaattit PMAA ja PEI.

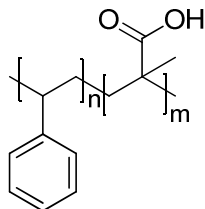
4.3.1 Polymeeritemplaattit

Fluoresoivia hopeananoklustereita on tehty vesiliuoksessa sonokemiallisin menetelmin käyttäen stabiloivana templaattina polymetakryylihappoa (PMAA) (karboksyyliyhmiin ja Ag:n molaarinen suhde 1:1). PMAA:n varautuneet karboksyyliyhmiin stabiloivat Ag-nanoklustereita ja estävät niiden kasvun suuremmiksi nanopartikkeleiksi. PMAA toimii myös OH-radikaalien poistajana ja estää siten pienten klustereiden muuntumista

hopeaoksideiksi. Seoksen pH on säädetty synteesissä 4,5:een, koska silloin PMAA on vyyhdissä, jonka on havaittu tukevan klustereiden muodostumista. Klustereista on mitattu UV/Vis-absorptio- ja fluoresenssispektrit ja niitä on kuvattu TEM:lla. Synteesistä on saatu jakauma erikokoisia klustereita.¹²

Muutamista hopea-atomeista koostuvia nanoklustereita on tehty pelkistämällä hopeanitraattia vesiliuoksessa PMAA-templaatin läsnäollessa näkyvällä valolla. MALDI-massaspektrometrialla on osoitettu seoksesta löytyvän Ag₂-, Ag₃- ja hieman Ag₅-klustereita. Neljän hopea-atomin klustereita ei ole löytynyt juuri ollenkaan. TEM:n perusteella klusterit ovat halkaisijaltaan pienempiä kuin 2 nm. UV/Vis-absorptiospektrissä näkyy siirtymä Ag/PMAA mooli-suhteen mukaan.⁵⁵

Fluoresoivia hopeananoklustereita on tehty mikroaaltosäteilytyksellä vesiliuoksessa käyttäen PMAA:ta templaattina. Klusterit on karakterisoitu UV/Vis- ja fluoresenssispektrometrialla sekä TEM:lla. Saadun klusterijakauman halkaisijan keskiarvo oli n. 2 nm.⁵⁶



polystyreeni-*b*-metakryylihapo
PS₅₂-PMAA₄₈

Kuva 21. Polystyreeni-*b*-metakryylihapon rakennekaava.

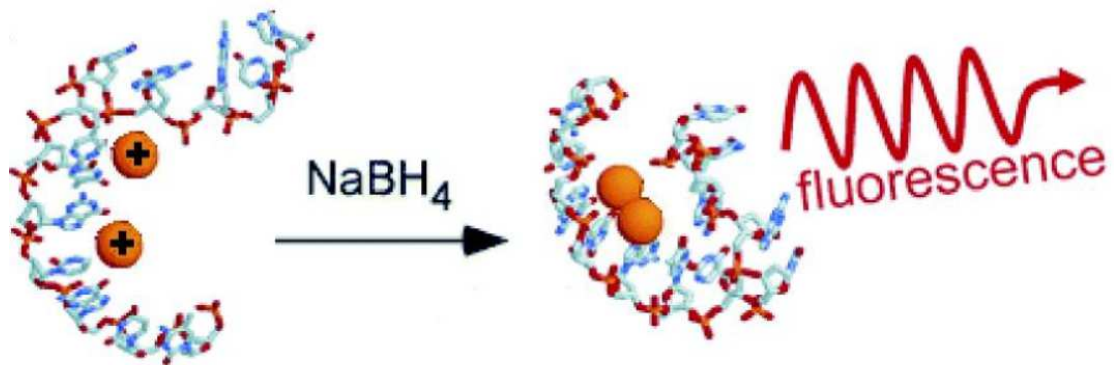
Sinisellä, vihreällä ja punaisella aallonpituudella emittoivia hopeananoklustereita on saatu muodostettua orgaanisissa liuottimissa fluoresenssilampun alla säteilyttämällä. Stabiloivana templaattina on käytetty polystyreeni-*b*-metakryylihappoa (PS₅₂-PMAA₄₈) (kuva 21). Klusterit on karakterisoitu UV/vis-spektrometrillä, fluoresenssispektrometrillä ja TEM:lla.⁵⁷

Qu *et al.*⁵⁸ ovat huomanneet, että PEI-templaattilla tehdyt synteesit tuottavat ensin hopeananopartikkeleja, jotka ajan kuluessa pienenevät spontaanisti hopeananoklustereiksi. Yli 168 tunnin reaktion jälkeen partikkelien halkaisijan keskiarvo on muuttunut 5,3 nanometristä 3,9 nanometriin ja halkaisijaltaan 1,0–2,0 nm kokoisten klustereiden

suhteellinen osuus on kasvanut. Synteesi on tehty vesiliuoksessa ja PEI:n ja hopeanitraatin lisäksi siinä on käytetty 4-(2-hydroksietyyli)-1-piperatsiinietaanisulfonihappoa (HEPES). Vaikka synteesiä on tehty PEI:llä samankaltaisissa olosuhteissa, ei ilmiötä ole raportoitu aiemmin.⁵⁸

4.3.2 DNA-templaattit

DNA:lla on suuri affiniteetti metalli-kationeihin. DNA-templaatin muotoa noudattavia metallisia nanopartikkeleita voidaan muodostaa pelkistämällä yksijuosteiseen DNA:han sitoutuneita kationeja (kuva 22).⁵⁹



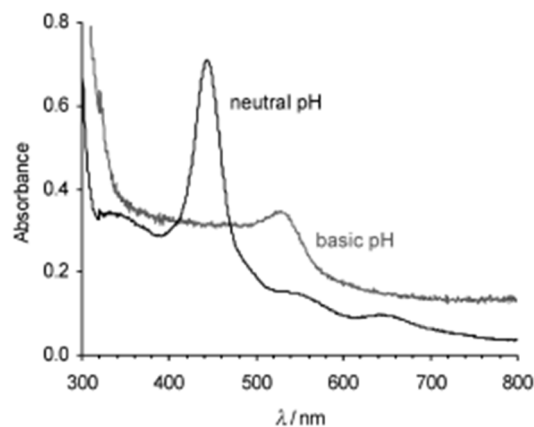
Kuva 22. DNA:han sitoutuneiden hopeakationeiden pelkistys NaBH_4 :llä tuottaa fluoresoivan hopeklusterin.⁶⁰

Petty *et al.*⁵⁹ syntetisoivat alle neljä hopea-atomia sisältäviä nanoklustereita kaksitoista emästä sisältävässä yksijuosteisessa oligonukleotidi-templaattissa (5'-AGGTCGCCGCC-3'). Syntetisoidut DNA-oligonukleotidit ovat monodispersiivisiä, joten nanoklustereiden stoikiometria voidaan määrittää ESI-MS:lla. Adsorptio- ja fluoresenssispektreissä havaitut uudet siirtymät ovat olleet pienille hopeaklustereille oletetulla vaihteluvälillä.⁵⁹

Vuorovaikutus Ag^+ :n ja sytosiinin (C) välillä on voimakkaampaa kuin muilla DNA:n kolmesta emäksestä. Vain sytosiiniä sisältävällä DNA-sekvenssillä tehdystä klusterista odotetaan siten intensiteetiltään voimakasta fluoresenssia.⁶¹ Yuan *et al.*⁶¹ ovat syntetisoineet hopeaklustereita pitkäketjuisella sytosiini-rikkaalla yksijuosteisella

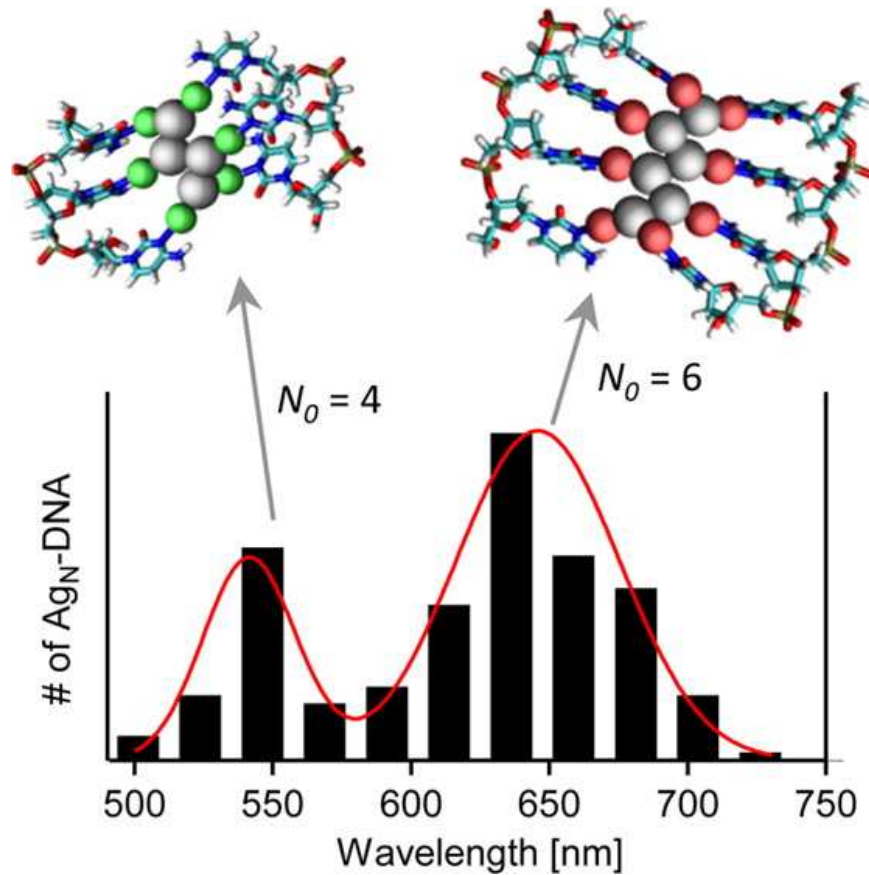
DNA:lla ja huomanneet, että fluoresenssi on intensiivisempää verrattuna hopeaklustereihin, jotka on tehty muuten samoin, mutta lyhytketjuisella DNA:lla.⁶¹

Hopeanitraatin pelkistys kaksitoista sytosiiniä sisältävän oligonukleotidin (dC₁₂) läsnäollessa emäksisissä olosuhteissa tuottaa Ag₆⁴⁺-nanoklusterin. Emäksisissä olosuhteissa UV/Vis-spektrissä näkyy absorptiopiikki 530 nm aallonpituudella ja happamissa olosuhteissa absorptiopiikit ovat aallonpituuksilla 330, 445, 550, ja 645 nm (kuva 23). Klusterin koostumus karakterisoitiin ESI-MS:llä.⁶²



Kuva 23. Ag₆⁴⁺-nanoklusterin UV/Vis-spektri emäksisissä ja neutraalissa pH:ssä.⁶²

Copp *et al.*⁶³ ovat syntetisoineet joukon Ag-klustereita 684:lla sattumanvaraisesti valituilla 10-emäksisillä oligomeereillä. Robotiikalla toteutetut rinnakkaiset synteesit on kaikki tehty identtisissä olosuhteissa samalla menetelmällä. Tuotteiden fluoresenssispektreistä on huomattu, että klusterit fluoresoivat eniten vihreällä aallonpituudella 540 nm ja punaisella aallonpituudella 630 nm (kuva 24). Fluoresenssijakauman maksimit vastaavat maagisia Ag₄-DNA- ja Ag₆-DNA-klustereita (kuva 24).⁶³

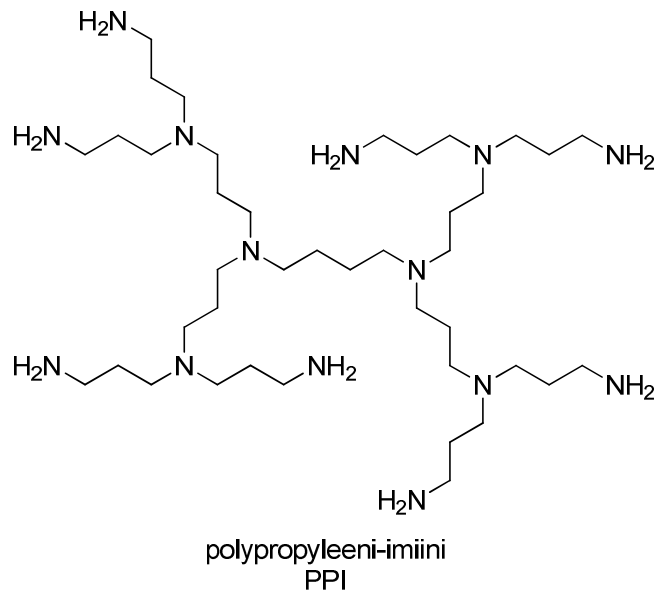
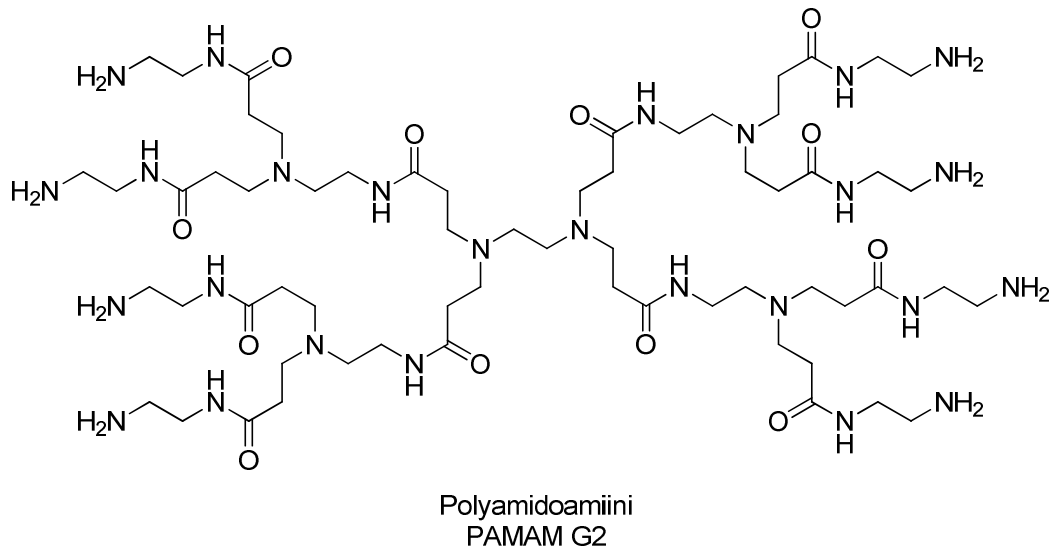


Kuva 24. $\text{Ag}_N\text{-DNA}$ -klustereiden fluoresenssijakauma ja $\text{Ag}_4\text{-DNA}$ - ja $\text{Ag}_6\text{-DNA}$ -klustereiden rakenteet.⁶³

4.3.3 Dendimeeri-templaatit

Dendimeerien yhdenmukainen muoto ja koostumus suosii yhdenmukaisten nanopartikkelien muodostumista. Useimmin käytettyjä dendimeerejä ovat polyamidoamiini (PAMAM) ja polypropyleeni-imiini (PPI) (kuva 25).⁵³

Zheng *et al.*⁶⁴ ovat tehneet ensimmäisinä hyvin valonkestäviä, vesiliukoisia hopeananoklustereita OH-päätteisillä dendimeeri-templaateilla. Synteeseissä on käytetty PAMAM G4-OH ja G2-OH dendimeerejä (halkaisijat 4,5 ja 2,9 nm). G4-OH dendimeerin suhde hopeanitraattiin oli 1:3 ja reaktioseoksen pH säädettiin neutraaliksi asetyylihapolla. Valoaktivoinnin jälkeen seoksen UV/vis-absorptiospektrissä näkyy kaksi uutta piikkiä aallonpituuksilla 345 ja 430 nm. Klusterit ovat alle kahdeksan hopea-atomin kokoisia ja hyvin fluoresoivia.⁶⁴



Kuva 25. polyamidoamiinin ja polypropyleeni-imiinin rakennekaavat.

4.3.4 Mikroemulssio- ja mikrogeelitemplaattit

Ledo *et al.*⁶⁵ ovat syntetisoineet halkaisijaltaan noin 3,2 nm ja 1,5 nm kokoisia hopeananoklustereita AOT-mikroemulsiossa. (AOT = bis(2-etyyliheksyyli)sulfosukkinaatti) Mikroemulsiot ovat kolloidisia vesi-öljy ”nanodispersioita”, joita stabiloi pinta-aktiivinen kalvo. Jotta klustereiden muodostuminen olisi suositumpaa partikkeleihin verrattuna, käytettiin natriumboorihydriidiä miedompaa pelkistintä, natriumhypofosfiittia (NaH_2PO_2).⁶⁵

Zhang *et al.*⁵⁴ ovat raportoineet stabiilien, fluoresoivien hopeananoklustereiden valoaktivoitun synteessin poly(*N*-isopropyyliakryyliamidi-akryylihapo-2-hydroksietyyliakrylaatti)-mikrogeelissä.⁵⁴ Glutationipäällystettyjä Ag₂₅-klustereita on valmistettu geelissä (akryyliamidi:bisakryyliamidi = 47:3) menetelmällä, jossa hopeatiolaattiseos lisätään geeliliuokseen ja se polymerisoidaan. Seos on pelkistetty natriumboorihydridiä. Ylimääräinen natriumboorihydridi on pesty pois metanolilla ja nanopartikkelit on erotettu geelistä vedellä.⁶⁶

4.4 Seosnanoklusterit

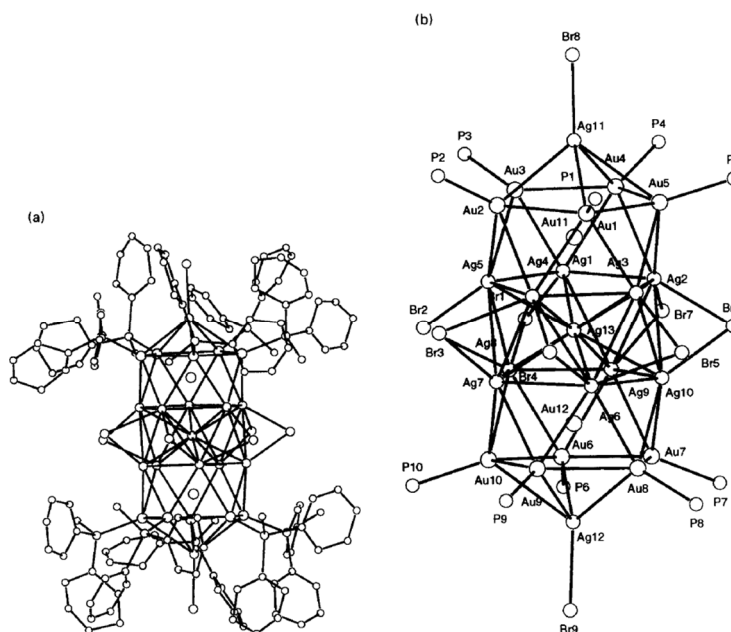
Metallisten seosnanoklustereiden valmistamisessa on paljon eri vaihtoehtoja sekoitettavissa metalleissa ja niiden suhteellisessa määrässä.¹⁴ Bimetallinen nanoklusteri (A_mB_n) voidaan luoda jossain määrin hallitulla koolla (m + n) ja koostumuksella (m/n). Klustereiden rakenne ja A-B-eriytymisen tai sekoittumisen määrä voi riippua klusterin valmistuksen menetelmästä ja olosuhteista. Seosnanoklustereita voidaan tehdä vaihtelevissa väliaineissa, kuten kolloidiliuoksissa, huokosten sisällä tai kiinnitettyinä pinnoille. Seosnanoklustereissa voi esiintyä maagisten lukujen lisäksi myös maagista koostumusta eli koostumuksia, jolloin klusteri on erityisen stabiili.⁶⁷ Erittäin stabiilit metallinanoklusterit saavutetaan todennäköisesti juuri seosklustereiden valmistuksella.¹⁴

Seosnanoklustereissa on geometrisen isomerian lisäksi myös erilaisten atomien paikkojen permutaatiosta johtuvaa isomeriaa. Homotoopeiksi kutsutaan A_mB_n-nanoklustereita, joilla on sama määrä atomeja (N = m+n), sama koostumus (m/n) ja sama geometria, mutta joissa A- ja B-atomit ovat eri järjestyksessä.⁶⁷ Seosnanoklustereilla on myös optoelektronisia ominaisuuksia, jotka eroavat monometallisten klustereiden optoelektronisista ominaisuuksista.^{67, 68}

Bimetallisia nanoklustereita voidaan syntetisoida pelkistämällä haluttujen metallisuolojen seosta. Metallia, jolla on korkein redox-potentiaali, pelkistyy yleensä ensin ja muodostaa ytimen, johon toinen metalli kiinnittyy kuoreksi. Järjestystä voidaan muuttaa lisäämällä reaktioon ligandi, joka sitoo paremmin korkeimman hapetus-pelkistyspotentiaalain omaavaa metallia, jolloin alemman redox-potentiaalain omaava metalli voi muodostaa ytimen.⁶⁷

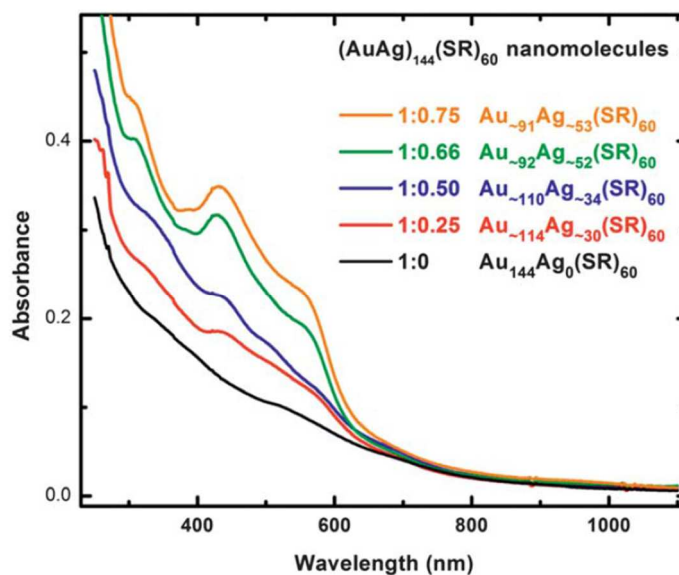
4.4.1 Au-Ag-seosklusterit

Teo *et al.*⁶⁹ ovat syntetisoineet ryhmän bimetallisia ja trimetallisia seosklustereita, jotka koostuvat kärkipisteen jakavista kaksikymmentahokkaista. Klusterit on valmistettu pelkistämällä lähtöaineet etanolissa.⁶⁹ Esimerkiksi $[(\text{Ph}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Br}_8](\text{SbF}_6)$ -klusteri⁷⁰ on valmistettu pelkistämällä Ph_3PAuBr ja $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ag}_2\text{Br}_2$ (Au:Ag suhteessa 1:2) absoluuttisessa etanolissa yön yli. Saanto oli n. 17 %. Teo *et al.*⁶⁹ ovat syntetisoineet myös mm. $[(\text{p-Tol}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}]^{2+}$ -klusterin⁷¹, $[(\text{Ph}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{11}\text{Ag}_{12}\text{Pt}_2\text{Cl}_7]$ -klusterin⁶⁹, $(\text{MePh}_2\text{P})_{10}\text{Au}_{12}\text{Ag}_{13}\text{Br}_9$ -klusterin⁷² (kuva 26) ja $[(\text{p-Tol}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Cl}_7](\text{SbF}_6)_2$ -klusterin.⁷³



