



**TURUN  
YLIOPISTO**

# **Kemian kevät 2026**



**YHDESSÄ TOIMIVA KEMIA**

**LuK- ja FM-seminaari 22.-24.4.2026**



## SISÄLLYSLUETTELO

<b>Esipuhe</b>	2
<b>Ohjelma</b>	3
<b>Kestävän kehityksen materiaalien kemian linja</b>	6
<b>Lääkekehityksen kemian linja</b>	10
<b>Kemian opettaja</b>	14
<b>Bio-organisen kemian tutkimusryhmä</b>	16
Tutkimusryhmäesittely	17
LuK-esitelmien abstraktit	23
FM-esitelmien abstraktit	31
FT-vaiheen abstraktit	39
<b>CCMA / Neurometabolomics Research Group</b>	53
Tutkimusryhmäesittely	54
FT-vaiheen abstraktit	58
<b>Detektioteknologian tutkimusryhmä</b>	64
Tutkimusryhmäesittely	65
LuK-esitelmien abstraktit	70
FM-esitelmien abstraktit	73
FT-vaiheen abstraktit	77
<b>Kemian opetuksen ja oppimisen tutkimusryhmä</b>	81
Tutkimusryhmäesittely	82
LuK-esitelmien abstraktit	84
FM-esitelmien abstraktit	85
FT-vaiheen abstraktit	89
<b>Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä</b>	91
Tutkimusryhmäesittely	92
LuK-esitelmien abstraktit	98
FM-esitelmien abstraktit	106
FT-vaiheen abstraktit	111
<b>Materiaalikemian tutkimusryhmä</b>	129
Tutkimusryhmäesittely	130
LuK-esitelmien abstraktit	136
FM-esitelmien abstraktit	139
FT-vaiheen abstraktit	145
<b>Radiofarmaseuttisen kemian tutkimusryhmä</b>	155
Tutkimusryhmäesittely	156
LuK-esitelmien abstraktit	161
FM-esitelmien abstraktit	136
FT-vaiheen abstraktit	164
<b>Smart energy materials research group</b>	176
Tutkimusryhmäesittely	177
FM-esitelmien abstraktit	182
FT-vaiheen abstraktit	186
<b>Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä</b>	185
Tutkimusryhmäesittely	186
LuK-esitelmien abstraktit	192
FM-esitelmien abstraktit	197
FT-vaiheen abstraktit	206
<b>Henkilöhakemisto</b>	218

Hyvät kemian ystävät,

Tervetuloa vuoden 2026 Kemian kevät -tapahtumaan!

Tämän vuoden Kemian kevät -tapahtuma on järjestyksessään jo 18. tällaisessa muodossa järjestetty Turun yliopiston Kemian laitoksen opiskelijoiden tutkimustöitä esittelevä symposiumi. Töitään esittelee nyt 30 kandidaiheen opiskelijaa sekä 38 maisterivaiheen opiskelijaa. Näistä jälkimmäinen on Kemian kevään historian suurin määrä FM-opiskelijoita, kun taas kokonaismäärä noudattaa muutaman viime vuoden aikana vakiintunutta trendiä.

Tällä kertaa teemana on ”Yhdessä toimiva kemia”. Niinpä tapahtuman sessioita ei tänä vuonna olekaan jaoteltu perinteiseen tapaan tutkimusryhmiin perustuen, vaan yleisempien teemojen mukaan. Tämä kuvaa sitä miten laitoksemme eri tutkimusryhmät pyrkivät kohti samanlaisia, yhteisiä, tavoitteita vähän erilaisista näkökulmista.

Kestävän yhteiskunnan ratkaisujen sessiot yhdistävät työt, joissa on tutkittu kestävän kehityksen yhteiskunnallisiin tukipilareihin liittyviä asioita. Teemoja ovat esimerkiksi hyvä koulutus, puhdas energia, kestävä teollisuus sekä kestävä kaupungit ja yhteisöt, joihin on pureuduttu energiatehokkaiden teknologioiden, sensorien, ympäristöystävällisempien kemiallisten synteiesien sekä tulevaisuuden asiantuntijoiden kasvattamisen näkökulmista.

Terveyden ratkaisujen sessiot kokoavat työt, joissa on tutkittu asioita, joilla voitaisiin tulevaisuudessa parantaa ihmisten terveyttä ja hyvinvointia. Nämä pitävät sisällään mm. jäteveden puhdistusta, toiminnallisia implantteja, antimikrobisia ja diagnostisia yhdisteitä sekä lääkeaineen annosteluun soveltuvia teknologioita.

Menetelmäkehityksen sessioissa opiskelijamme esittelevät töitä, joissa he ovat kehittäneet kokonaan uusia tai parannelleet vanhoja menetelmiä. Näitä ovat esimerkiksi synteesi- tai opetusprotokollat, kemialliset ja kasvatustieteelliset analyysimenetelmät sekä laitteistot. Menetelmäkehityksen sessioiden työt ovat vahvassa yhteydessä kestävän yhteiskunnan ja terveyden ratkaisujen sessioihin, sillä kukin uusista menetelmistä vie lähemmäs uusia ratkaisuja.