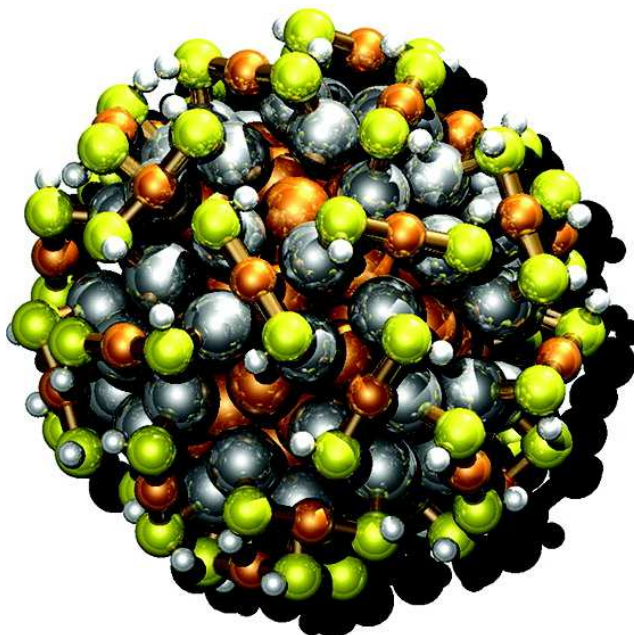
Kuva 26. $(\text{MePh}_2\text{P})_{10}\text{Au}_{12}\text{Ag}_{13}\text{Br}_9$ -klusterin kiderakenne (a) ja $\text{P}_{10}\text{Au}_{12}\text{Ag}_{13}\text{Br}_9$ -ytimen rakenne (b).⁷²

$\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ -seosklusterit ($n = 0-11$) ovat hopealla doupattuja $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ -klustereita, joita tehdään pelkistämällä HAuCl_4 :a ja AgNO_3 :a suhteissa 22:3, 19:6, 15:10, 10:15, 8:17 ja 5:20. MALDI-MS:llä on tutkittu, että hopea-atomien määrä $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n$ -klusterissa kasvaa, kun synteesissä käytetyn hopeasuolan määrä kasvaa suhteessa kultasuolaan. 5:20 Kulta-hopea-suhteella tehdyssä partikkelissa on 11 hopea-atomia.⁷⁴



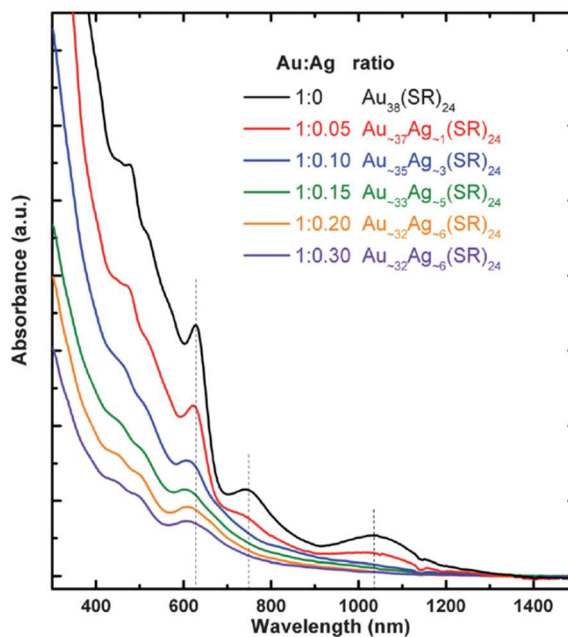
Kuva 27. Eri kulta-hopea-suhteella tehtyjen (AuAg)₁₄₄-klustereiden absorptiospektrit.⁷⁵

Kumara *et al.*⁷⁵ ovat syntetisoineet (Au-Ag)₁₄₄(SR)₆₀ -seosklustereita, jotka on karakterisoitu ESI-massaspektrometrialla atomin tarkkuudella. Synteesi on tehty kahdessa vaiheessa. Ensinnä muodostetaan polydispersiivisiä Au-Ag klustereita. Toisessa vaiheessa polydispersiivisiä klustereita on etsäty, kunnes on syntynyt puhtaita (Au-Ag)₁₄₄-klustereita. Etsästä on monitoroitu MALDI-MS:llä ja tuotetuista klustereista on mitattu UV/Vis-spektrit (kuva 27).⁷⁵ Teoreettisten laskelmien mukaan klusterin optimaalinen rakenne on Au₈₄Ag₆₀(SR)₆₀, jossa 60 hopea-atomia on klusterin pinnalla ja klusteria suojaa 30 RSAuSR-yksikköä (kuva 28).⁷⁶



Kuva 28. $(\text{Au-Ag})_{144}(\text{SR})_{60}$ -seosklusterin teoreettinen optimaalinen rakenne. Oranssit pallot ovat kulta-atomeja, harmaat hopea-atomeja ja keltaiset rikki-atomeja.⁷⁶

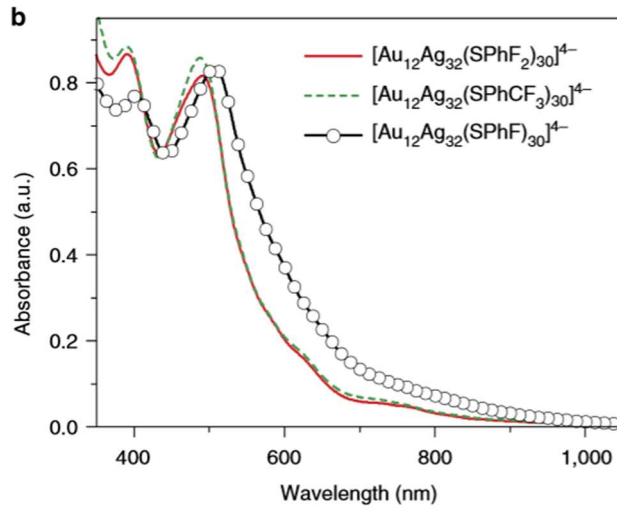
Myös $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{24}$ -seosklustereita, joissa on 38 metalliatomia, on syntetisoitu kahdessa vaiheessa.⁶⁸ Ensimmäisessä vaiheessa on valmistettu polydispersiivisiä AuAg-klustereita Negishi *et al:n*⁷⁴ ohjeen mukaan. Toisessa vaiheessa klustereille on tehty termokemiallinen käsittely ylimäärällä fenyylietaanitiolia. Klusterit on karakterisoitu MALDI-TOF-massaspektrometrillä ja niistä on mitattu UV/Vis-spektrit. Toisin kuin $(\text{AuAg})_{144}$ -klustereissa, $(\text{AuAg})_{38}$ -klusterien spektrien absorptiopiikien intensiteetti pieneni hopea-atomien lisääntyessä (kuva 29).⁶⁸



Kuva 29. Eri kulta-hopea-suhteella tehtyjen $(\text{AuAg})_{38}$ -klustereiden absorptiospektrit.⁶⁸

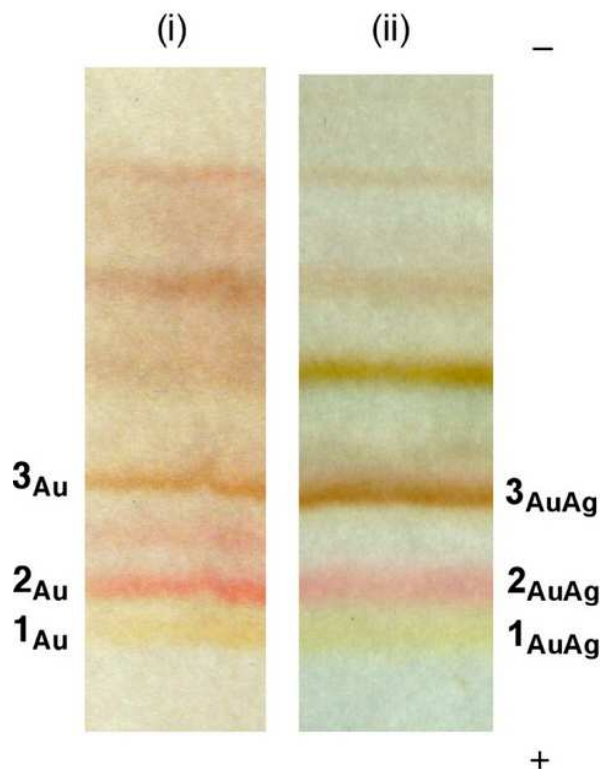
$\text{Au}_{(38-x)}\text{Ag}_{(x)}@BSA$ -klustereita (BSA = naudan seerumialbumiini) on saatu muodostumaan sekoittamalla liuosmuodossa tehtyjä $\text{Ag}@BSA$ -klustereita ja $\text{Au}@BSA$ -klustereita keskenään. Massaspektristä on päätelty, että muodostuneessa klusterissa on yhteensä 38 kulta- ja hopea-atomia. Koska lähtöaineena käytettyjen klustereiden suhteellinen osuus on 1:1, voisi seosklusterin koostumus olla $\text{Au}_{19}\text{Ag}_{19}@BSA$, mutta koska klusteri-klusteri vuorovaikutuksien mekanismista ei ole varmuutta, voi klusterin koostumus olla myös hyvin erilainen.¹¹

$[\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}(\text{SR})_{30}]^{4-}$ -klustereita on syntetisoitu samantapaisella menetelmällä kuin $[\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}]^{4-}$ -klustereita ja niillä on samanlainen rakenne, sillä erotuksella, että kultaatomit ovat klusterin ytimessä ontossa sisemmässä kuoressa (kuva 9). Klustereiden absorptiospektri kuitenkin muuttuu huomattavasti kullan vaikutuksesta (kuva 8 ja 30).³¹



Kuva 30. $[\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}(\text{SR})_{30}]^{4-}$ -klustereiden UV/Vis-absorptiospektrit.³¹

Kobayashi *et al.*⁷⁷ ovat syntetisoineet kiraalisia glutationi-suojattuja Au-Ag-nanoklustereita. Klusterit on syntetisoitu pelkistämällä kulta- ja hopeasuolaa (3:1) glutationin läsnä ollessa. Saadut klusterit on eristetty PAGE:lla ja niitä on verrattu kultaklustereihin (kuva 31). Klusterit 1_{AuAg} , 2_{AuAg} ja 3_{AuAg} (kuva 31) ovat PAGE:n perusteella kooltaan ja varaukseltaan samanlaisia kuin kultaklusterit $\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$, $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ ja $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$.⁷⁷



Kuva 31. Vertailu Au(SG)-klustereiden PAGE:n ja AuAg(SG)-klustereiden PAGE:n välillä. 1_{Au} on $\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$, 2_{Au} on $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ ja 3_{Au} on $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$.⁷⁷

4.4.2 Pt-Ag, Pd-Ag ja Cu-Ag-seosklusterit

Radiolyysimenetelmällä on syntetisoitu Cu-Ag, Pd-Ag ja Pt-Ag-seosklustereita. Radiolyysissä veden säteilyttäminen johtaa solvatoituneisiin elektroneihin, jotka pelkistävät liuoksessa olevat metallit.⁶⁷ Remita *et al.*⁷⁸ ovat syntetisoineet Ag-Pt-nanoklustereita säteilyttämällä Ag_2SO_4 :ta ja K_2PtCl_4 :a sisältävää vesiliuosta. Seosklustereiden koot vaihtelivat käytetyn suojaavan yhdisteen (polyvinyylialkoholi, polyakryylihapo tai polyakrylaatti) mukaan. Polyakrylaatti-päällystettyjen Ag-Pt-klustereiden halkaisija oli 1,5 nm.⁷⁸ Ag-Pd-klustereita on syntetisoitu radiolyysillä käyttämällä lähtöaineina AgSO_4 :a, PdSO_4 :a ja polyvinyylialkoholia. Klustereiden rakenteet ja koot riippuvat metallien ja polymeerin konsentraatiosta ja metallien pelkistymisen asteesta.⁷⁹

Hopea pelkistyy ensin, kun kupari- ja hopeasulfaattia sisältävää liuosta säteilytetään. Kaiken hopean pelkistyttyä kupari pelkistyy Ag_n -klusterin pinnalle. Tuloksena on Ag-Cu-seosklusteri, jossa kupari on klusterin pinnalla. Ilmalle altistuneena kuparipinnoite hapettuu niin, että jäljelle jää vain hopeaydin.⁸⁰ Cu-Ag-seosklustereita on tehty myös

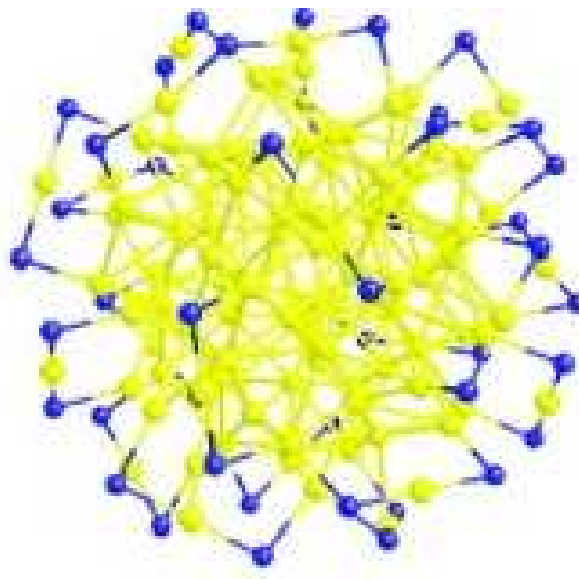
kaasufaasissa ja analysoitu TOF-MS:llä. Kaasufaasissa tehdyille Cu-Ag-klustereille yleistä on kupari-ydin ja hopea-kuori.⁸¹

5 HOPEAKLUSTEREIDEN STABIILISUUS

Suojaamattomat hopeaklusterit ovat lyhytikäisiä ja vesiliuoksissa ne aggregoituvat plasmonisiksi järjestelmiksi jo huoneenlämmössä.^{2, 82} Klustereiden stabiilisuutta parantavat suuri HOMO-LUMO väli, superatomin elektroniluku, ytimen stabiilisuus dissosiaatiota vastaan ja ”niitti”-yksikön (*staple motif*) tehokkuus.²

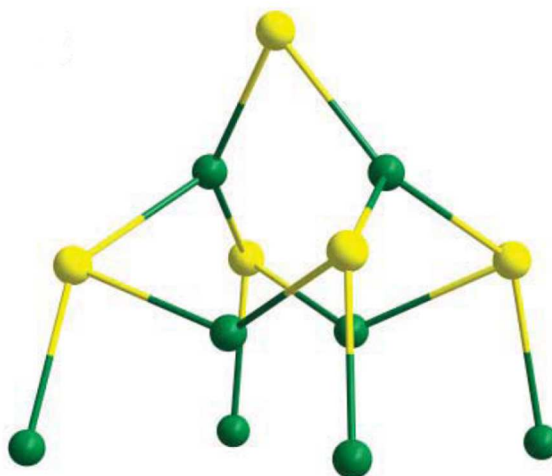
Hopea ja kulta ovat molemmat jalometalleja, joilla on vapaita elektroneja ja joiden hilavakiot ovat lähes identtiset, joten hopean oletetaan noudattavan samoja elektronikuoren täyttymissääntöjä kuin kullan.¹⁸ Hopeaklustereilla on kuitenkin omat, erilliset maagiset lukunsa, eikä niitä voi suoraan verrata samoilla ligandeilla tehtyihin kultaklustereihin. Esimerkiksi aurofiiliset vuorovaikutukset vaikuttavat kultaklustereiden stabiilisuuteen, kun taas vastaavat vuorovaikutukset hopeassa ovat verraten heikkoja.²

Koska röntgenkristallografialla määritettyjä hopeaklustereiden rakenteita on vain vähän, on teoreettisissa simulaatioissa usein oletettu niiden rakenteiden olevan samankaltaisia kultaklustereiden kanssa (Kuva 32).²⁷ Uusimmat tulokset^{26, 27} ovat kuitenkin viitanneet siihen, ettei tiolaatti-päällysteisillä hopeaklustereilla ole samanlaista ydin- ja pintarakennetta kuin tiolaatti-päällysteisillä kultaklustereilla.²⁶



Kuva 32. Niitti-yksikkö kuvattuna Au_{102} -klusterin pinnalla. Kulta-atomit on kuvattu keltaisella ja rikkiatomit sinisellä.⁸³

Jadzinsky *et al.*⁸⁴ ovat havainneet että ligandit muodostavat lineaarisia RS–Au–SR motiiveja kultaklusterin pinnalle ja ovat nimenneet ne niitti-yksiköiksi (kuva 32).⁸³ Hyvin luultavasti $\text{Ag}_{32}\text{R}_{19}$ -klusteria stabiloivat ainakin osittain kultaklustereiden niittirakennetta muistuttavat RS-Ag-SR niitti-yksiköt, vaikka klusteri ei parittoman ligandien määrän takia voi olla kokonaan niiden stabiloima.⁵⁰ Niitti-yksikön sijaan $[\text{M}_{12}\text{Ag}_{32}(\text{SR})_{30}]^{4-}$ -klusterin pintakerros koostuu kuudesta kolmiulotteisesta $\text{Ag}_2(\text{SR})_5$ -yksiköstä (kuva 33).³¹ Ag_{14} -, Ag_{16} - ja Ag_{32} -klustereiden kuoriosassa kaikki Ag-atomit ovat koordinoituina tetraedrisesti tiolaattien kolmeen S-atomiin ja fosfaattien yhteen P-atomiin.²⁷



Kuva 33. Piirros $\text{Ag}_2(\text{SR})_5$ -yksiköstä. Hopea-atomit ovat vihreällä ja rikkiatomit keltaisella.³¹

Klusterien stabiilisuuteen vaikuttaa erityisesti niiden elektroninen rakenne. $\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}^{4-}$ ja $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}(\text{SR})_{30}^{4-}$ -klusterit ovat erityisen stabiileja, koska ne toteuttavat superatomien elektronikuorien täytymissäännön $1S^2 1P^6 1D^{10}$ (18 elektronia). $\text{Ag}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_{12}(\text{PPh}_3)_8$ -klusterin ja $\text{Ag}_{16}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_{14}(\text{DPPE})_4$ -klusterin metalliytimen elektronisessa rakenteessa on S^2 -tyyppinen vapaiden elektronien konfiguraatio, joka puolestaan tekee niistä hyvin stabiileja.⁸⁵

6 PARTIKKELIEN KARAKTERISOINTIMENETELMÄT

6.1 Massaspektrometria

Massaspektrometria on ollut korvaamaton väline metalliklustereiden karakterisoinnissa.¹¹ Massaspektrometriassa tutkittava yhdiste ionisoidaan, jolloin se pilkkoutuu massafragmenteiksi. Massafragmentit erotetaan toisistaan niiden massa-varaussuhteen (m/z) mukaan.⁸⁶ Massaspektrometrilla voidaan yhtäaikaaisesti analysoida klusterin ytimen koko, karakterisoida klusteria ympäröivät ligandit ja selvittää klusterin molekyylikaava.⁸⁷

Hopeaklusterin koostumusta on kuitenkin hyvin vaikea tarkkaan määrittää massaspektrometrialla, koska hopealla on kaksi luonnossa runsaasti esiintyvää isotooppia ^{107}Ag ja ^{109}Ag . Myös hiilen ja rikin isotoopit monimutkaistavat tiolaatti-päällystettyjen hopeaklustereiden isotooppista jakaumaa.²⁶

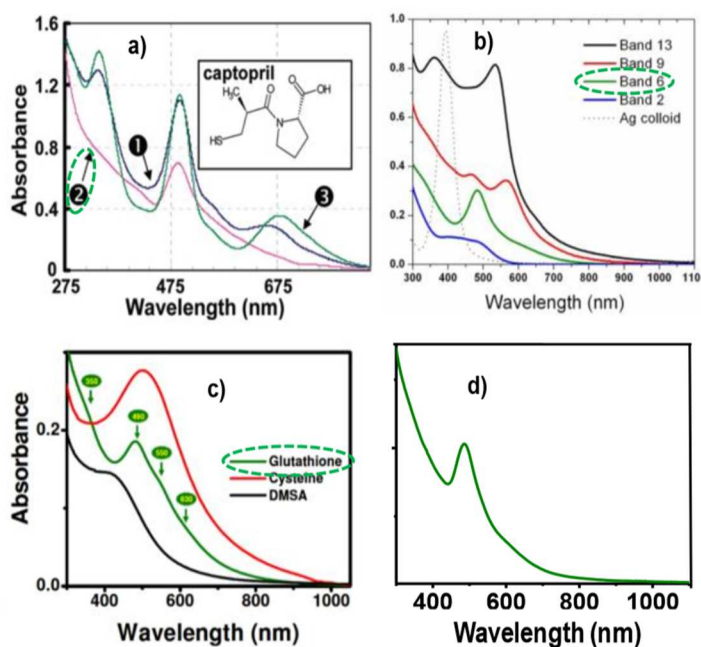
6.2 Transmissioelektronimikroskopia

Elektronimikroskopia on hyödyllinen nanopartikkelien tutkimiseen, koska elektronisäde voidaan tarvittaessa kohdentaa hyvin pienelle alueelle. Transmissioelektronimikroskopiassa (TEM) metallien ja orgaanisten yhdisteiden välillä on myös korkea kontrasti.⁶⁷ Plasmonisia nanopartikkeleita kuvataan usein transmissioelektronimikroskoopilla, mutta pienempien nanoklustereiden kuvaus TEM:llä ei ole yhtä helppoa. Klustereiden koko on usein liian pieni niiden havaitsemiseen

tavanomaisella TEM:llä ja kuvauksen aikana 1 nm kokoluokkaa olevat klusterit yhdistyvät elektronisäteen vaikutuksesta.²

6.3 UV/Vis-spektroskopia

Klusterien optiset ominaisuudet ovat herkkiä muutoksille klustereiden rakenteessa ja koostumuksessa. UV/Vis-spektrin muutoksia seuraamalla voidaan tutkia metallien pelkistymistä ja aggregoitumista klustereiden muodostuessa sekä klusterin stabiilisuutta ajan kuluessa. Klustereita voidaan myös verrata toisiinsa UV/VIS-spektrin avulla.⁶⁷



Kuva 34. Glutathionilla päällystettyjen klustereiden vertailu.⁵⁰ Glutathioni-klustereiden absorptiojuovat on merkattu vihreillä katkoviivaellipsillä kuvaan. a) Cathcart *et al.*⁴⁴ b) Kumar *et al.*¹⁸ c) Udayabhaskararao *et al.*²³ d) Udayabhaskararao *et al.*⁵⁰

Kuvasta 34 voidaan nähdä, kuinka monien glutathionipäällystettyjen klustereiden UV/Vis-absorptiospektri näyttää varsin samanlaiselta. Ag₄₄-klustereilla on puolestaan keskenään samanlainen absorptiospektri, josta klusterin tunnistaa riippumatta siitä, millä ligandilla ne on tehty. Rakenteeltaan Ag₄₄-klusterin kanssa yhtenäisen Au₁₂Ag₃₂-klusterin UV/Vis-spektri poikkeaa kuitenkin huomattavasti Ag₄₄:n spektristä. Kun hopeaklusterin ytimestä vaihtaa atomeja kullaksi, klusterin UV/Vis-spektri muuttuu selvästi. UV/Vis-spektrin avulla voidaan siis myös seurata seosklustereiden metallikoostumusten muutosta.

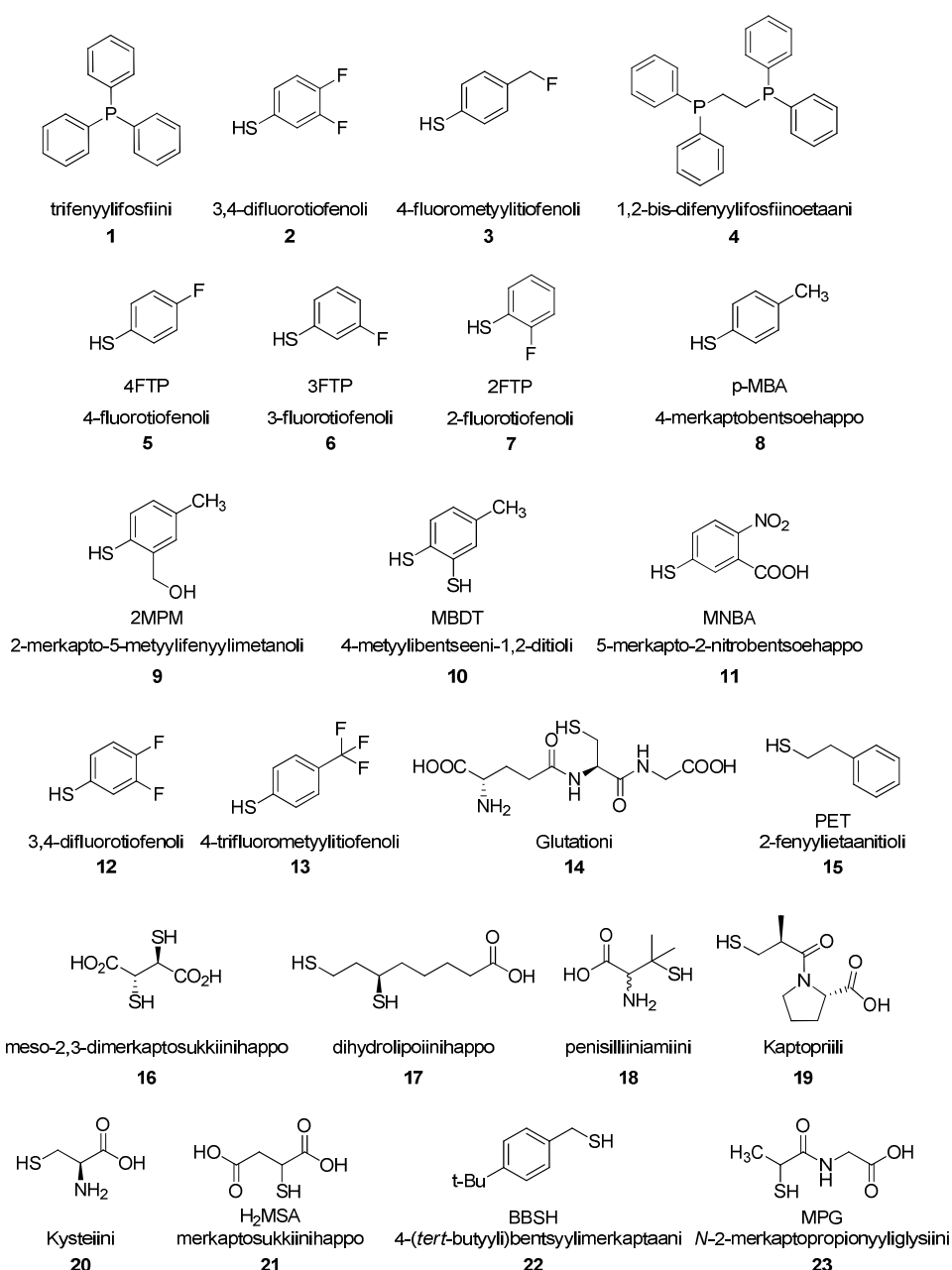
7 YHTEENVETO

Hopeananopartikkelien fysikaaliset ominaisuudet eivät ole samanlaiset kuin tasa-aineisella hopealla, vaan nanopartikkelien ominaisuudet riippuvat niiden koosta ja muodosta. Plasmonisten hopeananopartikkeleiden värit johtuvat elektronien kollektiivisesta oskillaatiosta johtavuusvyössä. Hopeananoklustereilla on erillisiä energiatasoja ja niillä havaitaan molekyyleille tyypillisiä optisia ominaisuuksia. Klusterien stabiilisuuteen vaikuttaa erityisesti niiden elektroninen rakenne.

Taulukko 1. Hopeaklustereiden (I-XXVIII) koostumukset, koot, synteeseissä käytetyt ligandit ja optimaalisimmat Ag-ligandi-suhteet ($r_{Ag/S}$).

klusteri	ligandi(t) (kuva 35)	koostumus	koko (nm)	$r_{Ag/S}$
I	1 & 2	$Ag_{14}(SC_6H_3F_2)_{12}(PPh_3)_8$	-	-
II	2 & 4	$Ag_{16}(SC_6H_3F_2)_{14}(DPPE)_4$	-	-
III	3 & 4	$[Ag_{32}(SC_6H_4CF_3)_{24}(DPPE)_5]^{2-}$	-	-
IV	5/6/7/8/9/10/11/12/13	$[Ag_{44}(SR)_{30}]^{4-}$	-	0,5
V	14	$Ag_{75}(SG)_{40}$	-	2,89
VI	14	$Ag_{31}(SG)_{19}$	-	-
VII	14	$Ag_{15}(SG)_{11}$	-	-
VIII	16	Ag_7DMSA_4	-	-
IX	14	Ag_5	-	0,02
X	14	Ag_8	-	0,90
XI	14	Ag_{13}	-	0,04
XII	17	Ag_4	-	-
XIII	17	Ag_5	-	-
XIV	17	Ag_8	-	-
XV	18	-	1,05–2,95	1
XVI	19/14/20	22–28 Ag	< 2	1,2-1,45
XVII	15	-	< 5	0,17
XVIII	5	-	< 5	0,49
XIX	14	-	< 5	0,90
XX	14	-	~1,4	-
XXI	21	$Ag_8(H_2MSA)_8$	-	-
XXII	21	$Ag_7(H_2MSA)_7$	-	-
XXIII	21	-	~1	-
XXIV	22	$Ag_{-280}(SBB)_{-120}$	1,2	-
XXV	21	$Ag_9(H_2MSA)_7$	-	1:5
XXVI	15	$Ag_{152}(SCH_2CH_2Ph)_{60}$	~2	0,19
XXVII	14/23	$Ag_{32}(SR)_{19}$	-	0,2
XXVIII	15	$Ag_{75}(PET)_{40}$	$0,9 \pm 0,2$	-

Kaikkein stabiileimmat ja monodispersiivisimmät hopeaklusterit on tehty liuoksessa (**I-XIV**, Taulukko 1) ja niitä stabiloivat tiolaatti-ligandit. Ag₁₄ (**I**), Ag₁₆ (**II**), Ag₃₂ (**III**) ja Ag₄₄ (**IV**) -klusterit on jopa saatu pysymään niin stabiileina, että ne on kiteytetty ja karakterisoitu yksikideröntgendiffraktiolla. Klustereille yhteistä on se, että niissä on joko käytetty fosfiini-ligandia yhdessä tiolaatti-ligandin kanssa tai fosfaattia sisältävää vastakationia klusterien stabiloimiseen. Ag₇₅ (**V**) Ag₃₁ (**VI**) ja Ag₁₅ (**VII**) -klustereiden ligandina on käytetty glutationia (**14**). Alle neljäntoista hopea-atomin klustereissa (**VIII-XIV**) on käytetty ligandeina DMSA:ta (**16**), glutationia (**14**) ja dihydrolipoiinihappoa (**17**) (kuva 35).



Kuva 35. Yhteenveto hopeaklusterien stabiloinnissa käytetyistä ligandeista.

Kiraalisia klustereita (**XV**, **XVI** ja **XIX**, taulukko 1) on tehty d/l-penisilliiniamiinilla (**18**), kaptopriililla (**19**), glutationilla (**14**) ja kysteinillä (**20**) (kuva 36). Glutationia ja merkaptosukkiinihappoa (**21**) on käytetty etsaamaan suurempia partikkeleita pienemmiksi klustereiksi (**XX-XXIII**). 4-(*tert*-butyyli)bentsyylimerkaptania (**22**) on puolestaan käytetty partikkelien kypsytyksessä pienemmistä suuremmiksi (**XXIV**).

Kiinteässä olomuodossa tehdyissä klustereissa (**XXV-XXVIII**) on käytetty ligandeina merkaptosukkiinihappoa (**21**), fenyyliaanioliä (**15**), glutationia (**14**) ja *N*-2-merkaptopropionyyliiglysiiniä (**23**). Klusterien koostumukset vaihtelevat Ag₉:stä (**XXV**) Ag₁₅₂:n (**XXVI**).

Templatoiduilla synteeseillä on saatu aikaan pieniä, muutaman Ag-atomin omaavia, fluoresoivia hopeaklustereita. Templaatteina on käytetty polymeerejä, DNA:ta, dendimeerejä, mikroemulssiota ja mikrogeeliä.

Au-Ag-seosklustereita on tehty pelkistämällä kulta- ja hopeasuoloja liuotimessa, sekoittamalla kulta- ja hopeaklustereita keskenään tai kaksivaiheisella synteeseillä. Kaksivaiheisissa synteeseissä ensin on tehty polydispersiivisiä Au-Ag-klustereita, joista on saatu monodispersiivisempiä termokemiallisella käsittelyllä tai etsauksella. Cu-Ag, Pd-Ag ja Pt-Ag-seosklustereita on syntetisoitu radiolyysillä. Cu-Ag-seosklustereita on tehty myös kaasufaasissa.

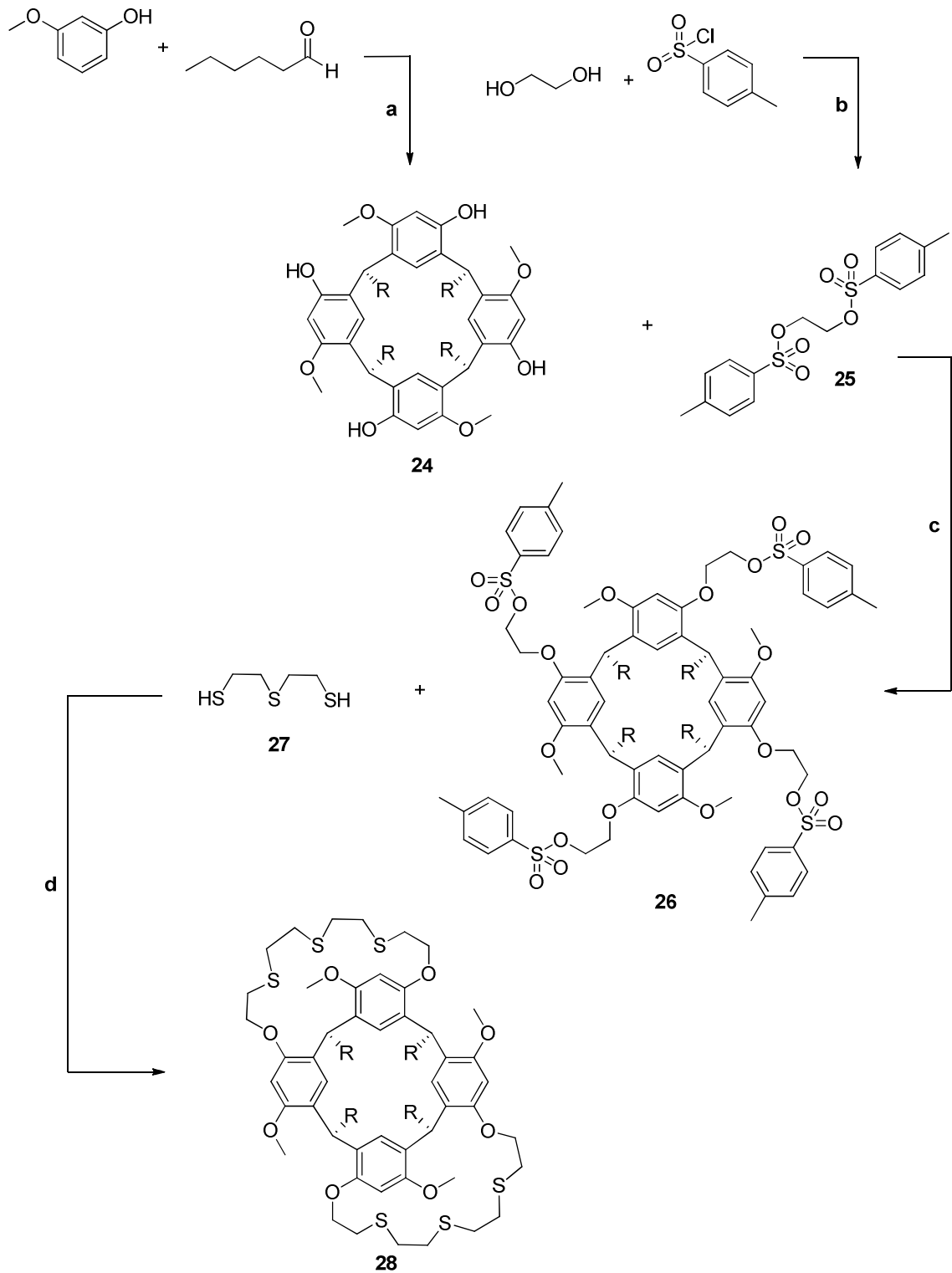
KOKEELLINEN OSA

8 TYÖN TARKOITUS

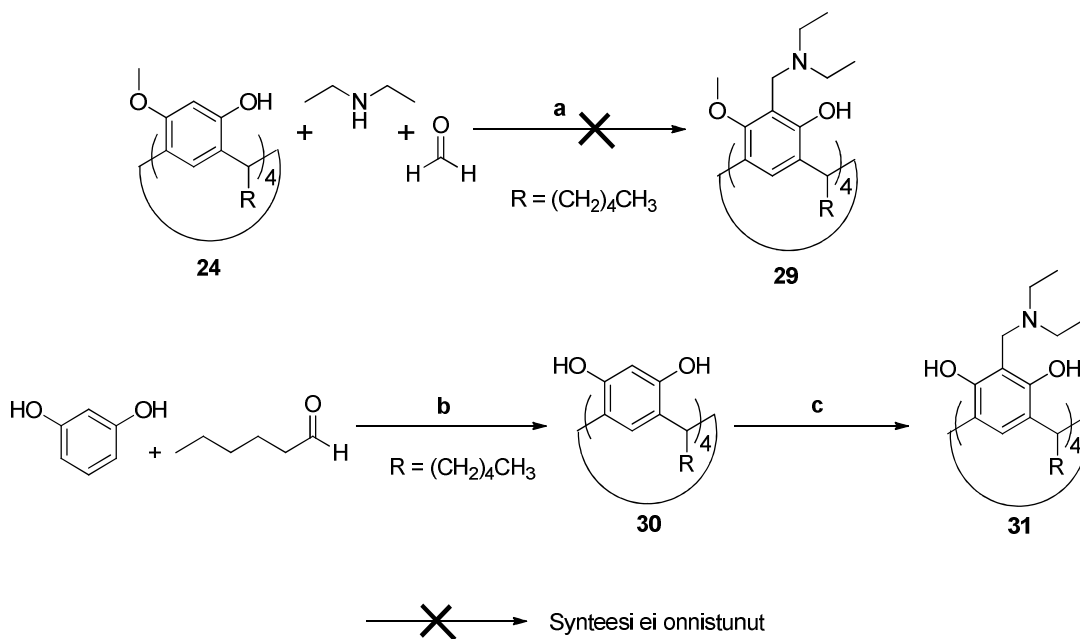
Erikoistyö suoritettiin professori Maija Nissisen tutkimusryhmässä Jyväskylän yliopiston Nanoscience Centerissä kesällä 2013. Työtä ohjasi FT Kaisa Helttunen. Työn tarkoituksena oli tutkia resorsinareenipohjaisten ligandien (kuva 36) käyttöä hopeananopartikkelien valmistamisessa ja stabiloinnissa. Tavoitteena oli myös tutkia monodispersiivisten hopeananopartikkelien valmistusta, puhdistusta ja stabiiliutta.

Resorsinareenit ovat makrosyklejä, jotka tehdään happokatalysoidulla kondensaatioreaktiolla resorsinolista ja aldehydistä.⁸⁸ Resorsinareeneja voidaan edelleen muokata. Esimerkiksi yläkehän hydroksyyliiryhmät voidaan silloittaa resorsinareeni-kruunueetterijohdannaisiksi.⁸⁹ Tetrametoksiresorsinareeni-bis-tiakruunun on todettu sitovan hopeaa tehokkaasti.⁹⁰ Tässä työssä valmistettiin tiakruunujohdanaisten ohella vertailun vuoksi aminometyloituja resorsinareeneja (kuva 37).

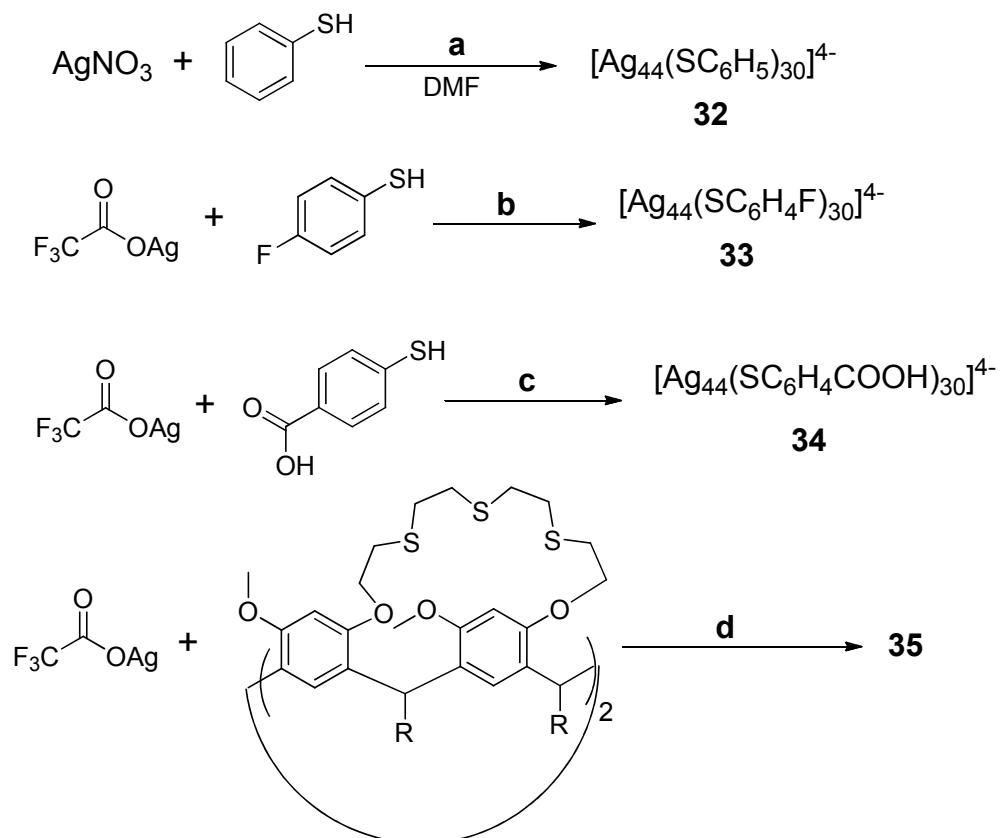
Erikoistyössä keskityttiin valmistamaan jo tunnetuja Ag₄₄-nanopartikkeleita, joiden koko on noin 1,5 nm. Partikkeleissa on 44 hopea atomia ja 30 tiolimolekyylä stabiloivana ligandina.^{28,29,31} Ag₄₄-nanopartikkelien synteeseissä (kuva 38) ligandina käytettiin 4-fluorotiofenolia, tiofenolia ja 4-merkaptobentsoehappoa. Ensin kokeiltiin olisiko tiofenoli tarpeeksi stabiloiva ligandi Ag₄₄-partikkelien valmistukseen 4-fluorotiofenolin sijaan. 4-Merkaptobentsoehappoa käytettiin vesiliukoisten hopeananopartikkelien tekemiseen.



Kuva 36. Resorsinareenipohjaisen ligandin **28** synteesireitti. a) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 b) Et_3N , DCM c) Cs_2CO_3 , MeCN d) $t\text{-BuOK}$, MeCN .



Kuva 37. Aminometyloitujen ligandien synteesi. a) Etikkahappo, EtOH, CHCl_3 b) HCl, EtOH c) Dietyyliamiini, formaldehydi, etikkahappo, EtOH.