Tämän vuoden teemamme pohjautuu myös kemian luonteeseen tieteenä: kemian tutkimuksen tavoitteiden saavuttaminen pitää luonnollisesti sisällään yhteistyötä sekä eri kemian osa-alueiden välillä että yli tieteenalojen rajojen. Kemia on keskeinen osa sitä eri tieteiden muodostamaa yhdessä toimivaa työkalupakkia, jonka avulla maapallon nykyiset ja tulevat haasteet voidaan ratkaista.

Abstraktien perusteella näyttää siltä, että tänäkin vuonna on luvassa mielenkiintoinen ja korkeatasoinen Kemian kevät. Siitä kuuluvat suuret kiitokset kaikille, jotka ovat mahdollistaneet tapahtuman toteutumisen – opiskelijoille, ohjaajille, järjestelyihin osallistuneille sekä tapahtuman tukijoille. Tätä on yhteistyöllä toimiva kemia.

Hyvää kemian kevättä 2026!

Prof. Mika Lastusaari, Kemian laitoksen johtaja.

30.3.2026

## Keskiviikko 22.4.

### 8.35-8.45 Tapahtuman avaus (laitoksen johtaja, prof. Mika Lastusaari)

### 8.45-8.55 Turun Kemistikerho ry

#### 8.55-9.49 Kestävän yhteiskunnan ratkaisut (Henri Kivelä)

8.55 LuK Jenny Lindgren	(Materiaalikemia)	137
9.01 LuK Iina Pulkka	(Bio-orgaaninen kemia)	29
9.07 LuK Markus Kärpijoki	(Älykkäiden materiaalien kemia)	193
9.13 LuK Pauliina Tolvanen	(Materiaalikemia)	138
9.19 LuK Inka Kuivasniemi	(Kemian opetus ja oppiminen)	84
9.25 LuK Nanna Elomaa	(Älykkäiden materiaalien kemia)	192
9.31 LuK Anni Aaku	(Detektioteknologia)	70
9.37 LuK Ella Haimakainen	(Materiaalikemia)	136
9.43 LuK Nelli Kärkkäinen	(Bio-orgaaninen kemia)	26

### 9.49-9.55 LuK-valokuvaus

### 9.49-10.10 Kahvitauko

#### 10.10-11.16 Menetelmäkehitys (Anu Airaksinen)

10.10 LuK Heleena Hopia	(Bio-orgaaninen kemia)	25
10.16 LuK Jenny Aarnio	(Luonnonyhdistekemia)	98
10.22 LuK Ylva Nordquist	(Bio-orgaaninen kemia)	27
10.28 LuK Max Mäkilä	(Älykkäiden materiaalien kemia)	195
10.34 LuK Maarit Nurmi	(Detektioteknologia)	72
10.40 LuK Silja Arohonka	(Bio-orgaaninen kemia)	23
10.46 LuK Nanna Tuorila	(Luonnonyhdistekemia)	105
10.52 LuK Waltteri Elo	(Bio-orgaaninen kemia)	24
10.58 LuK Ella Virtanen	(Radiofarmaseuttinen kemia)	162
11.04 LuK Viivi Tuominen	(Bio-orgaaninen kemia)	30
11.10 LuK Johanna Kaiti	(Luonnonyhdistekemia)	100

### 11.16-12.15 Lounastauko

#### 12.15-13.15 Terveiden ratkaisut (Veli-Matti Vesterinen)

12.15 LuK Lilja Palomäki	(Luonnonyhdistekemia)	103
12.21 LuK Johannes Pekkola	(Bio-orgaaninen kemia)	28
12.27 LuK Emma Säkkinen	(Luonnonyhdistekemia)	104
12.33 LuK Aada Puosi	(Älykkäiden materiaalien kemia)	196
12.39 LuK Maiju Salmi	(Radiofarmaseuttinen kemia)	161
12.45 LuK Roosa Koskinen	(Luonnonyhdistekemia)	101
12.51 LuK Jenna Mäkilä	(Älykkäiden materiaalien kemia)	194
12.57 LuK Netta Lehtonen	(Luonnonyhdistekemia)	102
13.03 LuK Laura Laine	(Detektioteknologia)	71
13.09 LuK Emma Hyytiäinen	(Luonnonyhdistekemia)	99

### 13.15-13.30 Kahvitauko

#### 13.30-15.00 Tutkimusryhmäesittelyt

13.30 Bio-orgaaninen kemia	16
13.40 CCMA / Neurometabolomics	53
13.50 Detektioteknologia	64
14.00 Kemian opetus ja oppimisen tutkimus	81
14.10 Luonnonyhdistekemia	91
14.20 Materiaalikemia	129
14.30 Radiofarmaseuttinen kemia	155
14.40 Smart Energy Materials	176
14.50 Älykkäiden materiaalien kemia	185

#### 15.00- Posterinäyttely / Poster session

### 16.15- LuK-cocktailtilaisuus Aurumin 5. kerroksessa

## Torstai 23.4.

#### 8.30-10.00 Kestävän yhteiskunnan ratkaisut I (Ari Lehtonen)

8.30 FM Aki Frankberg	(Smart Energy Materials)	182
8.45 MSc Azizur Rahman	(Älykkäiden materiaalien kemia)	203
9.00 FM Katariina Varpio	(Materiaalikemia)	144
9.15 FM Laura Alakiikonen	(Kemian opetus ja oppiminen)	85
9.30 FM Aleksis Leppänen	(Bio-orgaaninen kemia)	32
9.45 MSc Chamodi Wickrama Arachchige	(Älykkäiden materiaalien kemia)	198