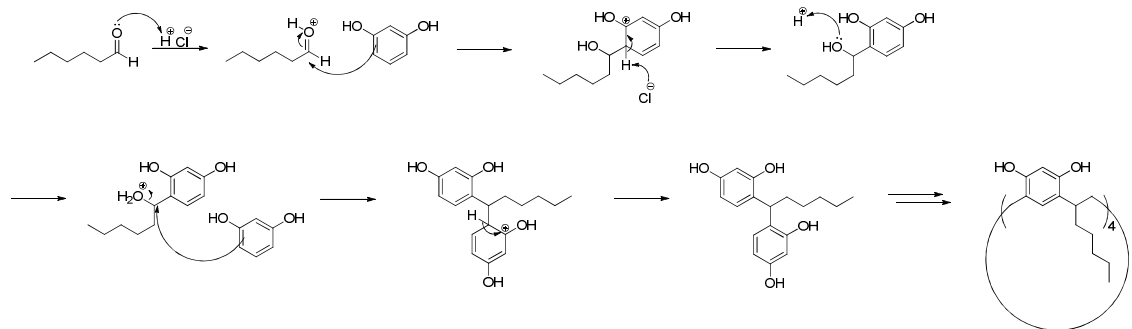


Kuva 38. Hopeananopartikkelien synteesit. a) NaBH_4 , DMF b) NaBH_4 , DMF tai THF c) NaBH_4 , H_2O d) NaBH_4 , DMF tai THF.

9 REAKTIOMEKANISMIT

9.1 Resorsinareenien valmistus happokatalysoidulla kondensaatioreaktiolla

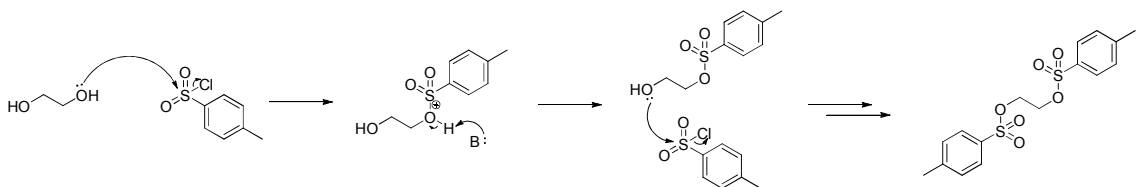
C_4 -symmetrinen tetra-alkyloitu resorsin[4]areeni (**24**) voidaan valmistaa 3-metoksifenolista ja aldehydistä Lewis-happokatalysoidulla kondensaatioreaktiolla.⁹¹ Substituoimattoman resorsinolin kondensaatiossa resorsinareeniksi käytetään happona konsentroitua HCl-liuosta ja liuottimena yleensä etanolia.⁸⁸ Happo protonoi aldehydin karboksoniumioniksi, joka reagoi aromaattisen renkaan kanssa (kuva 39).⁹²



Kuva 39. Resorsinareenien valmistus happokatalysoidulla kondensaatioreaktiolla.

9.2 Etyleeniglykolin tosylointi

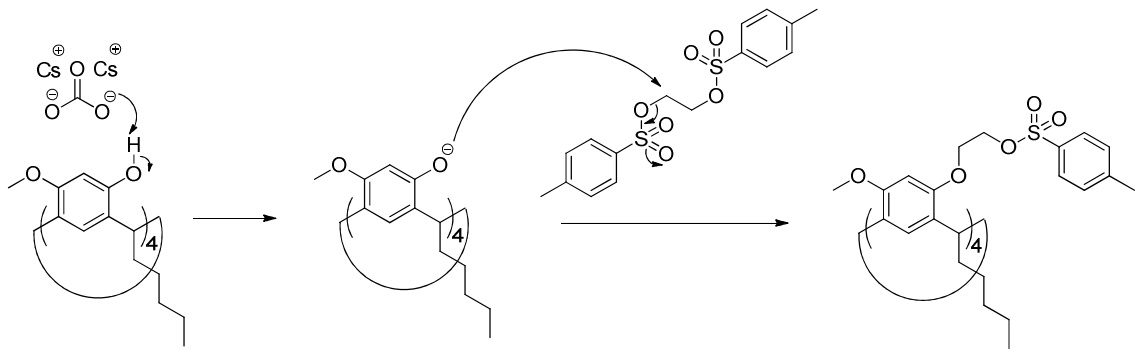
Tosyloinnilla etyleeniglykolin hydroksyyliyhdistä saadaan paremmat lähtevät ryhmät. Hydroksyyliyhdistä reagoi nukleofiilisella additiolla tosyylidikloridiin ja emäs poistaa hydroksyyliyhdistän ylimääräisen protonin (kuva 40).^{93a}



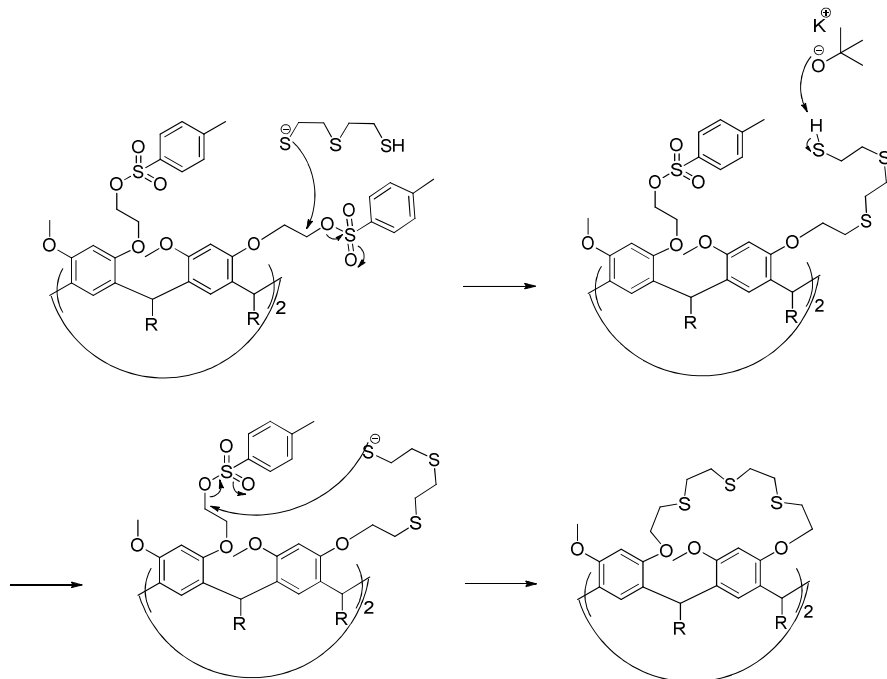
Kuva 40. Etyleeniglykolin tosylointi nukleofiilisellä additiolla

9.3 S_N2-reaktiot

Cesium on elektropositiivisin helposti saatavilla olevista metalleista. Cesiumkarbonaatissa isokokoinen cesium-kationi muodostaa täysin ionisen yhdisteen, jolloin karbonaatti-ioni pystyy toimimaan emäksenä tehokkaasti.^{93b} Resorsinareenin hydroksyyli-ryhmä deprotonoituu emäksen vaikutuksesta ja protoninsa menettänyt negatiivisesti varautunut happi reagoi S_N2-reaktiolla tosyloidun etyleeniglykolin hiileen (kuva 41). Myös resorsinareenin silloitusreaktio tapahtuu S_N2-reaktiolla (kuva 42).⁹⁰



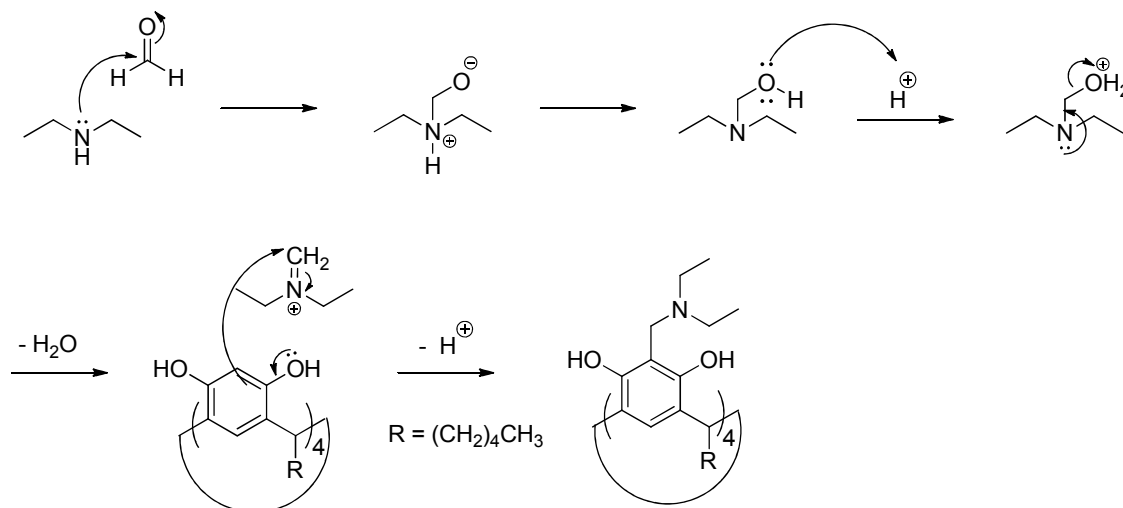
Kuva 41. Tosyloidun etyleeniglykolin liittäminen tetrametoksiresorsinareeniin.



Kuva 42. Resorsinareenin silloitusreaktio.

9.4 Mannich-kondensaatio

Aminometyloidut resorsinareenit syntyvät sekundaaristen amiinien, formaldehydin ja resorsinareenin välisessä Mannich-kondensaatioissa.⁹⁴ Amiinista ja formaldehydistä muodostuu ensin iminiumsuola, joka reagoi resorsinareenin aromaattisen renkaan kanssa (kuva 43).^{93c}



Kuva 43. Mannich-kondensaatio.

10 KÄYTETYT LAITTEET JA MENETELMÄT

Synteesituotteiden puhdistuksissa käytettiin CombiFlash Companion flash-kromatografia. Tuotteista mitattiin ¹H NMR ja ¹³C NMR -spektrit Bruker Avance 300 -spektrometrillä. Tuotteista mitattiin massaspektrit Micromass LCT ESI/TOF-massaspektrometrillä. Sulamispisteet mitattiin Stuart melting point SMP30-sulamispistemittarilla. Asetonitriili ja dikloorimetaani tislattiin CaCl₂:n päältä ja liuottimia säilytettiin 3 Å molekyyliseulojen päällä tyypiatmosfäärissä.

Hopeananopartikkeleista mitattiin UV-vis-spektrit PerkinElmer Lambda 850 UV-vis-spektrometrillä. Mittauksissa käytettiin 1 cm kvartsikyvettä. Massaspektrit Ag₄₄-partikkeleista mitattiin ESI-MS QSTAR Elite -massaspektrometrillä. Massaspekttrin mittausta varten liuokset laimennettiin asetonitriiliin 1:8 suhteessa. TEM-kuvat otettiin Jeol JEM-1400 elektronimikroskoopilla. Ohjelmistona oli ITEM ja jännite oli 80 kV. TEM näytteet laimennettiin veteen 1:30 suhteessa. Sentrifugoinnissa käytettiin HERMLE

Z 206 A sentrifuugia. Nopeus sentrifugoinnissa oli 6000 rpm ja kiihdytys sekä hidastus olivat 9.

11 KÄYTETYT REAGENSIT

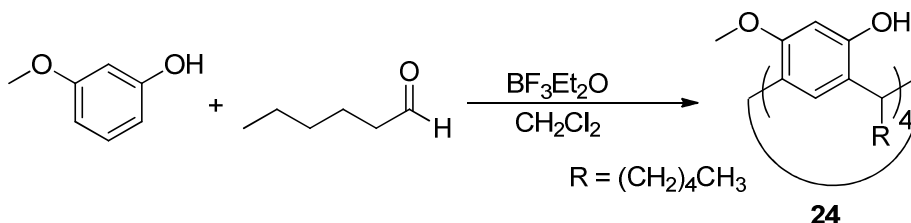
Työssä käytettyjen reagenssien valmistajat ja puhtausasteet on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Työssä käytetyt reagenssit ja liuottimet

Reagenssi	Valmistaja	Puhtaus/pitoisuus (%)
Asetonitrili	VWR	99,8
Bis(2-merkptoetyyli)sulfidi	Fluka	>90
Booritrifluorididietyylieteraatti	Aldrich	synteesilaatu
Cesiumkarbonaatti	Aldrich	99
Cs ₂ CO ₃	Aldrich	99
Dietyyliamiini	Riedel-de Haën	99
Dikloorimetaani	Aldrich	99
Dimetyyliformamidi	Lab-Scan	99,8
Etikkahappo	VWR	100
Etyleeniglykoli	Riedel-de Haën	>99,9
Etyyliasettaatti	Aldrich	99,5
4-Fluorotiofenoli	Aldrich	98
Formaldehydi	Merck	37
HCl (aq)	Sigma-Aldrich	37
Heksaani	Sigma-Aldrich	>97
Heksanaali	Merck	98
Hopeanitraatti	VWR	99,8
Hopeatrifluoroasettaatti	Aldrich	>99,99
Kalium- <i>tert</i> -butoksidi	Fluka	97
Kloroformi	VWR	99,0–99,4
Magnesiumsulfaatti	Sigma-Aldrich	99–101
3-Metoksifenoli	Aldrich	96
4-Merkaptobentsoehappo	Aldrich	99
Montmorillonite K 10 (HyfloSuper®)	Fluka	-
NaCl	VWR	99,9
Natriumborohydridi	Aldrich	99
Resorsinoli	VWR	99,0–100,5
Silikageeli (0,040-0,063)	Merck	-
Tetrafenyylifosfoniumbromidi	Aldrich	97
Tetrahydrofuraani	Sigma-Aldrich	99,9
Tiofenoli	Aldrich	97
<i>p</i> -Tolueenisulfonylikloridi	Aldrich	98
Trietyyliamiini	Merck	99

12 SYNTEESIOHJEET

12.1 C5-Tetrametoksisorsinareeni^{91,95,96} (24)



Reaktio suoritettiin typpiatmosfäärissä. 3-metoksifenoli (9 ml; 0,08 mol) ja heksanaali (10,1 ml; 0,08 mol) liuotettiin 40 ml:aan dikloorimetaania sekoittaen. 18 ml BF₃·Et₂O lisättiin tipoittain 20 minuutin aikana, jolloin seos kuumeni ja muuttui tummanpunaiseksi. Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä kolme tuntia, jonka jälkeen seokseen lisättiin 100 ml vettä. Orgaaninen kerros erotettiin ja se pestiin 100 millilitralla vettä sekä 100 millilitralla kylläistä NaCl-liuosta. Orgaaninen kerros kuivattiin MgSO₄:llä ja liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimella. Jäljelle jäänyt viinipunainen öljy liuotettiin 100 millilitraan kuumaa etanolia. Seoksen jäähtyessä muodostui vaaleanpunaisia kiteitä. Raakatuote jätettiin kiteytymään yön yli jääkaappiin ja kiteet suodatettiin imulla. Tuote uudelleenkiteytettiin etanolin, metanolin ja kloroformin seoksesta. Saanto oli 7,05 g (43 %) valkoisia kiteitä.

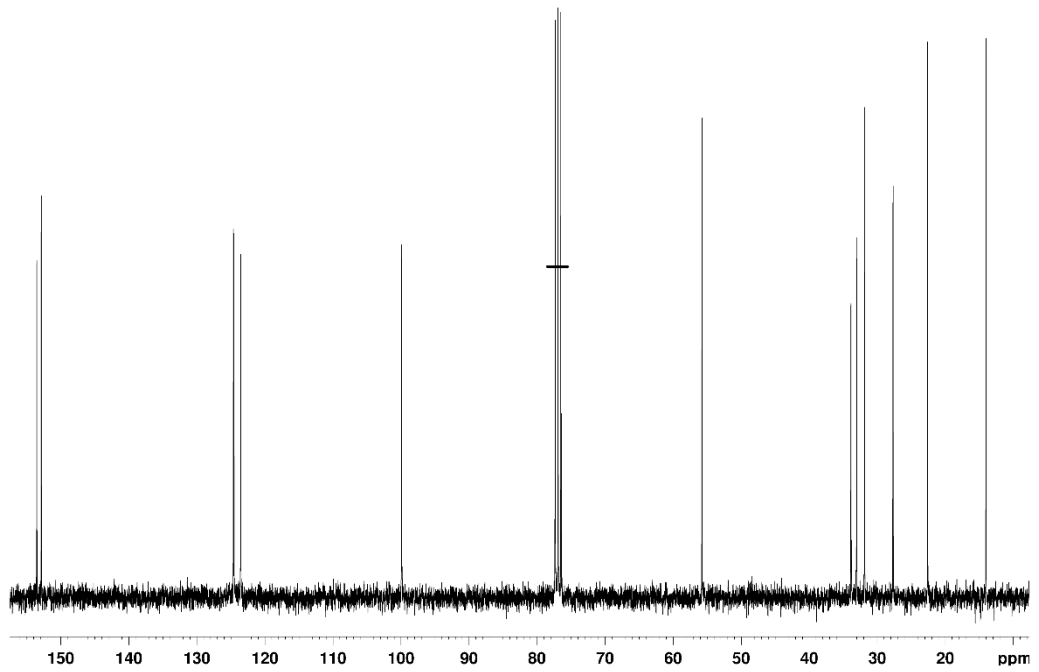
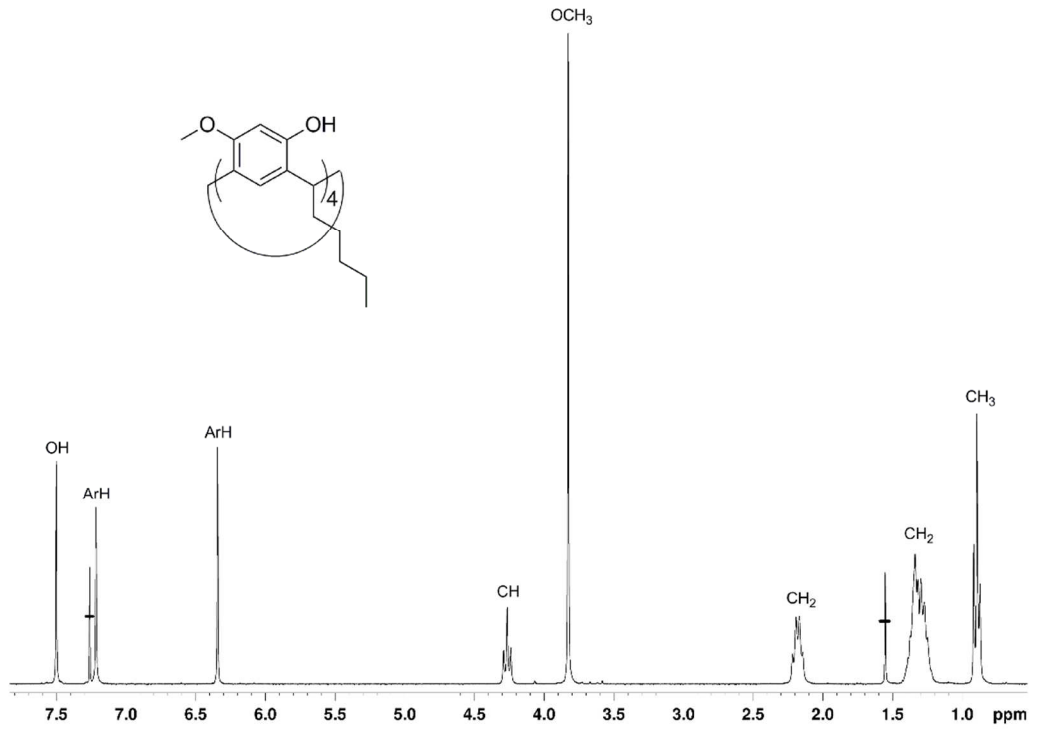
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 30 °C) δ 7,50 (s, 4H), 7,22 (s, 4 H), 6,34 (s, 4 H), 4,27 (t, J = 7,8 Hz, 4H), 3,83 (s, 12H), 2,22–2,15 (q, J = 7,9 Hz, 8H), 1,39–1,25 (m, 24H), 0,90 (t, J = 6,9 Hz, 12H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, 30 °C) δ 153,5; 152,9; 124,7; 124,6; 123,6; 99,9; 55,8; 33,9; 33,0; 31,9; 27,7; 22,6; 14,0.

M(C₅₂H₇₂O₈) = 825,13 g/mol

Sp. 233,5–235,2 °C

MS(ESI/TOF) m/z 863,74 [M+K]⁺



12.2 Tosyloitu etyleeniglykoli⁹⁰ (25)



Reaktio suoritettiin typpiatmosfäärissä. Trietyyliamiini (11,2 ml; 0,08 mol) ja *p*-tolueenisulfonyylikloridi (15,2 g; 0,08 mol) liuotettiin dikloorimetaaniin (120 ml) jäähauteessa. Etyleeniglykoli (2,4 ml; 0,04 mol) lisättiin liuokseen tiipoittain 10 minuutin aikana. Reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneenlämpötilaan. Seos muuttui valkoiseksi suspensioksi, jota sekoitettiin 22 tuntia. Reaktioseos pestiin kahdesti 100 ml:lla vettä, jonka jälkeen orgaaninen kerros otettiin talteen ja kuivattiin MgSO₄:lla. Liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimella ja jäljelle jäänyt sakka uudelleenkiteytettiin etyyliasetaatista. Saanto oli 11 g (76 %) valkoisia kiteitä.

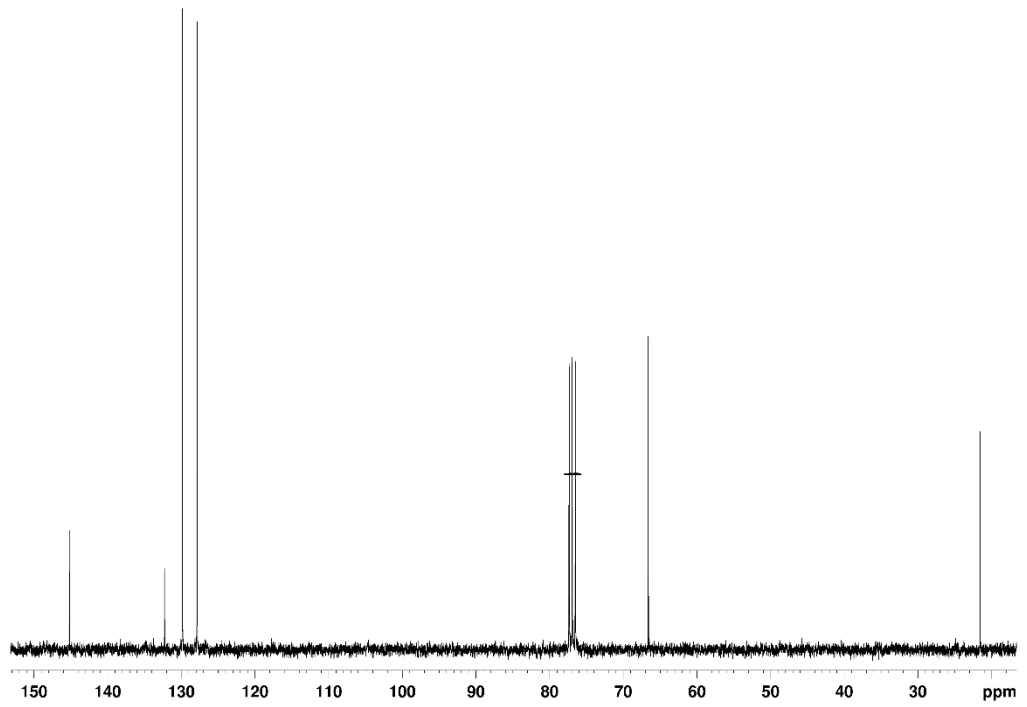
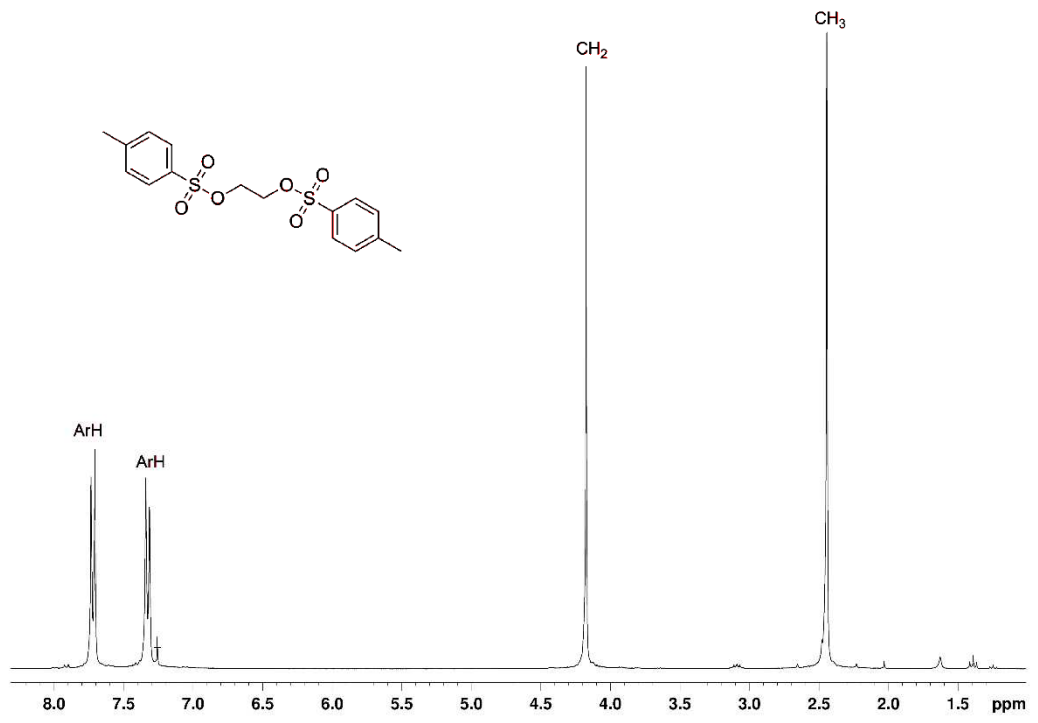
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7,73 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 7,35 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 4,18 (s, 4H), 2,44 (s, 6 H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 145,2; 132,3; 129,9; 127,9; 66,6; 21,6.

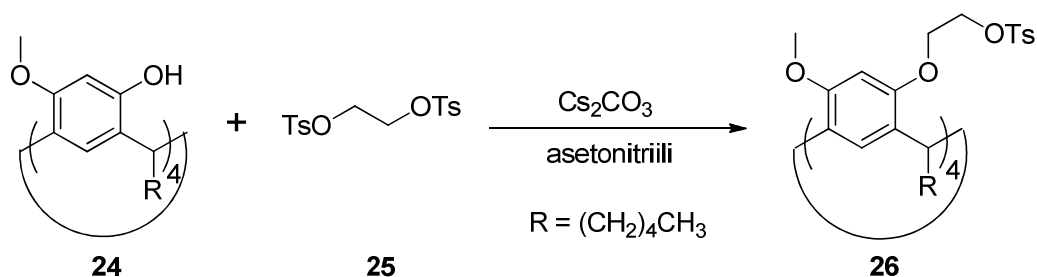
M(C₁₆H₁₈O₆S₂) = 370,44 g/mol

Sp. 123,0–125,5 °C

MS(ESI/TOF) m/z 393,07 [M+Na]⁺



12.3 C5-Tetrametoksisoresorsinareeni tosyloiduilla etyleeniglykoliryhmillä⁹⁵ (26)



Yleinen menetelmä

Lasitavarat ja Cs_2CO_3 kuivattiin uunissa 120 °C:ssa ennen työn aloittamista ja synteesi suoritettiin tyypiatmosfäärissä. Tetrametoksisoresorsinareenin (**24**), cesiumkarbonaatin ja asetonitriilin suspensiota refluksoitettiin 30 min 100 °C:ssa öljyhauteessa. Asetonitriiliin (50 ml) liuotettu tosyloitu etyleeniglykoli (**25**) lisättiin seokseen tipoittain tunnin aikana. Valkoista seosta refluksoitettiin 22 tuntia. Seos suodatettiin kuumana HyfloSuperin® läpi ja kolvi huuhdeltiin kuumalla asetonitriilillä. Liuotin haihdutettiin ja jäljelle jäänyt kellertävä öljymäinen raakatuote liuotettiin dikloorimetaaniin ja pestiin 100 ml:lla vettä sekä 100 ml:lla kylläistä natriumkloridiliuosta. Orgaaninen kerros kuivattiin MgSO_4 :llä. Raakatuote puhdistettiin flash-kromatografilla kolme kertaa. Eluenttina käytettiin etyyliasetaatia ja heksaanin seosta nostoen etyyliasetaatia pitoisuutta 25 %:sta 100 %:iin. Tuote uudelleenkiteytettiin diklorometaanin ja metanolin seoksesta valkoisiksi kiteiksi. Reaktio-olosuhteet ja saannot on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Reaktio-olosuhteet yhdisteen **26** synteesissä

Yhdiste	24 (g/mmol)	25 (g/mmol)	CsCO_3 (g/mmol)	MeCN (ml)	Saanto (mg/%)
26a	2,0/2,4	3,6/9,9	6,3/19,3	150	397/10
26b	2,0/2,4	3,6/9,7	6,0/18,5	160	410/11

Poikkeamat työhjeesta

Yhdiste 26b: Tosyloitu etyleeniglykoli lisättiin 45 minuutin aikana reaktioseokseen ja suspensiota refluksoitettiin 23 tuntia. Kolvi huuhdeltiin kloroformilla. Raakatuote puhdistettiin vain kaksi kertaa flash-kromatografilla. Ensin käytettiin gradientti-ajoa,

jossa etyyliasettiin pitoisuutta nostettiin 25 %:sta 40 %:in tasaiseen jaksoon ja lopulta 100 %:iin. Toisessa puhdistuksessa pitoisuutta nostettiin 25 %:sta 30 %:in ja 40 %:in tasaisiin jaksoihin ja lopulta 100 %:iin.

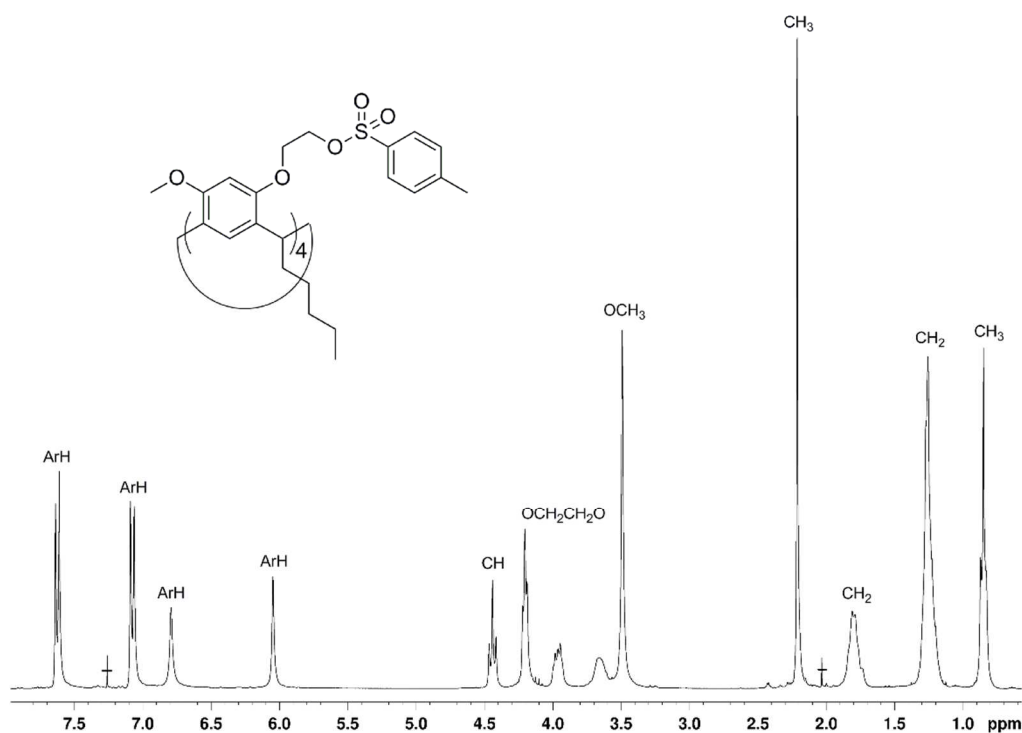
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 30 °C) δ 7,63 (d, $J = 8,1$ Hz, 8H), 7,08 (d, $J = 8,1$ Hz, 8H), 6,79 (s, 4H), 4,47–4,42 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 4,22–4,19 (m, 8 H), 3,98–3,95 (m, 4H), 3,66 (br. s., 4H), 3,49 (s, 12H), 2,21 (s, 12H), 1,81–1,74 (m, 8H), 1,27–1,20 (m, 24), 0,87–0,83 (m, 12H).

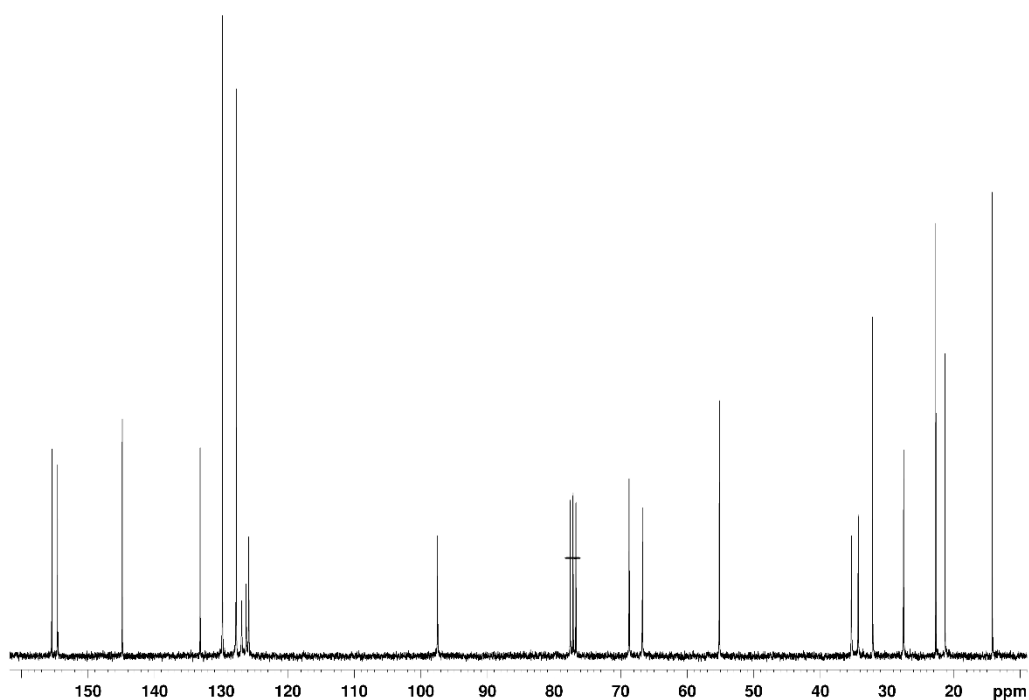
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 30 °C) δ 155,4; 154,6; 144,9; 133,2; 129,8; 127,8; 126,9; 126,3; 125,9; 97,5; 68,7; 66,7; 55,2; 35,4; 34,3; 32,2; 27,5; 22,7; 21,3; 14,2.

$M(\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_{20}\text{S}_4) = 1618,08$ g/mol

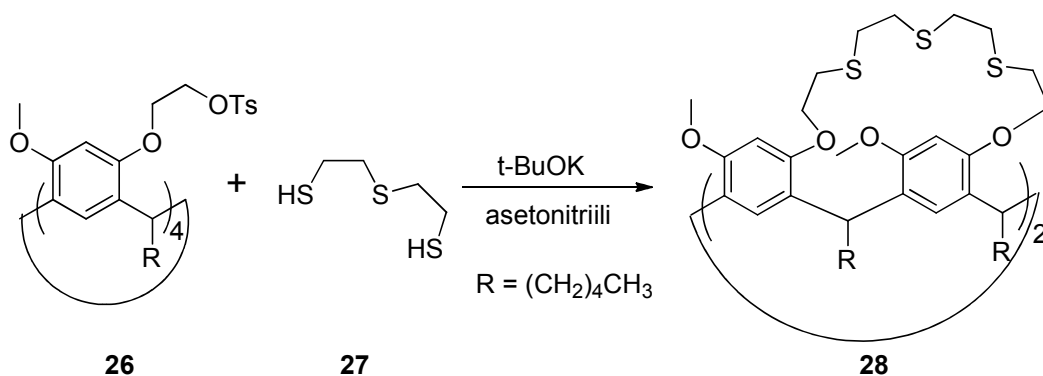
Sp. 94,1–95,3 °C

MS(ESI/TOF) m/z 1639,78 $[\text{M}+\text{Na}]^+$





12.4 C5-Tetrametoksisorsinareeni-bis-tiakruunu^{90,97} (28)



Yleinen menetelmä

Synteesi suoritettiin typpi-atmosfäärissä. Kalium-*tert*-butoksidia refluksoitiin 30 ml:ssa kuivaa asetonitriiliä 45 minuuttia. Tetrametoksisorsinareeni (**26**) liuotettiin 10 millilitraan kuivaa asetonitriiliä. Resorsinareeniliuos ja sulfidi (**27**) liuotettuna 30 ml:aan asetonitriiliä lisättiin yhtä aikaa tipoittain 40 minuutin aikana reaktioseokseen. Reaktioseosta refluksoitiin vuorokausi. Seos suodatettiin kuumana ja kolvi huuhdeltiin kuumalla asetonitriilillä. Liuotin haihdutettiin ja ruskeaan jäännökseen lisättiin vettä,

jolloin se irtosi kolvin reunoilta öljymäisiksi paakuiksi. Seokseen lisättiin 100 ml dikloorimetaania ja kerrokset erotettiin. Orgaanista liuosta pestiin 1 M HCl-liuoksella ja kylläisellä NaCl-liuoksella. Liuos kuivattiin MgSO₄:n päältä ja puhdistettiin flash-kromatografialla. Eluenttina käytettiin etyyliasetaatin ja heksaanin seosta nostaen etyyliasetaatin pitoisuutta 50 %:sta 100 %:iin. Uudelleenkiteytettiin dikloorimetaanin ja metanolin seoksesta. Saatiin valkoisia kiteitä, joita pestiin heksaanilla ja metanolilla. Reaktio-olosuhteet ja saannot ovat esillä taulukossa 4.

Taulukko 4. Reaktio-olosuhteet yhdisteen **28** synteesissä

Tuote	26 (mg/mmol)	27 (μ l/mmol)	t-BuOK (mg/mmol)	MeCN (ml)	Saanto (mg/%)
28a	199/0,12	32/0,25	123/1,09	70	43/28
28b	171/0,11	27/0,21	163/1,45	70	-
28c	199/0,12	32/0,25	123/1,09	75	47/31

Poikkeamat työhjeesta

Yhdiste 28b: Kalium-*tert*-butoksidia refluksoitiin asetonitrilissä 30 minuuttia. **26**:n liuos ja **27**:n liuos lisättiin tipoitain 25 minuutin aikana. Tuotetta meni hukkaan Flash-kromatografian vuodon takia. Tuotetta yritettiin puhdistaa toisen kerran Flash-kromatografialla. Eluenttina käytettiin etyyliasetaatin ja heksaanin seosta nostaen etyyliasetaatin pitoisuutta 30 %:sta 100 %:iin. Ei tuotetta.

Yhdiste 28c: Tetrametoksisiresorsinareeni (**26**) liuotettiin 15 ml:an kuivaa asetonitriliä. **26**:n liuos ja **27**:n liuos lisättiin tipoitain 45 minuutin aikana. Veden ja sakan seokseen lisättiin 50 ml dikloorimetaania. Orgaaninen kerros erotettiin ja sitä pestiin toisen kerran vedellä.

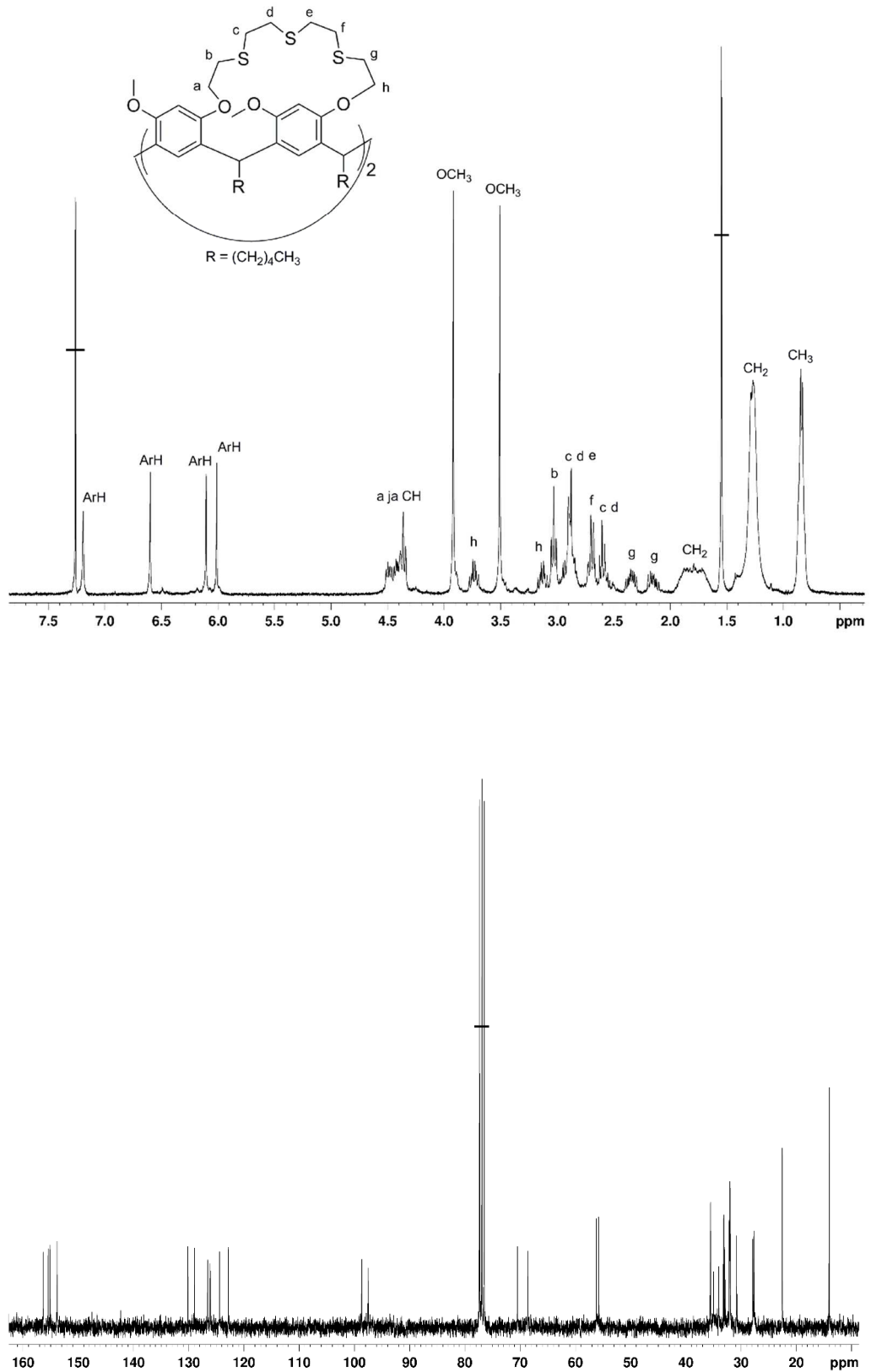
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 30 °C) δ 7,19 (s, 2H), 6,60 (s, 2H), 6,11 (s, 2H), 6,01 (s, 2H), 4,50–4,26 (m, 8H), 3,92 (s, 6H), 3,75 (m, 2H), 3,51 (s, 6H), 3,13–3,11 (m, 2H), 3,03 (m, 4H), 2,88 (m, 8H), 2,70–2,68 (m, 4H), 2,60–2,58 (m, 4H), 2,34–2,31 (m, 2H), 2,16 (m, 2H), 1,84–1,74 (m, 8H), 1,26 (m, 24H), 0,84 (m, 12H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, 30 °C) δ 156,4; 155,5; 155,1; 153,8; 130,1; 128,9; 126,6; 126,1; 124,4; 122,8; 98,7; 97,5; 70,5; 68,6; 56,2; 55,8; 35,6; 35,0; 34,0; 33,2; 33,1; 32,9; 32,2; 32,1; 32,0; 32,0; 30,8; 27,9; 27,7; 22,6; 22,5; 14,1.