### 10.00-10.15 Kahvitauko

#### 10.15-11.30 Kestävän yhteiskunnan ratkaisut II (Petri Tähtinen)

10.15 FM Lyydia Ojamo	(Kemian opetus ja oppiminen)	87
10.30 FM Tinja Kylänpää	(Älykkäiden materiaalien kemia)	199
10.45 FM Mona Österman	(Bio-orgaaninen kemia)	38
11.00 FM Riku Kovanen	(Materiaalikemia)	142
11.15 FM Tommi Mäenpää	(Älykkäiden materiaalien kemia)	201

### 11.30-12.30 Lounastauko

#### 12.30-13.45 Terveiden ratkaisut I (Satu Mikkola)

12.30 MSc Asanka Narangoda	(Radiofarmaseuttinen kemia)	163
12.45 MSc Chidimma Eberinwa	(Materiaalikemia)	139
13.00 FM Jenni Ali-Penttilä	(Älykkäiden materiaalien kemia)	197
13.15 FM Mei Pham	(Detektioteknologia)	76
13.30 MSc Mohammad Fahad Ali	(Luonnonyhdistekemia)	106

### 13.45-14.00 Kahvitauko

**14.00-15.00 Terveiden ratkaisut II (Harri Härmä)**

14.15 FM Kaisa Miller	(Älykkäiden materiaalien kemia)	200
14.30 FM Nicola Nurmi	(Materiaalikemia)	143
14.45 FM Anu Kultalahti	(Detektioteknologia)	74
15.00 FM Joonatan Tuoresjärvi	(Älykkäiden materiaalien kemia)	205

**15.00-15.15 Tauko**

**15.15-16.15 Menetelmäkehitys I (Tuomas Lönnberg)**

15.15 MSc Hafsa Mohamed	(Bio-organainen kemia)	34
15.30 FM Emmi Pulkkinen	(Kemian opetus ja oppiminen)	88
15.45 FM Akseli Korkeamäki	(Materiaalikemia)	141
16.00 FM Eevi Kallio	(Bio-organainen kemia)	31

**Perjantai 24.4.**

**8.30-9.45 Menetelmäkehitys II (Mikko Ora)**

8.30 MSc Rajith Perera	(Älykkäiden materiaalien kemia)	202
8.45 FM Olivia Kuivala	(Detektioteknologia)	73
9.00 MSc Yohani Thalansuriya	(Bio-organainen kemia)	35
9.15 FM Siiri Suuronen	(Luonnonyhdistekemia)	109
9.30 FM Riina Hyypiä	(Kemian opetus ja oppiminen)	86

**9.45-10.00 Kahvitauko**

**10.00-11.00 Menetelmäkehitys III (Pia Damlin)**

10.00 FM Justus Hakamäki	(Luonnonyhdistekemia)	107
10.15 MSc Madeeha	(Bio-organainen kemia)	33
10.30 FM Sofia Karivieri	(Materiaalikemia)	140
10.45 MSc Patalee Weerasinghe	(Luonnonyhdistekemia)	110

**11.00-12.00 Lounastauko**

**12.00-13.15 Menetelmäkehitys IV (Juha-Pekka Salminen)**

12.00 FM Pihla Peltomäki	(Bio-organainen kemia)	36
12.15 MSc Sanele Sibanda	(Älykkäiden materiaalien kemia)	204
12.30 FM Dahir Mohamed	(Detektioteknologia)	75
12.45 MSc Maruf Zaman	(Bio-organainen kemia)	37
13.00 FM Maria Hemmi	(Luonnonyhdistekemia)	108

**13.15 Tapahtuman päätös (laitoksen johtaja, prof. Mika Lastusaari)**

**13.15-13.20 FM/MSc valokuvaus / Group photo**

**18.00-22.00 Iltajuhla**

## KESTÄVÄN KEHITYKSEN MATERIAALIEN KEMIA: HALUATKO VALMISTAA, KEHITTÄÄ, KEKSIÄ TAI SUUNNITELLA UUSIA KESTÄVÄN KEHITYKSEN MATERIAALEJA JA TEKNOLOGIOITA TAI ANALYYSIMENETELMIÄ?

Prof. Carita Kvarnström, prof. Mika Lastusaari, yliopistonlehtori Ari Lehtonen,  
apulaisprof. Jovana Milić

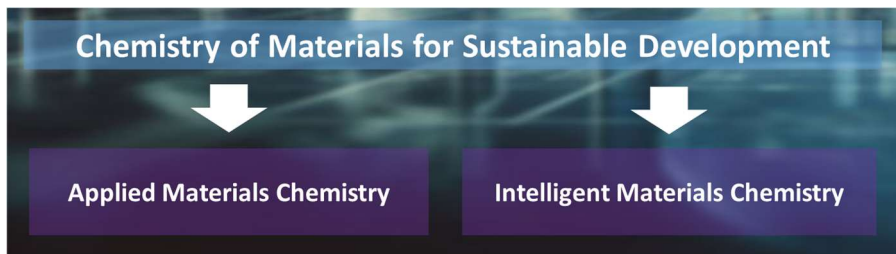
*Kemian laitos, 20014 Turun yliopisto*

s-posti: [carita.kvarnstrom@utu.fi](mailto:carita.kvarnstrom@utu.fi), [mika.lastusaari@utu.fi](mailto:mika.lastusaari@utu.fi), [ari.lehtonen@utu.fi](mailto:ari.lehtonen@utu.fi),  
[jovana.milic@utu.fi](mailto:jovana.milic@utu.fi)