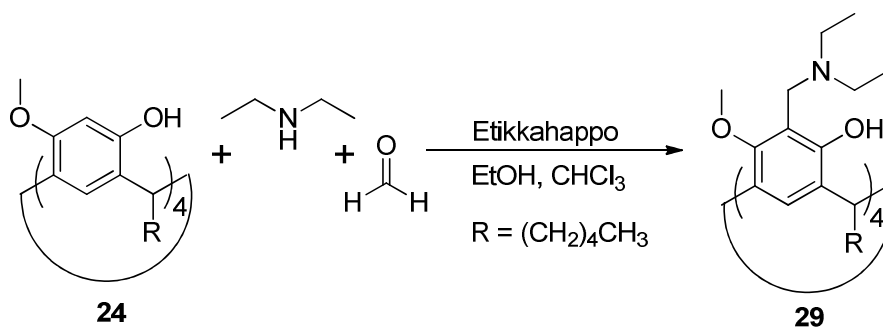
M(C₆₈H₁₀₀O₈S₆) = 1237,91 g/mol

Sp: Tuotetta tuli liian pieni määrä sulamispistemittaukseen

MS(ESI/TOF) m/z 1259,80 $[M+Na]^+$

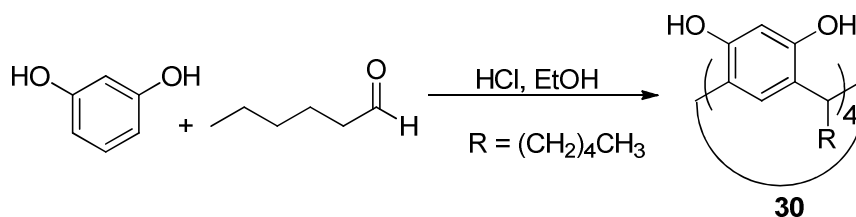


12.5 Tetrametoksisorsinareenin aminometylointi (29)



Synteesi tehtiin resorsinareenin Mannich-synteesiohjeella.^{94c} Tetrametoksisorsinareeni **24** (2,0 g; 2,4 mmol) liuotettiin etanolin (10 ml), kloroformin (10 ml), 37 % formaldehydin (0,9 ml; 12,1 mmol) ja etikkahapon (0,1 ml; 1,8 mmol) seokseen. Dietyyliamiini (1 ml; 9,7 mmol) lisättiin 5 millilitrassa etanolia tipoittain 10 minuutin aikana nopeasti sekoittaen. Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 24 tuntia. Koska seoksessa ei ollut TLC:n mukaan tapahtunut reaktiota, lisättiin 0,1 ml etikkahappoa. Liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimella ja raakatuote pestiin etanolilla. Saatu valkoinen sakka oli lähtöainetta.

12.6 C5-resorsinareeni^{94b,98} (30)



Yleinen menetelmä

Resorsinoli liuotettiin 20 ml:aan etanolia. Lisättiin 15 ml konsentroitua suolahappoa ja jäädytettiin reaktioseosta suola-jää-hauteella n. 30 minuutin ajan. Reaktioseokseen lisättiin tipoittain 5 ml heksanaalia 20 minuutin aikana typpiatmosfäärissä. Lisäyksestä syntyi kiinteää ainetta, jota liuotettiin lisäämällä n. 20 ml etanolia ja kuumentamalla seosta. Liukenemattomat aineet suodatettiin pois. Reaktioseosta refluksoitettiin typpiatmosfäärissä yön yli. Muodostunut punainen sakka suodatettiin imulla ja liuotettiin kloroformiin. Liuosta pestiin vedellä kunnes kloroformin ja tuotteen seos oli neutraali.

Liuotin haihdutettiin ja tuotetta yritettiin kiteyttää asetonitriilistä. Kiteytys ei onnistunut. Raakatuotteiden saannot ovat taulukossa 5.

Taulukko 5. Reaktio-olosuhteet yhdisteen **30** synteesissä

Yhdiste	resorsinoli (g/mmol)	heksanaali (ml/mmol)	HCl (ml)	EtOH (ml)	Raakatuotteen saanto (g/%)
30a	4,4/40	4,9/40	15	50	2,3/30
30b	4,4/40	4,9/40	15	60	-
30c	4,4/40	5/41	15	40	3,3/43

Poikkeamat työohjeesta

Yhdiste 30a: Resorsinoli liuotettiin 30 ml:aan etanolia. Seokseen lisättiin 30 ml vettä ja 15 ml konsentroitua suolahappoa. Heksanaali lisättiin 20 ml:ssa etanolia tiipoittain 15 minuutin aikana. Seos kuumennettiin 50 °C:een yhden tunnin ajaksi, jolloin seos muuttui keltaiseksi suspensioksi. Suspension annettiin jäähtyä huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin huoneenlämmössä 20 tuntia. Sakka suodatettiin ja pestiin vedellä. Sakkaa yritettiin kiteyttää vesi–etanoli ja asetonitriili-vesi-seoksista. Kiteytys ei onnistunut.

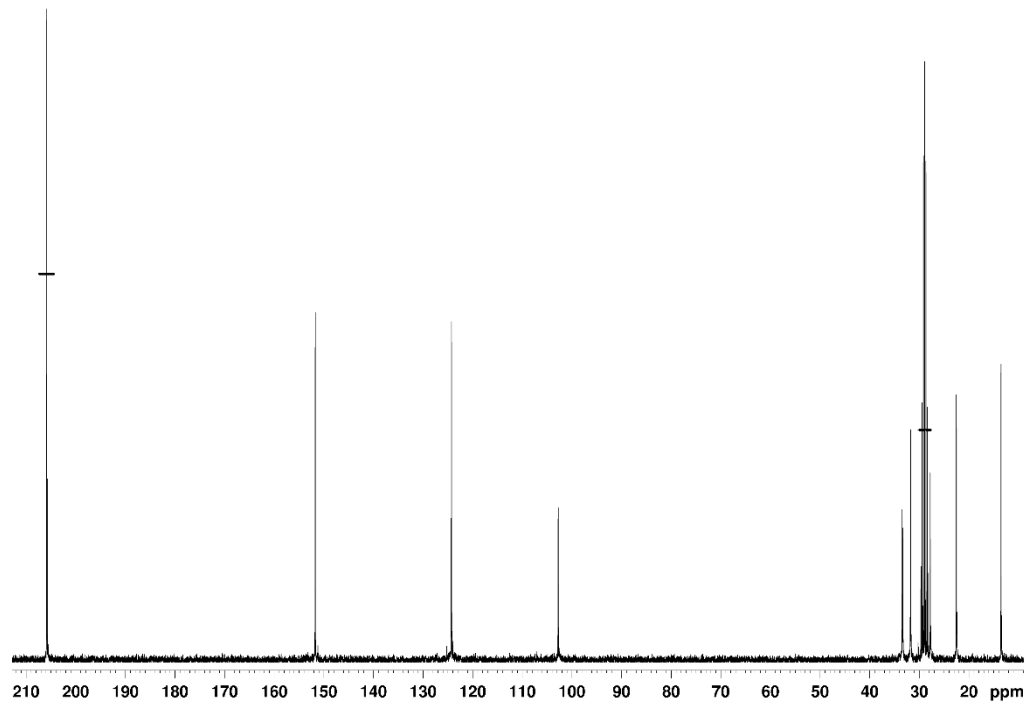
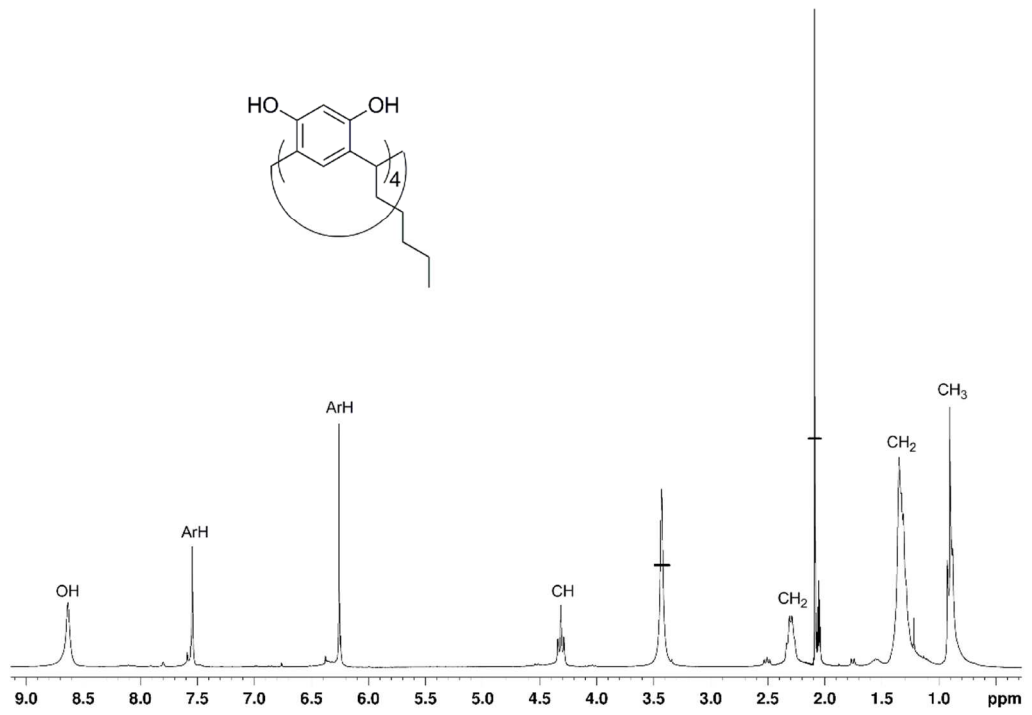
Yhdiste 30b: Resorsinoli liuotettiin 40 ml:aan etanolia. Reaktioseokseen lisättiin tiipoittain etanoliin (20 ml) liuotettu heksanaali 15 minuutin aikana. Seos kuumennettiin 50 °C:een yhden tunnin ajaksi, jolloin seos muuttui keltaiseksi suspensioksi. Suspension annettiin jäähtyä huoneenlämpöön ja sitä sekoitettiin huoneenlämmössä 21 tuntia. Reaktioseokseen lisättiin 100 ml vettä, jolloin seos sakkasi. Sakkaa yritettiin kiteyttää etanoli-vesi seoksesta. Ei tuotetta.

^1H NMR ((CD_3) $_2\text{CO}$, 300 MHz, 30 °C) δ 8,42 (s, 4H), 7,55 (s, 4H), 6,24 (s, 4H), 4,31 (t, 4H), 2,33–2,26 (m, 8H), 1,34–1,30 (m, 24H), 0,91–0,86 (m, 12H).

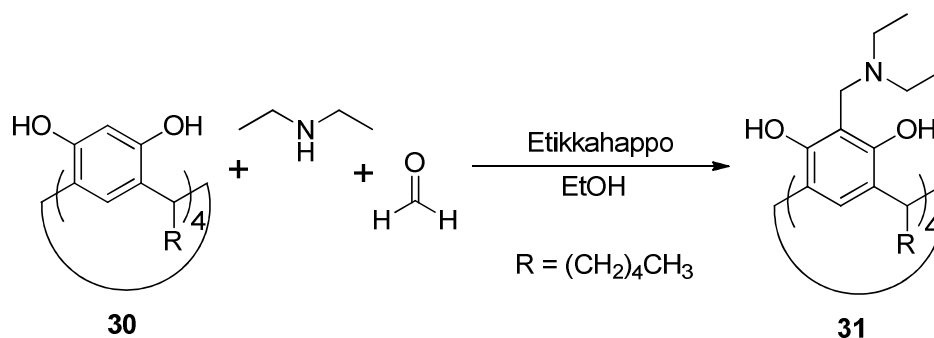
^{13}C NMR ((CD_3) $_2\text{CO}$, 75 MHz, 30 °C) δ 151,7; 124,3; 102,8; 33,4; 33,3; 31,8; 27,8; 22,5; 13,5.

$M(\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{O}_8) = 769,02 \text{ g/mol}$

MS(ESI/TOF) m/z 791,44 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$

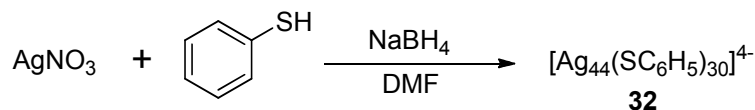


12.7 C5-resorsinareenin aminometylointi^{94c} (31)



Raakatuote **30** (940 mg; 1,22 mmol) liuotettiin etanolin (13 ml), 37 % formaldehydin (0,45 ml; 6,04 mmol) ja etikkahapon (0,1 ml; 1,75 mmol) seokseen. Dietyyliamiini (0,5 ml; 4,84 mmol) lisättiin viidessä millilitrassa etanolia nopeasti sekoittaen. Reaktioseoksen sekoittamista jatkettiin yön yli huoneen lämpötilassa. Liuotin haihdutettiin ja sakka yritettiin kiteyttää asetonitriilistä. Ei tuotetta.

12.8 $[\text{Ag}_{44}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{30}]^{4-}$ (32)²⁸



Yleinen menetelmä

Reaktio 32c: NaBH₄ punnittiin kolviin ja sekoitettiin 14,3 ml:ssa dimetyyliformamidia 40 minuuttia. Hopeanitraatti liuotettiin 3,6 ml:aan dimetyyliformamidia ja liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä n. 15 minuuttia. Tiofenoli lisättiin hopeanitraattiliuokseen, jolloin seokseen muodostui valkoista sakkaa. Reaktioseosta sekoitettiin 15 minuuttia ja siihen lisättiin NaBH₄-liuos. Seos muuttui lisäyksestä tumman ruskeaksi. Reaktioseosta sekoitettiin yön yli. Seokseen lisättiin 2,1 ml vettä ja seos laitettiin - 18 °C pakastimeen, jossa partikkelit muodostuivat 34 vuorokaudessa. Muodostunutta suspensiota sentrifugoitiin ensin 10 min ja sitten vielä 30 min. Supernatantti erotettiin ja sentrifugoitiin sitä vielä 30 min. Erotettiin 2. supernatantti. Liuosta analysoitiin UV/vis-mittauksilla (kuva 44). Saanto määriteltiin absorbanssin perusteella (taulukko 6).²⁸

Taulukko 6. Reaktio-olosuhteet hopeananopartikkelin **32** synteessissä

Reaktio	AgNO ₃ (mg/mmol)	tiofenoli (μ l/mmol)	NaBH ₄ (mg/mmol)	DMF (ml)	Saanto (mM/-%)
32a	6,1/0,036	7,3/0,071	6,6/0,174	18	0,006/15 %
32b	19,2/0,113	11,6/0,113	11,8/0,312	18	0,005/4 %
32c	12,8/0,075	16,6/0,162	12,3/0,325	18	0,045/52 %
32d	7,9/0,047	9,5/0,093	8,2/0,217	18	0,040/68 %

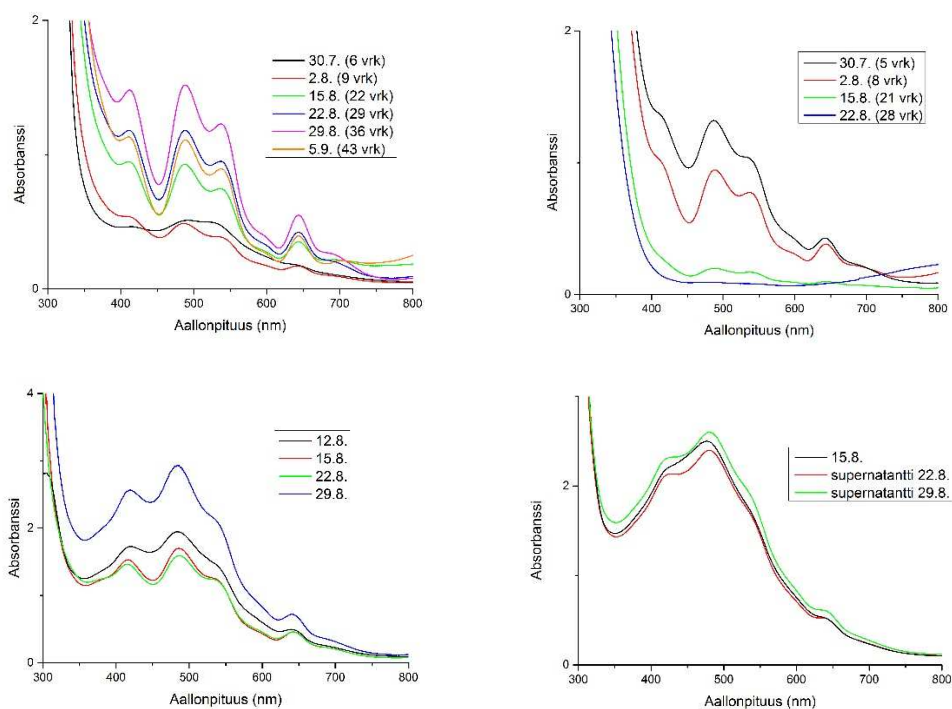
Poikkeamat työhjeesta

Reaktio 32a: NaBH₄ punnittiin dekantterilasiin. Seos muuttui NaBH₄-liuoksen lisäyksestä kirkkaaksi ja kellertäväksi. Reaktioseosta sekoitettiin kolme tuntia. Seos muuttui väriltään vaaleanpunaiseksi, kun vesi lisättiin. Partikkelit muodostuivat 36 vuorokaudessa. Reaktioliuosta ei sentrifugoitu, koska se pysyi pakastimessa kirkkaana.

MS(ESI(-)-Q-TOF) m/z 3684,07 [Ag₄₂(SC₆H₅)₂₆]²⁻

Reaktio 32b: NaBH₄-liuosta sekoitettiin typpiatmosfäärissä. Hopeanitraatti liuotettiin 4 ml:aan DMF:a ja sekoitettiin huoneenlämmössä n. 5 minuuttia. NaBH₄-liuoksen lisäyksestä seoksen väri tummeni mustaksi. Reaktioseosta sekoitettiin kolme tuntia ja siihen lisättiin vesi. Seosta sekoitettiin veden lisäyksen jälkeen yön yli ja seos laitettiin pakastimeen. Partikkelit muodostuivat viidessä vuorokaudessa. Reaktioliuosta ei sentrifugoitu, koska se pysyi pakastimessa kirkkaana.

Reaktio 32d: NaBH₄ punnittiin kolviin ja sitä sekoitettiin argon-atmosfäärissä 30 minuuttia. Hopeanitraatti liuotettiin 3,6 ml:aan DMF:a ja liuosta sekoitettiin jää-vesi -hauteessa viisi minuuttia. NaBH₄-liuoksen lisäyksestä reaktioseoksen väri tummeni ruskeaksi. Muodostunutta suspensiota sentrifugoitiin 10 minuuttia. Erotettiin supernatantti ja kuivattiin sakkaa typen alla. Liuotuskokeilut sakalle ovat taulukossa 7.

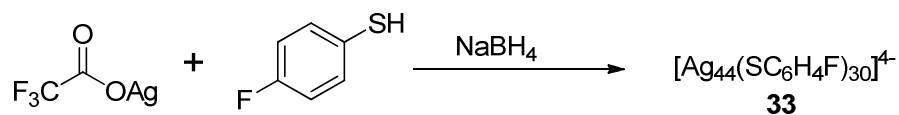


Kuva 44. Reaktioiden **32a**, **32b**, **32c** ja **32d** UV/Vis -spektrit eri päivinä. Suluissa kuinka kauan seos on ollut pakastimessa.

Taulukko 7. Sakan **32d** liuotustestit

Liotin 1ml	Sakan massa (32d)	Liukeneminen
asetoni	1,0 mg	ei liukene
metanoli	1,7 mg	liukeni osittain
kloroformi	1,0 mg	liukeni osittain
DCM	1,7 mg	ei liukene
THF	1,9 mg	liukeni osittain
tolueeni	1,5 mg	ei liukene
heksaani	2,5 mg	ei liuennot

12.9 $[\text{Ag}_{44}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_{30}]^{4-}$ (**33**)



Menetelmä I²⁸

Reaktio 33b: NaBH_4 punnittiin kolviin ja sekoitettiin 14,3 ml:ssa DMF:a 30 minuuttia. Hopeatrifluoroasetaatti liuotettiin 3,6 ml DMF:a ja liuosta sekoitettiin viisi minuuttia. 4-

Fluorotiofenoli lisättiin reaktioseokseen, jolloin se muuttui kirkkaan keltaiseksi. Tiolin ja hopeatrifluoroasetatin seosta sekoitettiin 15 minuuttia. NaBH₄-liuos lisättiin reaktioseokseen, jolloin seos muuttui väriltään punaisen ruskeaksi. Reaktioseosta sekoitettiin kolme tuntia huoneenlämmössä. Lisättiin 2,1 ml vettä. Muutaman minuutin kuluttua väri tummui hieman. Seos laitettiin - 18 °C:een pakastimeen, jossa partikkelit muodostuivat 31 vuorokaudessa (Kuva 45). Saanto määriteltiin absorbanssin perusteella (taulukko 8).²⁸

Taulukko 8. Reaktio-olosuhteet hopeananopartikkelin **33** synteisissä

Reaktio	Ag (mg/mmol)	4-Fluorotiofenoli (µl/mmol)	NaBH ₄ (mg/mmol)	Liuotin (ml)	Saanto (mM/-%)
33a	8,2/0,037	7,9/0,074	5,6/0,148	18	0,001 /2 %
33b	8,2/0,037	7,9/0,074	7,1/0,188	18	0,011/23 %
33c	8,9/0,040	8,6/0,081	9,2/0,243	18	0,038/75 %
33d	23,4/0,138	11/0,103	50,0/1,320	20	-

Poikkeamat menetelmä I:stä

Reaktio 33a: Tiolin ja hopeatrifluoroasetatin seosta sekoitettiin 12 minuuttia. NaBH₄-liuoksen lisäyksestä reaktioseos muuttui kirkkaaksi ja väriltömäksi. Veden lisäyksen jälkeen seoksen väri muuttui vaaleanpunaiseksi. Partikkelit muodostuivat 29 vuorokaudessa.

MS(ESI(-)-Q-TOF) *m/z* 2139,77 [Ag₄₄(SC₆H₄F)₃₀]⁴⁻

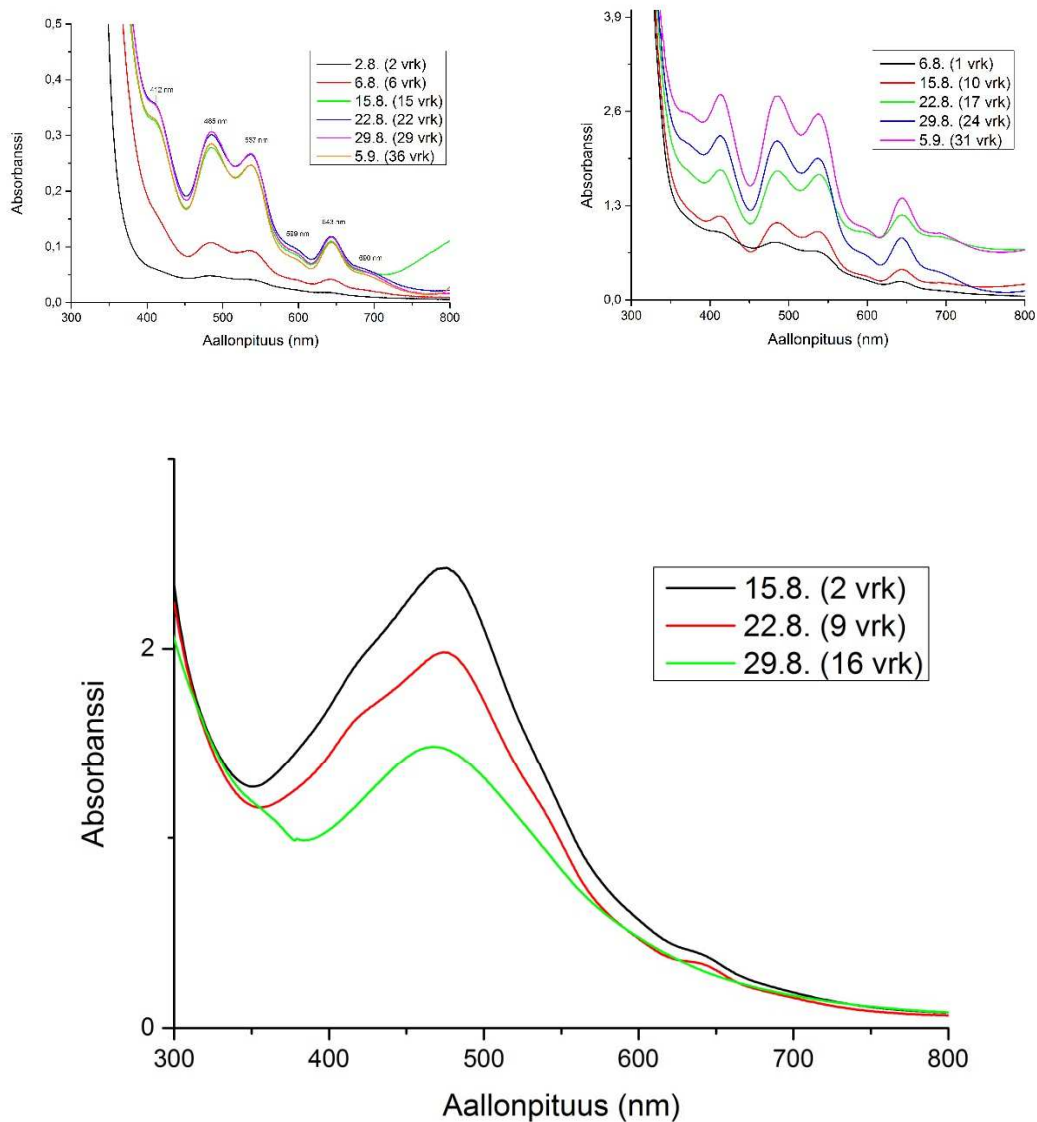
Menetelmä II²⁸

Reaktio 33c: Liuottimena käytettiin THF:a. NaBH₄-liuoksen lisäyksestä reaktioseos muuttui väriltään ruskeaksi ja myöhemmin se tummui mustaksi. Veden lisäyksen jälkeen ei tapahtunut värinmuutosta. Partikkelit muodostuivat kahdessa vuorokaudessa.

Menetelmä III³¹

Reaktio 33d: Hopeanitraatti liuotettiin 20 millilitraan metanolin ja dikloorimetaanin 1:1 seosta. Jäähdytettiin jää-vesi -hauteella. Lisättiin 4-fluorotiofenoli ja PPh₄Br (16,4 mg; 0,039 mmol) seokseen, jolloin sen väri muuttui kirkkaan keltaiseksi. Sekoitettiin seosta 20 minuuttia. Lisättiin seokseen 1 ml NaBH₄-liuosta (49,92 mg/ml) kovalla sekoituksella.

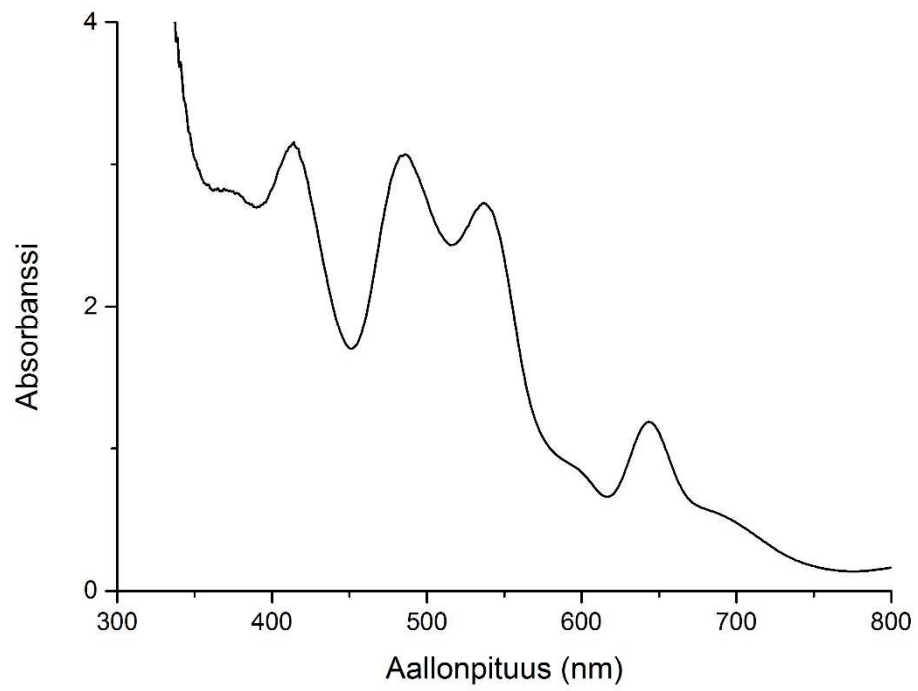
Liuoksen väri muuttui ruskeaksi. Lisättiin trietyyliamiinia (50 μ l, 0,36 mmol), jolloin reaktioseos hieman savusi. Sekoitettiin jää-vesi -hauteessa 4,5 tuntia, jolloin seos muuttui mustaksi. Reaktioseos laitettiin yön yli -18 °C pakastimeen, jossa seos sakkasi. Pestiin sakkaa kolme kertaa vedellä. Uudelleenkiteytettiin DCM–heksaanista. Ei tuotetta.



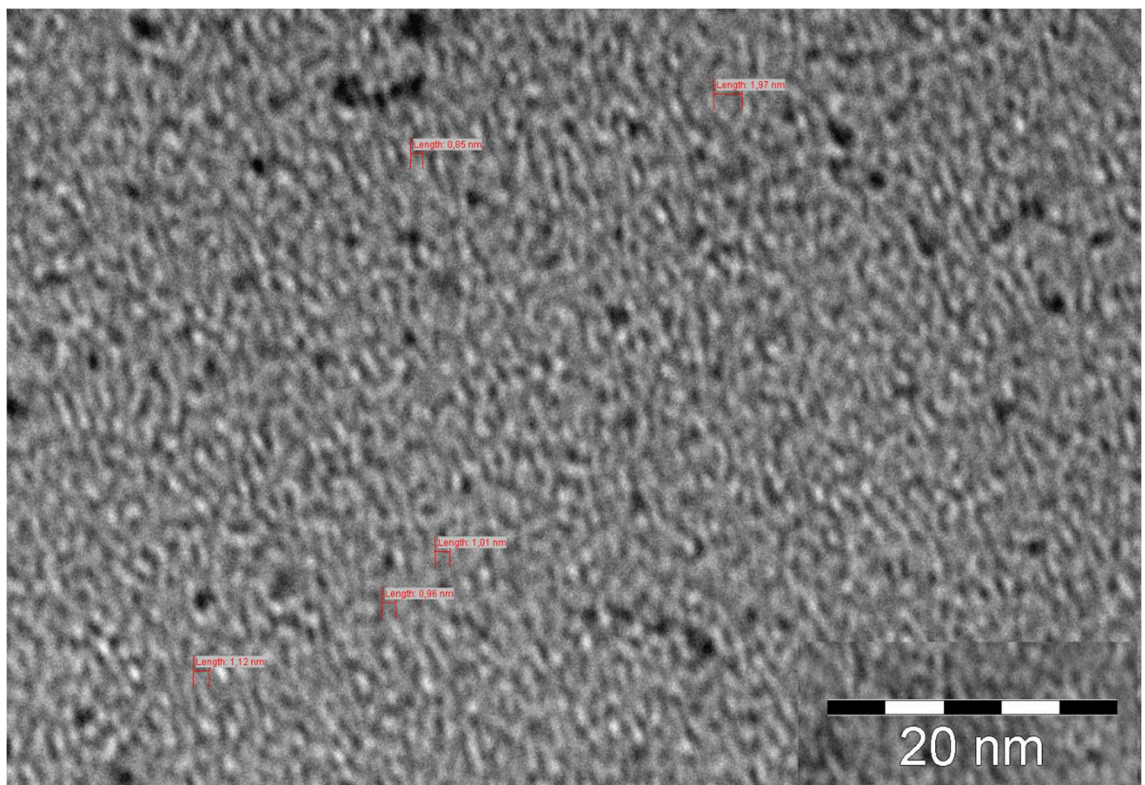
Kuva 45. Reaktioista **33a**, **33b**, **33c** saatujen partikkelien UV/Vis-spektrit.

Stabiloivan vastakationin vaihto

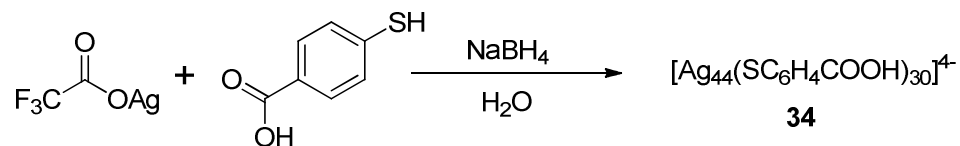
Kolmeen millilitraan **33b**-liuosta punnittiin 0,6 mg PPh_4Br :a. Liuokseen lisättiin 5 μ l trietyyliamiinia ja se laitettiin pakastimeen. Kuuden päivän päästä mitattiin tämän liuoksen UV/Vis-spektri (kuva 46) ja 20 päivän päästä TEM (kuva 47). **33b**:n saanto PPh_4Br kanssa oli 0,012 mM (26 %).



Kuva 46. Partikkelin **33b** spektri vastakationi PPh_4^+ :n kanssa



Kuva 47. Hopeananopartikkeli **33b**:n TEM-kuva vastakationi PPh_4^+ :n kanssa.

12.10 $[\text{Ag}_{44}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH})_{30}]^{4-}$ (**34**)²⁸**Yleinen menetelmä**

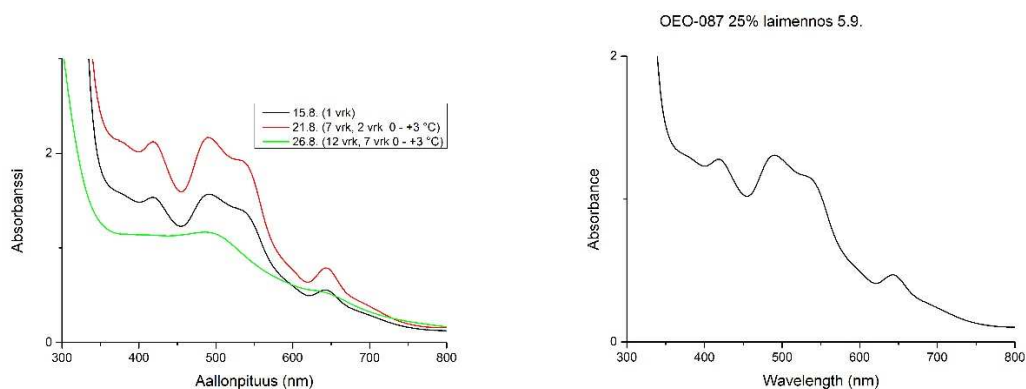
p-Merkaptobentsoehappo liuotettiin 1 millilitraan 0,5 M NaOH:n vesiliuosta. NaBH₄ punnittiin kolviin ja sitä sekoitettiin 14,3 millilitrassa vettä puoli tuntia. Hopeatrifluoroasetaatti liuotettiin 3,6 ml:aan vettä ja sitä sekoitettiin 5 min. *p*-Merkaptobentsoehappoliuos lisättiin hopeatrifluoroasetaattiliuokseen ja sitä sekoitettiin 15 min. NaBH₄-liuos lisättiin reaktioseokseen. Seoksen väri muuttui lisäyksestä ruskeaksi ja tummeni myöhemmin mustaksi. Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 3 tuntia. Lisättiin seokseen 3 ml metanolia ja sekoitettiin 5 min. Seos laitettiin - 18 °C:een pakastimeen. Reaktioseos jäättyi pakastimessa. Seos siirrettiin pakastimesta viiden päivän jälkeen + 1-3 °C:een jääkaappiin. Partikkelit muodostuivat seitsemässä vuorokaudessa (kuva 48). Saanto määriteltiin absorbanssin perusteella (taulukko 9).²⁸

Taulukko 9. Reaktio-olosuhteet hopeananopartikkeli **34** synteesissä

Yhdiste	Ag (mg/mmol)	<i>p</i> -MBA (mmol)	NaBH ₄ (mg/mmol)	H ₂ O (ml)	Saanto (mM/-%)
34a	9,0/0,041	0,0814	8,4/0,222	19	0,008/16%
34b	8,9/0,040	0,2263	6,4/0,169	22	0,005/12%

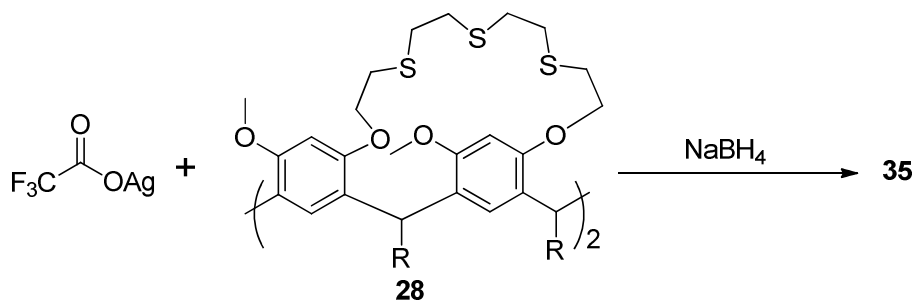
Poikkeamat työohjeesta

Reaktio 34b: NaBH₄:a liuotettiin 16,9 millilitraan vettä. Ei siirretty pakastimesta jääkaappiin. Partikkelit muodostuivat kuudessa vuorokaudessa.



Kuva 48. Hopeananopartikkelien **34a:n** ja **34b:n** UV/vis-spektrit.

12.11 C5-Tetrametoksisiresorsinareeni-bis-tiakruunuhopeananopartikkelit (**35**)



Menetelmä I²⁸

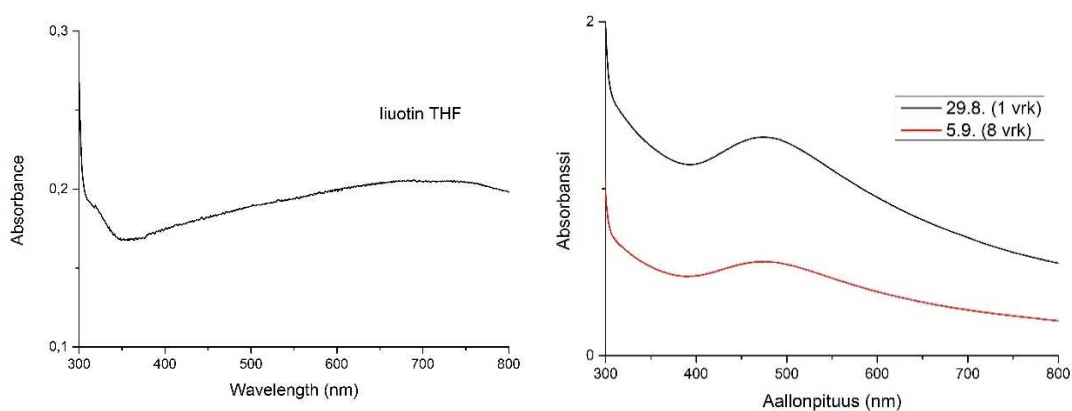
Reaktio 35a: NaBH₄ punnittiin kolviin ja sekoitettiin 14,3 ml:ssa THF:a 30 minuuttia. Hopeatrifluoroasetaatti liuotettiin THF:ään ja sitä sekoitettiin viisi minuuttia. Yhdiste **28** liuotettiin THF:iin ja lisättiin hopeatrifluoroasetaattiliuokseen. Kirkasta reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 15 minuuttia. NaBH₄-liuos lisättiin reaktioseokseen, jolloin sen väri muuttui nopeasti tummaksi. Reaktioseosta sekoitettiin kolme tuntia. Seokseen lisättiin 2,2 ml vettä ja sekoitettiin viisi minuuttia. Reaktioseos siirrettiin -18 °C pakastimeen. Hopeapartikkelit aggregoituivat ja saostuivat heti pakastimessa (kuva 49). Reaktio-olosuhteen on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10 Reaktio-olosuhteet hopeananopartikkelien **35** synteesissä

Reaktio	Ag (mg/mmol)	28 (mg/mmol)	NaBH ₄ (mg/mmol)	Liutin/(ml)
35a	7,2/0,033	7,7/0,006	5,6/0,148	THF/19
35b	1,7/0,008	14,9/0,012	-/0,01	DMF/32

Menetelmä II²⁸

Reaktio 35b: Reaktiossa käytettiin liuottimena DMF:a. 0,01 M NaBH₄-liuosta sekoitettiin tunti. Hopeatrifluoroasetaattiliuosta sekoitettiin 15 min. Reaktioseosta sekoitettiin yhdisteen **28** lisäyksen jälkeen 10 minuuttia. NaBH₄-liuoksesta mitattiin 1 ml ja lisättiin reaktioseokseen. Väri muuttui lisäyksestä nopeasti oranssin ruskeaksi. Veden lisäyksestä seoksesta sakkasi mustaa sakkaa. Veden lisäyksen jälkeen lisättiin vielä DMF:a sakkautumisen estämiseksi. Seos siirrettiin - 18 °C pakastimeen ja siitä mitattiin Uv/Vis-spektrit (kuva 49).



Kuva 49. Hopeananopartikkelien **35a:n** ja **35b:n** Uv/vis-spektrit.

13 YHTEENVETO

Resorsinareenien synteesit

Tetrametoksiresorsinareenin (**24**) synteesi onnistui hyvin: saantoprosentti oli 43 % ja tuote oli puhdasta. C5-resorsinareenia (**30**) saatiin vain raakatuotteena 30–43 %. Ongelmia tuli raakatuotteen puhdistuksessa kiteyttämällä, sillä öljymäistä tuotetta ei saatu kiteytymään. Synteesejä **30a** ja **30b** ei refluksoitu yön yli. Synteesi ja raakatuotteen puhdistus saattaisi onnistua paremmin, jos reaktioaika olisi pidempi.

Etyleeniglykolin tosylointi onnistui erittäin hyvin, sillä saantoprosentti oli 76 % ja tuote oli puhdasta. Tetrametoksiresorsinareenin tosylointi oli synteesireitin huonosaantoisin. Puhdistukset ovat synteesissä tehottomat, koska erotus flash-kromatografialla pitää tehdä

vähintään kaksi kertaa. Saantoa voisi mahdollisesti parantaa optimoimalla kromatografista erotusta esimerkiksi eluenttien valintaa tai gradienttia muuttamalla.

C5-tetrametoksisorsinareeni-bis-tiakruunun (**28**) synteesi suoritettiin kolme kertaa, mutta vain kahdesta synteesisistä (**28a** ja **28c**) saatiin lopputuotetta. Synteesi **28b**:n epäonnistuminen johtui inhimillisestä erheestä Flash-kromatografian käytössä. Onnistuneissa synteeseissä **28c**-tuotteella oli paras puhtaus. Saannot olivat 28–31 % välillä.

C5-tetrametoksisorsinareenin (**29**) ja C5-resorsinareenin (**30**) raakatuotteen aminometylointi ei onnistunut. C5-tetrametoksisorsinareeni (**24**) ei reagoinut, mikä viittaa siihen että bentseenirenkaan protoni ei ole tarpeeksi hapan käytetyissä olosuhteissa. C5-resorsinareenin raakatuotteelle yritettiin aminometylointia siinä toivossa että tuote olisi helpommin puhdistettavissa. Synteeseissä ei saatu tuotetta.

Hopeananopartikkelien synteetit

Hopeananopartikkelien synteisiä kokeiltiin ensin tiofenolilla. Tuote **32d**:ssä oli paras saanto (68 %), mutta UV/Vis-spektri ei kuitenkaan ollut yhtä selkeä kuin **a**, **b** ja **c**-tuotteiden spektrit edes sentrifugoinnin jälkeen. Tuotteessa on siis huomattavasti epäpuhtauksia, joita on vaikea poistaa. Tuote **32c** puolestaan puhdistui huomattavasti sentrifugoinnissa ja saantokin oli hyvä (52 % teoreettisesta saannosta).

Tuotteiden **32a** ja **32b** spektreissä partikkelien ominaiset piikit näkyivät selkeimmin, mistä voidaan olettaa että Ag₄₄-partikkeleita muodostui. **32b** tuotteesta tehtyissä MS-analyysissä havaittiin vain Ag₄₂-partikkeleita. Reaktion saanto oli kuitenkin huono (4 %), eivätkä partikkelit olleet stabiileja. Tämä johtui luultavasti siitä, että tuotteen **32b** reaktiossa käytettiin kirjallisuusohjeesta poiketen 1:1 hopeanitraattia ja tiofenolia. Tuotteen **32a** saanto oli parempi (15 %) ja partikkelit olivat stabiileja pakastimessa.

4-Fluorotiofenoleilla tehdyissä reaktioissa suurin saanto tuli tuotteen **33c** reaktiosta (75 %), mutta saantoa ei voi pitää luotettavana, koska UV/vis-spektrissä ei näkynyt tuotteelle tunnusomaisia piikkejä. Paras saanto saatiin tuotteen **33b** reaktiosta (23 %), jossa UV/Vis-spektrin piikit olivat selkeitä ja tuote oli stabiili useita päiviä. **33a**-partikkelien UV/vis-spektrit olivat myös selkeitä, mutta saanto jäi hyvin pieneksi (2 %).

Tuotteesta tehdyn MS-analyysin mukaan partikkelit ovat hyvin puhtaita ja monodispersiivisiä. Tuotteen **33d** reaktiossa käytettiin PPh₄Br:a stabiloivana vastakationina. Reaktio ei jostain syystä onnistunut. PPh₄Br:n lisääminen **33b**-partikkeleihin ei juuri vaikuttanut saantoon, mutta stabiiliuteen sitäkin enemmän. Se oli ainoa tuote jonka TEM-kuvasta näkyi selkeästi partikkeleita. TEM-kuvasta mitattuna partikkelien halkaisija oli noin 1 nanometriä.