Kestävän kehityksen materiaalien kemian pääaineessa opiskelija oppii työelämässä tärkeät taidot koskien erilaisia moderneja synteesi- ja analyysimenetelmiä sekä teoriaa niiden takana. Näitä opitaan esimerkiksi seuraavissa aihepiireissä: uusien molekyylien, materiaalien ja teknologioiden suunnittelu sekä synteesi, synteesi- ja analyysimenetelmien kehitys, toimintamekanismien selvitys sekä materiaalien ja teknologioiden testaus käytännön sovelluksiin.

### KOLME TUTKIMUSRYHMÄÄ

Kestävän kehityksen materiaalien kemian opetuksesta ja tutkimuksesta vastaa kolme tutkimusryhmää: Materiaalikemian tutkimusryhmä ([mcrg.utu.fi/](http://mcrg.utu.fi/)), Smart Energy Materials -ryhmä ([sites.utu.fi/smat/](http://sites.utu.fi/smat/)) ja Älykkäiden materiaalien kemian ryhmä ([imc.utu.fi/](http://imc.utu.fi/)). Materiaalikemian ryhmä ja Smart Energy Materials -ryhmä tarjoavat yhteisen temaattisen opetuksen (Applied Materials Chemistry) ja Älykkäiden materiaalien kemian ryhmällä on omansa (Intelligent Materials Chemistry). Kunkin tutkimusryhmän opetus sisältyy sekä suomenkieliseen maisteriohjelmaan että kansainväliseen ohjelmaan (MDP in Exact Sciences, Chemistry of Materials for Sustainable Development).



Kuva 1. Kestävän kehityksen materiaalien kemian opiskelijat valitsevat yhden kahdesta temaattisesta erikoistumisalasta, joihin he syventyvät kurssien ja laboratoriprojektien kautta. Soveltavan materiaalikemian opetus järjestetään kahden tutkimusryhmän yhteistyönä

### LUK-TYÖAIHE MAISTERIVAIHETTA SILMÄLLÄ PITÄEN

Kestävän kehityksen materiaalien kemian pääaineen kahden temaattisen erikoistumisalan sisällä kestävän kehityksen materiaalien kemiaa lähestytään neljästä eri näkökulmasta.

Soveltava materiaalikemia:

1. Materiaalikemian ryhmässä opitaan toiminnallisten materiaalien synteesiä ja karakterisointia eri mittausmenetelmillä sekä soveltamista esim. hiilidioksidin muokkaamiseen hyötykemikaaleiksi, jäteveden puhdistukseen, vedyn tuotantoon tai superkondensaattoreissa.
2. Smart Energy Materials -ryhmässä opitaan erilaisten älykkäiden hybridimateriaalien supramolekylaarista suunnittelua, synteesiä sekä käyttöä uusiutuvan energian muuntamiseen tarkoitetuissa systeemeissä, kuten aurinkokennoissa ja aivojen inspiroimassa tietojenkäsittelyssä

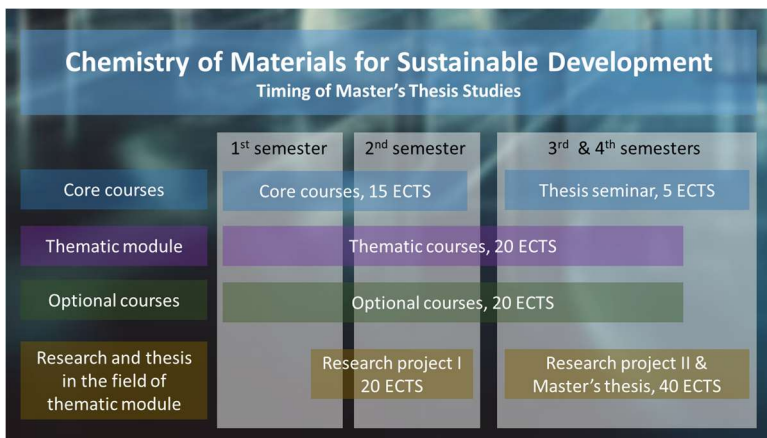
Älykkäiden materiaalien kemia:

3. Älykkäiden materiaalien kemian ryhmän metalli-orgaanisessa suuntauksessa opitaan valmistamaan ja karakterisoimaan metallikomplekseja ja koordinaatiopolymeerejä, mukaan lukien huokoiset metalli-orgaaniset runkorakenteet, sekä tutkimaan niiden katalyyttisiä sovellutuksia.
4. Älykkäiden materiaalien kemian ryhmän fotonisten materiaalien suuntauksessa opitaan älykkäiden materiaalien suunnittelua, synteesiä, karakterisointia, mekanismien ymmärrystä ja soveltamista erilaisissa kestäväen kehityksen kohteissa, kuten valaistuksessa, sensoreissa ja kuvantamisessa.

Kuhunkin näistä neljästä voi erikoistua jo LuK-työssä, joten LuK-työstä saa hyvän pohjan kunkin näkökulman perusteisiin ja samalla tuleviin maisterivaiheen tutkimusprojekteihin. On silti hyvä muistaa, että LuK-vaiheessa tehty suuntautumisvalinta ei sulje pois mahdollisuutta vaihtaa maisterivaiheessa johonkin toiseen aihepiiriin esim. Kemian laitoksen sisällä.

## MAISTERIOPINTOJEN AIKATAULU

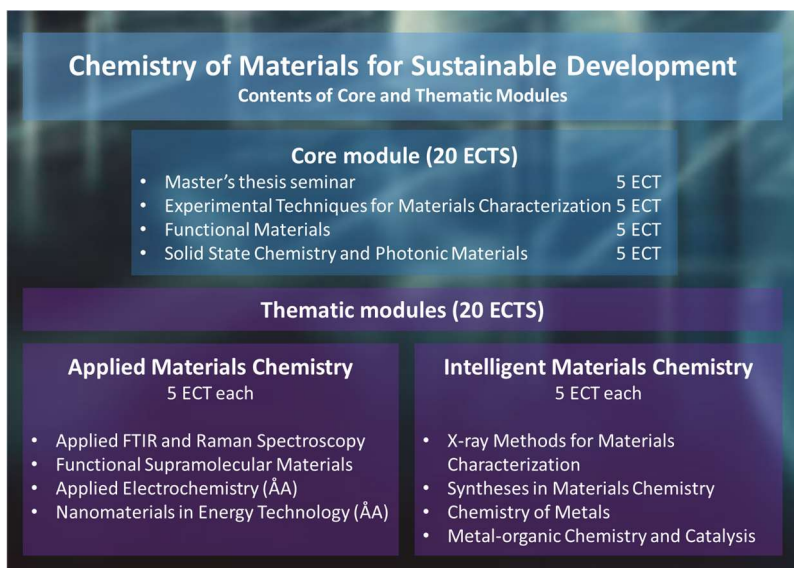
Maisteriopinnot ovat kaksivuotiset. Kaikille kaikille pakolliset ns. core-kurssit luennoidaan useimmiten joka toinen vuosi, mutta poikkeuksena on core-kurssi Solid State Chemistry and Photonic Materials, joka on ohjelmassa joka vuosi. Temaattiset kurssit (teemojen Soveltava materiaalikemia ja Älykkäiden materiaalien kemia alla) järjestetään joka toinen vuosi. On hyvä suorittaa suuri osa luentokursseista ja Tutkimusprojekti I ensimmäisen opintovuoden aikana, jolloin toisena vuonna pääsee keskittymään Tutkimusprojekti II:een ja pro gradu -tutkielmaan. Tutkielma kirjoitetaan tieteellisen artikkelin muotoon ja sen kirjoittamisen tueksi järjestetään graduseminaari. Opiskelijan on syytä tehdä opintojen FM-HOPS ajoissa jo ennen maisterivaiheen opintojen aloittamista. Tutkimusprojektit ja tutkielmaan liittyvä kokeellinen työ on mahdollista tehdä myös yliopiston ulkopuolella, mutta tämä vaatii aina neuvotteluja asianomaisten vastuuolettajien kanssa. Kuva 2 kertoo opintojen ohjeellisen suoritusaikataulun.



Kuva 2. Kestävän kehityksen materiaalien kemian opintojen sisältö. Ensimmäisenä vuonna keskitytään kursseihin ja Tutkimusprojekti I:een. Toisena vuonna pääpaino on Tutkimusprojekti II:ssa ja siihen pohjautuvassa pro gradu –tutkielmassa, joka kirjoitetaan tieteellisen julkaisun muotoon. Opintoja selkeyttää ennen neljättä vuotta tehtävä FM-HOPS.

### TEMAATTISET KURSSIT JA TUTKIMUSPROJEKTIT I JA II

Soveltavan materiaalikemian ja älykkäiden materiaalien kemian core-kurssit ja temaattiset kurssit (Kuva 3) tukevat opiskelijan erikoistumista erikoistumisalaansa ja antavat hyvän pohjan jatko-opintoihin ja työelämään.



Kuva 3. Kestävän kehityksen materiaalien kemian core-kurssit ja temaattiset kurssit.

## MIHIN TÖIHIN VALMISTUMISEN JÄLKEEN?

Valmiit maisterit voivat siirtyä jatko-opintoihin tai työtehtäviin teollisuudessa ym. yrityksissä ja yhteisöissä. Turun seudulla on suuri kemian teollisuuden keskittymä ja paljon pieniä start up – yrityksiä, jotka tarjoavat työpaikkoja kemisteille. Jatko-opinnoista kiinnostuneiden kannattaa hyvissä ajoin ottaa yhteyttä mahdolliseen ohjaajaan, jolloin tutkimussuunnitelma- ja rahoitusasioita voidaan rauhassa miettiä. Rahoitusta jatko-opintoihin voi saada esimerkiksi Turun yliopiston UTUGS-tutkijakoulun eksaktien tieteiden EXACTUS-tohtoriohjelmasta ([www.utu.fi/fi/tutkimus/tutkijakoulu/eksaktien-tieteiden-tohtoriohjelma](http://www.utu.fi/fi/tutkimus/tutkijakoulu/eksaktien-tieteiden-tohtoriohjelma)), kemian laitoksen ulkoisen rahoituksen tutkimusprojekteista sekä monilta kotimaisilta säätiöiltä. Rahoitus on erittäin kilpailtua, joten jatko-opintoihin tähtäävän kannattaa pyrkiä suorittamaan opintonsa mahdollisimman hyvin arvosanoin.