Vesiliukoisten hopeapartikkelien valmistaminen *p*-MBA ligandilla onnistui kohtuullisilla 12–16 % saannoilla (tuotteet **34a** ja **34b**). Partikkelit olivat hyvin herkkiä lämpötilalle. Liian kylmä lämpötila jäädytti veden ja esti partikkelien muodostumisen, mutta jääkaappilämpötila sai aikaan partikkelien hajoamisen muutamassa päivässä.

Hopeananopartikkelien synteesiä yritettiin C5-tetrametoksiresorsinareeni-bis-tiakruunu - ligandilla. Tuotteen **35a** reaktiossa käytettiin liuottimena THF:a ja tuotteen **35b** reaktiossa DMF:a. Yhdiste **35a** saostui heti, eikä hopeananopartikkeleita näkynyt absorptiospektrissä. Tuotteen **35b** Uv/vis-spektrissä ei näkynyt Ag₄₄-partikkeleille tunnusomaisia piikkejä, eikä sen saantoa siksi voitu laskea. **35b** partikkelit eivät olleet kovin stabiileja.

Ajanpuutteen vuoksi hopeananopartikkeleiden synteesiä resorsinareenijohdannaisilla ei ehditty tutkia tarkemmin. Aminometyloituja ligandeja ei ehditty kokeilla partikkelien valmistukseen ollenkaan. C5-Tetrametoksiresorsinareeni-bis-tiakruunulla voisi tulevaisuudessa kokeilla ligandinvaihtoa Ag₄₄-partikkeleiden kanssa. Tulevaisuudessa voisi myös tutkia eri pelkistysolosuhteita hopeananopartikkelien valmistukseen resorsinareenijohdannaisilla.

14 KIRJALLISUUSLUETTELO

1. M. Faraday, The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145-181.
2. T. Udayabhaskararao ja T. Pradeep, New Protocols for the Synthesis of Stable Ag and Au Nanocluster Molecules, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1553-1564.
3. S. Eustis ja M. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209-217.
4. M. Daniel ja D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
5. T. Dadosh, Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size, *Mater Lett.* **2009**, *63*, 2236-2238.
6. M.A. Shenashen, S.A. El-Safty ja E.A. Elshehy, Synthesis, Morphological Control, and Properties of Silver Nanoparticles in Potential Applications, *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, *31*, 293-316.
7. Y. Junejo, Sirajuddin, A. Baykal, M. Safdar ja A. Balouch, A novel green synthesis and characterization of Ag NPs with its ultra-rapid catalytic reduction of methyl green dye, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *290*, 499-503.
8. J. Turkevich, P.C. Stevenson ja J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.
9. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin ja R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994** 801-802.
10. O. Zaluzhna, C. Zangmeister ja Y.J. Tong, Synthesis of Au and Ag nanoparticles with alkylselenocyanates, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7396-7399.
11. J.S. Mohanty, P.L. Xavier, K. Chaudhari, M.S. Bootharaju, N. Goswami, S.K. Pal ja T. Pradeep, Luminescent, bimetallic AuAg alloy quantum clusters in protein templates, *Nanoscale.* **2012**, *4*, 4255-4262.
12. H. Xu ja K.S. Suslick, Sonochemical Synthesis of Highly Fluorescent Ag Nanoclusters, *ACS Nano.* **2010**, *4*, 3209-3214.
13. W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou ja M.L. Cohen, Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2141-2143.

14. J. A. Alonso, *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*, 2. Painos, Imperial College Press, London, **2012**.
15. V.I. Kuzmin, D.L. Tytik, D.K. Belashchenko ja A.N. Sirenko, Structure of silver clusters with magic numbers of atoms by data of molecular dynamics, *Colloid J.* **2008**, *70*, 284-296.
16. M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P.D. Jadzinsky, G. Calero, C.J. Ackerson, R.L. Whetten, H. Grönbeck ja H. Häkkinen, A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 9157-9162.
17. X. Yuan, Z. Luo, Q. Zhang, X. Zhang, Y. Zheng, J.Y. Lee ja J. Xie, Synthesis of Highly Fluorescent Metal (Ag, Au, Pt, and Cu) Nanoclusters by Electrostatically Induced Reversible Phase Transfer, *ACS Nano.* **2011**, *5*, 8800-8808.
18. S. Kumar, M.D. Bolan ja T.P. Bigioni, Glutathione-Stabilized Magic-Number Silver Cluster Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13141-13143.
19. M.R. Branham, A.D. Douglas, A.J. Mills, J.B. Tracy, P.S. White ja R.W. Murray, Arylthiolate-Protected Silver Quantum Dots, *Langmuir.* **2006**, *22*, 11376-11383.
20. J.C. Azcárate, G. Corthey, E. Pensa, C. Vericat, M.H. Fonticelli, R.C. Salvarezza ja P. Carro, Understanding the Surface Chemistry of Thiolate-Protected Metallic Nanoparticles, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3127-3138.
21. Z. Wu, E. Lanni, W. Chen, M.E. Bier, D. Ly ja R. Jin, High Yield, Large Scale Synthesis of Thiolate-Protected Ag₇ Clusters, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16672-16674.
22. N. Nishida, H. Yao, T. Ueda, A. Sasaki ja K. Kimura, Synthesis and Chiroptical Study of d/l-Penicillamine-Capped Silver Nanoclusters, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2831-2841.
23. T. Udayabhaskararao ja T. Pradeep, Luminescent Ag₇ and Ag₈ Clusters by Interfacial Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3925-3929.
24. Y. Negishi, R. Arai, Y. Niihori ja T. Tsukuda, Isolation and structural characterization of magic silver clusters protected by 4-(tert-butyl)benzyl mercaptan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5693-5695.
25. T. Udayabhaskararao, B. Nataraju ja T. Pradeep, Ag₉ Quantum Cluster through a Solid-State Route, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16304-16307.
26. H. Yang, J. Lei, B. Wu, Y. Wang, M. Zhou, A. Xia, L. Zheng ja N. Zheng, Crystal structure of a luminescent thiolated Ag nanocluster with an octahedral Ag₆⁴⁺ core, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 300-302.
27. H. Yang, Y. Wang ja N. Zheng, Stabilizing subnanometer Ag(0) nanoclusters by thiolate and diphosphine ligands and their crystal structures, *Nanoscale.* **2013**, *5*, 2674-2677.

28. O.M. Bakr, V. Amendola, C.M. Aikens, W. Wenseleers, R. Li, L. Dal Negro, G.C. Schatz ja F. Stellacci, Silver Nanoparticles with Broad Multiband Linear Optical Absorption, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *121*, 6035-6040.
29. K.M. Harkness, Y. Tang, A. Dass, J. Pan, N. Kothalawala, V.J. Reddy, D.E. Cliffel, B. Demeler, F. Stellacci, O.M. Bakr ja J.A. McLean, $\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}^{4-}$: a silver-thiolate superatom complex, *Nanoscale*. **2012**, *4*, 4269-4274.
30. L.G. AbdulHalim, S. Ashraf, K. Katsiev, A.R. Kirmani, N. Kothalawala, D.H. Anjum, S. Abbas, A. Amassian, F. Stellacci, A. Dass, I. Hussain ja O.M. Bakr, A scalable synthesis of highly stable and water dispersible $\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}$ nanoclusters, *J. Mater. Chem. A*. **2013**, *1*, 10148-10154.
31. H. Yang, Y. Wang, H. Huang, L. Gell, L. Lehtovaara, S. Malola, H. Häkkinen ja N. Zheng, All-thiol-stabilized Ag_{44} and $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}$ nanoparticles with single-crystal structures, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2422.
32. A. Desireddy, B.E. Conn, J. Guo, B. Yoon, R.N. Barnett, B.M. Monahan, K. Kirschbaum, W.P. Griffith, R.L. Whetten, U. Landman ja T.P. Bigioni, Ultrastable silver nanoparticles, *Nature*. **2013**, *501*, 399-402.
33. I. Chakraborty, T. Udayabhaskararao ja T. Pradeep, High temperature nucleation and growth of glutathione protected similar $\sim\text{Ag}_{75}$ clusters, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6788-6790.
34. F. Bertorelle, R. Hamouda, D. Rayane, M. Broyer, R. Antoine, P. Dugourd, L. Gell, A. Kulesza, R. Mitrić ja V. Bonačić-Koutecký, Synthesis, characterization and optical properties of low nuclearity liganded silver clusters: $\text{Ag}_{31}(\text{SG})_{19}$ and $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$, *Nanoscale*. **2013**, *5*, 5637-5643.
35. Z. Wu, D. Jiang, E. Lanni, M.E. Bier ja R. Jin, Sequential Observation of Ag_nS_4^- ($1 \leq n \leq 7$) Gas Phase Clusters in MS/MS and Prediction of Their Structures, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1423-1427.
36. H. Xiang, S. Wei ja X. Gong, Structures of $[\text{Ag}_7(\text{SR})_4]^-$ and $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^-$, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7355-7360.
37. Y. Lu ja W. Chen, Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction, *J. Power Sources*. **2012**, *197*, 107-110.
38. S. Roy, A. Baral ja A. Banerjee, Tuning of Silver Cluster Emission from Blue to Red Using a Bio-Active Peptide in Water, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, *6*, 4050-4056.
39. B. Adhikari ja A. Banerjee, Facile Synthesis of Water-Soluble Fluorescent Silver Nanoclusters and Hg^{II} Sensing, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4364-4371.
40. W. Chen, Y. Hsu ja P.V. Kamat, Realizing Visible Photoactivity of Metal Nanoparticles: Excited-State Behavior and Electron-Transfer Properties of Silver (Ag_8) Clusters, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2493-2499.

41. N. Nishida, H. Yao ja K. Kimura, Chiral Functionalization of Optically Inactive Monolayer-Protected Silver Nanoclusters by Chiral Ligand-Exchange Reactions, *Langmuir*. **2008**, *24*, 2759-2766.
42. M. Farrag, M. Tschurl ja U. Heiz, Chiral Gold and Silver Nanoclusters: Preparation, Size Selection, and Chiroptical Properties, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 862-870.
43. N. Cathcart, P. Mistry, C. Makra, B. Pietrobon, N. Coombs, M. Jelokhani-Niaraki ja V. Kitaev, Chiral Thiol-Stabilized Silver Nanoclusters with Well-Resolved Optical Transitions Synthesized by a Facile Etching Procedure in Aqueous Solutions, *Langmuir*. **2009**, *25*, 5840-5846.
44. N. Cathcart ja V. Kitaev, Silver Nanoclusters: Single-Stage Scaleable Synthesis of Monodisperse Species and Their Chiroptical Properties, *J. Phys. Chem. C*. **2010**, *114*, 16010-16017.
45. M. Farrag, M. Thämer, M. Tschurl, T. Bürgi ja U. Heiz, Preparation and Spectroscopic Properties of Monolayer-Protected Silver Nanoclusters, *J. Phys. Chem. C*. **2012**, *116*, 8034-8043.
46. K.V. Mrudula, T. Udayabhaskararao ja T. Pradeep, Interfacial synthesis of luminescent 7 kDa silver clusters, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4335-4342.
47. Y. Sun, K. Balasubramanian, T. Udayabhaskararao ja T. Pradeep, First Principles Studies of Two Luminescent Molecular Quantum Clusters of Silver, $\text{Ag}_7(\text{H}_2\text{MSA})_7$ and $\text{Ag}_8(\text{H}_2\text{MSA})_8$, Based on Experimental Fluorescence Spectra, *J. Phys. Chem. C*. **2011**, *115*, 20380-20387.
48. L. Dhanalakshmi, T. Udayabhaskararao ja T. Pradeep, Conversion of double layer charge-stabilized Ag@citrate colloids to thiol passivated luminescent quantum clusters, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 859-861.
49. I. Chakraborty, A. Govindarajan, J. Erusappan, A. Ghosh, T. Pradeep, B. Yoon, R.L. Whetten ja U. Landman, The Superstable 25 kDa Monolayer Protected Silver Nanoparticle: Measurements and Interpretation as an Icosahedral $\text{Ag}_{152}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{60}$ Cluster, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5861-5866.
50. T. Udayabhaskararao, M.S. Bootharaju ja T. Pradeep, Thiolate-protected Ag_{32} clusters: mass spectral studies of composition and insights into the Ag-thiolate structure from NMR, *Nanoscale*. **2013**, *5*, 9404-9411.
51. K.S. Sugi, I. Chakraborty, T. Udayabhaskararao, J.S. Mohanty ja T. Pradeep, Evolution of Atomically Precise Silver Clusters to Superlattice Crystals, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 241-243.
52. L. Berti ja G.A. Burley, Nucleic acid and nucleotide-mediated synthesis of inorganic nanoparticles, *Nat Nano*. **2008**, *3*, 81-87.
53. J. Li, J. Zhu ja K. Xu, Fluorescent metal nanoclusters: From synthesis to applications, *Trends Anal. Chem.* **2014**, *58*, 90-98.

54. J. Zhang, S. Xu ja E. Kumacheva, Photogeneration of Fluorescent Silver Nanoclusters in Polymer Microgels, *Adv Mater.* **2005**, *17*, 2336-2340.
55. I. Díez, M. Pusa, S. Kulmala, H. Jiang, A. Walther, A. Goldmann, A.H.E. Müller, O. Ikkala ja R.H.A. Ras, Color Tunability and Electrochemiluminescence of Silver Nanoclusters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2122-2125.
56. S. Liu, F. Lu ja J. Zhu, Highly fluorescent Ag nanoclusters: microwave-assisted green synthesis and Cr³⁺ sensing, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2661-2663.
57. I. Díez, M.I. Kanyuk, A.P. Demchenko, A. Walther, H. Jiang, O. Ikkala ja R.H.A. Ras, Blue, green and red emissive silver nanoclusters formed in organic solvents, *Nanoscale.* **2012**, *4*, 4434-4437.
58. F. Qu, N.B. Li ja H.Q. Luo, Transition from Nanoparticles to Nanoclusters: Microscopic and Spectroscopic Investigation of Size-Dependent Physicochemical Properties of Polyamine-Functionalized Silver Nanoclusters, *J. Phys. Chem. C.* **2013**, *117*, 3548-3555.
59. J.T. Petty, J. Zheng, N.V. Hud ja R.M. Dickson, DNA-Templated Ag Nanocluster Formation, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5207-5212.
60. T. Vosch, Y. Antoku, J. Hsiang, C.I. Richards, J.I. Gonzalez ja R.M. Dickson, Strongly emissive individual DNA-encapsulated Ag nanoclusters as single-molecule fluorophores, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 12616-12621.
61. Y. Yuan, W. Li, Z. Liu, Z. Nie, Y. Huang ja S. Yao, A versatile biosensing system for DNA-related enzyme activity assay via the synthesis of silver nanoclusters using enzymatically-generated DNA as template, *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *61*, 321-327.
62. K. Koszinowski ja K. Ballweg, A Highly Charged Ag₆⁴⁺ Core in a DNA-Encapsulated Silver Nanocluster, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3285-3290.
63. S.M. Copp, D. Schultz, S. Swasey, J. Pavlovich, M. Debord, A. Chiu, K. Olsson ja E. Gwinn, Magic Numbers in DNA-Stabilized Fluorescent Silver Clusters Lead to Magic Colors, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 959-963.
64. J. Zheng ja R.M. Dickson, Individual Water-Soluble Dendrimer-Encapsulated Silver Nanodot Fluorescence, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13982-13983.
65. A. Ledo, F. Martínez, M.A. López-Quintela ja J. Rivas, Synthesis of Ag clusters in microemulsions: A time-resolved UV-vis and fluorescence spectroscopy study, *Physica B.* **2007**, *398*, 273-277.
66. I. Chakraborty, T. Udayabhaskararao ja T. Pradeep, Luminescent sub-nanometer clusters for metal ion sensing: A new direction in nanosensors, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211-212*, 396-403.
67. R. Ferrando, J. Jellinek ja R.L. Johnston, Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845-910.

68. C. Kumara ja A. Dass, AuAg alloy nanomolecules with 38 metal atoms, *Nanoscale*. **2012**, *4*, 4084-4086.
69. B. Teo ja H. Zhang, Synthesis and Structure of a Neutral Trimetallic Biicosahedral Cluster, $(\text{Ph}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{11}\text{Ag}_{12}\text{Pt}_2\text{Cl}_7$. A Comparative Study of Molecular and Crystal Structures of Vertex-Sharing Biicosahedral Mixed-Metal Nanoclusters, *J. Cluster Sci.* **2001**, *12*, 349-383.
70. B.K. Teo, X. Shi ja H. Zhang, Cluster of clusters. Structure of a novel gold-silver cluster $[(\text{Ph}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Br}_8](\text{SbF}_6)$ containing an exact staggered-eclipsed-staggered metal configuration. Evidence of icosahedral units as building blocks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4329-4331.
71. B.K. Teo, M.C. Hong, H. Zhang ja D.B. Huang, Cluster of Clusters: Structure of the 37-Atom Cluster $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}]^{2+}$ and a Novel Series of Supraclusters Based on Vertex-Sharing Icosahedra, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 897-900.
72. B.K. Teo, H. Dang, C.F. Campana ja H. Zhang, Synthesis, structure, and characterization of $(\text{MePh}_2\text{P})_{10}\text{Au}_{12}\text{Ag}_{13}\text{Br}_9$: The first example of a neutral bi-icosahedral Au-Ag cluster with a novel seven-membered satellite ring of bridging ligands, *Polyhedron*. **1998**, *17*, 617-621.
73. B.K. Teo ja H. Zhang, Cluster of clusters. Structure of a new cluster $(p\text{-Tol}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Cl}_7](\text{SbF}_6)_2$ containing a nearly staggered-eclipsed-staggered metal configuration and five doubly-bridging ligands, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3115-3116.
74. Y. Negishi, T. Iwai ja M. Ide, Continuous modulation of electronic structure of stable thiolate-protected Au_{25} cluster by Ag doping, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4713-4715.
75. C. Kumara ja A. Dass, $(\text{AuAg})_{144}(\text{SR})_{60}$ alloy nanomolecules, *Nanoscale*. **2011**, *3*, 3064-3067.
76. S. Malola ja H. Häkkinen, Electronic Structure and Bonding of Icosahedral Core-Shell Gold-Silver Nanoalloy Clusters $\text{Au}_{144-x}\text{Ag}_x(\text{SR})_{60}$, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2316-2321.
77. R. Kobayashi, Y. Nonoguchi, A. Sasaki ja H. Yao, Chiral Monolayer-Protected Bimetallic Au-Ag Nanoclusters: Alloying Effect on Their Electronic Structure and Chiroptical Activity, *J. Phys. Chem. C*. **2014**, *118*, 15506-15515.
78. S. Remita, M. Mostafavi ja M.O. Delcourt, Bimetallic Ag-Pt and Au-Pt aggregates synthesized by radiolysis, *Radiat. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 275-279.
79. C.M. Doudna, M.F. Bertino ja A.T. Tokuhira, Structural Investigation of Ag-Pd Clusters Synthesized with the Radiolysis Method, *Langmuir*. **2002**, *18*, 2434-2435.
80. J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J. Marignier ja a. Marie-Odile Delcourt, Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1239-1255.

81. T. Momin ja A. Bhowmick, Nanoscale alloying: A study in free Cu–Ag bimetallic clusters, *J. Alloys Compounds*. **2013**, 559, 24-33.
82. A. Henglein, Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861-1873.
83. D. Jiang, M.L. Tiago, W. Luo ja S. Dai, The "Staple" Motif: A Key to Stability of Thiolate-Protected Gold Nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2777-2779.
84. P.D. Jadzinsky, G. Calero, C.J. Ackerson, D.A. Bushnell ja R.D. Kornberg, Structure of a Thiol Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution, *Science*. **2007**, 318, 430-433.
85. L. Gell, L. Lehtovaara ja H. Häkkinen, Superatomic S² Silver Clusters Stabilized by a Thiolate-Phosphine Monolayer: Insight into Electronic and Optical Properties of Ag₁₄(SC₆H₃F₂)₁₂(PPh₃)₈ and Ag₁₆(SC₆H₃F₂)₁₄(DPPE)₄, *J Phys Chem A*. **2014**, 118, 8351-8355.
86. S. Jaarinen and J. Niiranen, *Laboratorion analyysitekniikka*, 5. Painos, Edita Publishing Oy, Helsinki, **2005**.
87. K.M. Harkness, D.E. Cliffel ja J.A. McLean, Characterization of thiolate-protected gold nanoparticles by mass spectrometry, *Analyst*. **2010**, 135, 868-874.
88. P. Timmerman, W. Verboom ja D.N. Reinhoudt, Resorcinarenes, *Tetrahedron*. **1996**, 52, 2663-2704.
89. T. Tero ja M. Nissinen, A perspective to resorcinarene crowns, *Tetrahedron*. **2014**, 70, 1111-1123.
90. K. Salorinne, E. Nauha ja M. Nissinen, Resorcinarene Bis-Thiacrowns: Prospective Host Molecules for Silver Encapsulation, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 809-817.
91. M.J. McIldowie, M. Mocerino, B.W. Skelton ja A.H. White, Facile Lewis Acid Catalyzed Synthesis of C₄ Symmetric Resorcinarenes, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3869-3871.
92. R. Bruckner, *Advanced organic chemistry: reaction mechanism*, Painos, Academic Press, San Diego (CA), 2002, ss. 414-417.
93. J. Clayden, N. Greeves ja S. Warren, *Organic Chemistry*, 2. Painos, Oxford University Press, Oxford, **2012**. a) s. 349 b) s. 612 c) s. 621.
94. D. Falábu, *Synthesis, conformational analysis and complexation studies of resorcarene derivatives*, Research Report No. 89, väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, **2001**. a) s. 27 b) ss. 104-105 c) ss. 149-168.
95. T. Virtanen, *Tetrametoksisorsinareeni-bis-tiakruunujen välituotteiden syntetisoiminen*, LuK-projekti, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, orgaanisen kemian osasto, Jyväskylä, **2012**.

96. K. Helttunen, K. Salorinne, T. Barboza, H.C. Barbosa, A. Suhonen ja M. Nissinen, Cation binding resorcinarene bis-crowns: the effect of lower rim alkyl chain length on crystal packing and solid lipid nanoparticles, *New J. Chem.*, **2012**, *36*, 789-795.
97. K. Helttunen, laboratoriotyökirja, TBC-209, 4.4.**2013**.
98. L.M. Tunstad, J.A. Tucker, E. Dacanale, J. Weiser, J.A. Bryant, J.C. Sherman, R.C. Helgeson, C.B. Knobler ja D.J. Cram, Host-Guest Complexation. 48. Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 1305-1312.