Teollisuudessa tyypillisiä työpaikkoja Turun seudulla ovat mm. Delsitech, Nordkalk, Paroc, Gasera, Renotec, TopAnalytica, Comptec, Kiilto, Revvity, Radiometer, Orion ja muualla Suomessa esim. Tikkurila, Borealis, VWR, Canatu, UPM, Teknos, Orion, Yara. Työtehtävät sijoittuvat tavallisesti tutkimukseen, tuotekehitykseen, laadunvalvontaan sekä analytiikkaan. Tohtorit työllistyvät samoihin tutkimusaloihin tutkijoiksi ja johtotehtäviin.

## LISÄTIETOJA

Lisätietoja Kestävän kehityksen materiaalien kemian tutkimusryhmistä löytyy tämän kirjan sivuilta 129 (Materiaalikemia), 176 (Smart Energy Materials) ja 185 (Älykkäiden materiaalien kemia) sekä ryhmien internetsivuilta (ks. tämän jutun ensimmäinen kappale).



Kuvat: Suvi Harvisalo, Turun yliopisto (vas. ja kesk.), Hanna Oksanen, Turun yliopisto (oik.)

## LÄÄKEKEHITYKSEN KEMIAA: HALUATKO LÖYTÄÄ, TUNNISTAA, KVANTITOIDA, SUUNNITELLA, VALMISTAA TAI KOHDENTAA UUSIA LÄÄKEAINEITA, TAI KEHITTÄÄ NIILLE ANALYYSIMENETELMIÄ?

yliopistonlehtori Harri Härmä, prof. Tuomas Lönnberg, prof. Anu Airaksinen, prof. Juha-Pekka Salminen, prof. Pasi Virta

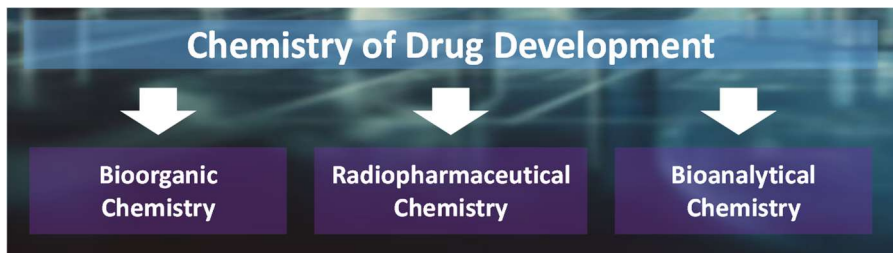
*Lääkekehityksen kemia, Kemian laitos, 20014 Turun yliopisto*

*s-posti: [pasi.virta@utu.fi](mailto:pasi.virta@utu.fi), [anu.airaksinen@utu.fi](mailto:anu.airaksinen@utu.fi), [harri.harma@utu.fi](mailto:harri.harma@utu.fi) ja [j-p.salminen@utu.fi](mailto:j-p.salminen@utu.fi)*

Lääkekehityksen kemian pääaineissa opiskelija varustetaan työelämän kannalta relevanteilla teoreettisilla ja käytännön taidoilla yhdessä tai useammassa seuraavista aihepiireistä: uusien lääkeaineiden suunnittelu ja synteesi, lääkeaineiden radioleimaus ja kudospesifinen kohdentaminen, sekä lääkeaineiden kartoitus, menetelmäkehitys ja aktiivisuuden määrittäminen. Lisäksi opiskelija oppii käyttämään moderneja kvalitatiivisia ja kvantitatiivisia analyysimenetelmiä.

**Suomenkielinen ja kansainvälinen maisteriohjelma neljän tutkimusryhmän yhteistyönä**

Lääkekehityksen kemian opetus ja tutkimus tapahtuu neljässä tutkimusryhmässä: bio-organisen kemian (<http://bioorganic.utu.fi>), detektioteknologian (<https://sites.utu.fi/reagentanalytics/>), luonnonyhdistekemian (<http://naturalchemistry.utu.fi/>) ja radiofarmaseuttisen kemian (<https://turkupetcentre.fi/research-strategy/pet-radiochemistry-research/>) tutkimusryhmässä. Bio-organisella ja radiofarmaseuttisella kemialla on oma temaattinen opetustarjontansa. Bioanalyttisen kemian opetus järjestetään yhteistyössä detektioteknologian ja luonnonyhdistekemian ryhmien kesken (kuva 1).



**Kuva 1.** Lääkekehityksen kemian opiskelijat valitsevat yhden kolmesta temaattisesta erikoistumisalasta, johon he syvenyvät kurssien ja laboratorioprojektien kautta. Näillä aloilla on lisäksi yhteisiä kursseja ja erikoistua voi myös kahta alaa sovitusti yhdistelemällä. Bioanalyttisen kemian opetus järjestetään kahden tutkimusryhmän yhteistyönä.

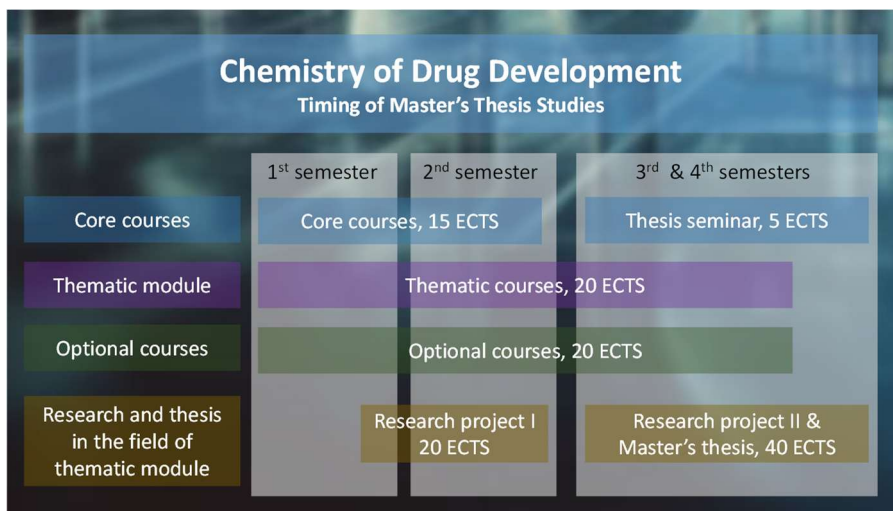
**Maisterivaiheen valintoja on hyvä miettiä jo toisena vuonna LuK-työaihetta valittaessa**

Lääkekehityksen kemian pääaineen kolme temaattista erikoistumisalaa lähestyvät lääkekehityksen kemiaa eri perspektiiveistä. Bio-organisessa ja radiofarmaseuttisessa kemiassa opitaan valmistamaan potentiaalisia lääkeyhdisteitä ja diagnostisia työkaluja sekä tutkimaan lääkeainekandidaattien alustavia farmako- ja dianoforisia ominaisuuksia. Bioanalyttisessä kemiassa potentiaalisille lääkeaineille kehitetään analyttisiä menetelmiä ja yhdisteitä kartoitetaan analyysimenetelmien avulla.

Nämä kaikki kolme erikoistumisalaa ovat edustettuina omina vaihtoehtoinaan jo LuK-työtä valittaessa. Huolimatta maisteriopintojen modulaarisuudesta, on suositeltavaa miettiä jo tuossa vaiheessa mille lääkekehityksen kemian alalle haluaa maisterivaiheessa erikoistua. Tällöin LuK-työ ja –tutkielma antavat vankan sysäyksen oikeaan suuntaan jo kolmannen opiskeluvuoden aikana. Kannattaa jutella tutkimusryhmien johtajien kanssa, jos LuK-vaiheen valinnoissa on kysyttävää.

### Maisterivaiheen opintojen ajoituksen aikataulu

Lääkekehityksen kemian opetus järjestetään niin, että kaikille pakolliset ns. core-kurssit järjestetään joka vuosi. Temaattiset kurssit sen sijaan järjestetään pääosin joka toinen vuosi, jolloin ne voidaan suorittaa tasaisesti kahden vuoden aikana. Opintojen ajoittamisessa pyritään siihen, että ensimmäisenä vuonna on mahdollista suorittaa 40 op verran kursseja + Tutkimusprojekti I, jolloin toiselle vuodelle kursseja jää vain 15 op verran. Näin toisena vuonna on mahdollista keskittyä Tutkimusprojekti II:een ja siihen liittyvään pro gradu –tutkielmaan sekä näitä molempia tukevaan Graduseminariin (kuva 2).



**Kuva 2.** Lääkekehityksen kemian maisterivaiheen opinnot kestävät kaksi vuotta. Ensimmäisenä vuonna keskitytään kursseihin ja Tutkimusprojekti I:een. Toisena vuonna pääpaino on Tutkimusprojekti II:ssa ja siihen pohjautuvassa pro gradu –tutkielmassa, joka kirjoitetaan tieteellisen julkaisun muotoon. Opintoja selkeyttää ennen neljättä vuotta tehtävä FM-HOPS.

### *Temaattiset kurssit sekä Tutkimusprojektit I ja II edustavat valittua erikoistumisalaa*

Bio-orgaanisen kemian, radiofarmaseuttisen kemian ja bioanalyttisen kemian core-kurssien ja temaattisten kurssien (kuva 3) sisältö on suunniteltu niin, että ne tukevat opiskelijan erikoistumista näille aloille, tarjoten samalla teoreettisen ja käytännön tietoperustan, josta olisi mahdollisimman paljon hyötyä opiskelijan jatkaessa jatko-opintoihin tai työelämään. Tutkimusprojekti I ja/tai II ja jälkimmäiseen liittyvä pro gradu on mahdollista tehdä yhteistyössä muun tutkimusorganisaation tai yrityksen kanssa, jos se on erikoistumisalaa vetävän professorin näkemyksen mukaan opiskelijan etujen mukaista. Nämä neuvottelut käydään tapauskohtaisesti yhteistyökumppanin, opiskelijan ja tutkimusryhmän edustajan kesken.

Chemistry of Drug Development	
Contents of Core and Thematic Modules	
<b>Core module (20 ECTS)</b>	
• Master's thesis seminar	5 ECT
• Structure & Reactivity I	5 ECT
• Bioanalytical Techniques	5 ECT
• LC-MS and its Applications	5 ECT
<b>Thematic modules (20 ECTS)</b>	
<b>Bioorganic Chemistry</b>	<b>Radiopharmaceutical Chemistry</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bioorganic Chemistry 5 ECT</li> <li>• Medicinal Chemistry 5ECT</li> <li>• Physical Organic Chemistry 5 ECT</li> <li>• Structure &amp; Reactivity II 5 ECT</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fundamentals of Radiochemistry 2 ECT</li> <li>• Measuring Techniques in Radiochemistry 8 ECT</li> <li>• Radiopharmaceutical Chemistry 5 ECT</li> <li>• Radiosynthetic Techniques 5 ECT</li> </ul>
	<b>Bioanalytic Chemistry</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Structure, Activity and Quantitation Methods 5 ECT</li> <li>• Screening of Plants for Bioactivity and Bioactive Compounds 5 ECT</li> <li>• Analytical Separation Techniques 5 ECT</li> <li>• Identification of Bioactivities by UV, MS and MS/MS Spectra 5 ECT</li> </ul>

**Kuva 3.** Lääkekehityksen kemian kurssirakenne. Osa listatuista teemattisista kurseista on mahdollista vaihtaa erikoistumisalojen välillä tai Åbo Akademin kemian tarjoamien kurssien kanssa. Valinnaisiin opintoihin löytyy vaihtoehtoja myös Biolääketieteen laitoksen Drug Discovery and Development –maisteriohjelman kurssitarjonnasta.

### Tyypilliset työtehtävät valmistumisen jälkeen

Lääkekehityksen kemian pääaineesta valmistuvat maisterit siirtyvät joko töihin teollisuuteen tai jatkavat tohtoriopintoihin. Tutkijan uralle erikoistuvien on mahdollista anoa väitöskirjatutkijan paikkaa Turun yliopiston tutkijakoulusta, jossa lääkekehityksen kemian opiskelijat voivat saada paikan joko Eksaktien tieteiden tohtoriohjelmasta (<https://www.utu.fi/fi/tutkimus/tutkijakoulu/eksaktien-tieteiden-tohtoriohjelma>) tai Lääketutkimuksen ja diagnostiikan tohtoriohjelmasta (<https://www.utu.fi/fi/tutkimus/tutkijakoulu/laaketutkimuksen-ja-diagnostiikan-tohtoriohjelma>).

Jos tavoittelet tohtoriopintoja, sinulle on eduksi, jos suoritat pääaineen opinnot erinomaisin arvosanoin. Tohtoriopinnot kannattaa ottaa puheeksi tutkimusryhmää vetävän professorin kanssa jo hyvissä ajoin, esimerkiksi Tutkimusprojekti II:n aikana.

Teollisuudessa varsin tyypillisiä työpaikkoja Turun seudulla ovat Bayer, Orion, Revvity, Radiometer, Biovian, Organon, Seqens sekä pienemmät bio/kemian alan yritykset. Työtehtävistä yleisimpiä ovat tutkija, tuotekehityskemisti, synteetikemisti, laadunvalvontakemisti, analyysikemisti ja bioanalytikko. Tohtorit työllistyvät samoihin tutkimusaloihin tutkijoiksi ja johtotehtäviin.

**Lisätietoja lääkekehityksen kemian tutkimusryhmistä löytyy sivuilta 16-80, 91-128, 155-175**  
Bio-orgaanisen kemian tutkimusryhmä on esitelty tarkemmin sivuilla 16-52, radiofarmaseuttisen kemian tutkimusryhmä sivuilla 155-175, detektioteknologian tutkimusryhmä sivuilla 64-80 ja luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä sivuilla 91-128.



## KEMIAN OPETTAJAKSI OPISKELEMINEN

Yliopistonlehtori Veli-Matti Vesterinen

*Kemian laitos, 20014 Turun yliopisto*  
*s-posti: [veli-matti.vesterinen@utu.fi](mailto:veli-matti.vesterinen@utu.fi)*

Kemian opettajan tutkinto-ohjelmassa opintonsa suorittaneet opettajat saavat pätevyuden kemian aineenopettajaksi peruskouluun, lukioon sekä ammattikoulutukseen. Valmistuneet ovat kemian opetuksen ammattilaisia, jotka osaavat laaja-alaisesti kemiaa sekä hallitsevat erityisesti kemian opetukseen ja oppimiseen liittyvät kysymykset. Suomessa peruskoulujen ja lukioiden opetussuunnitelmat on laadittu suhteellisen väljästi, jolloin opettajalla on suuri vastuu sekä opetusmenetelmistä että opetuksen sisällöstä. Tämä edellyttää kemian aineenopettajilta laajaa tietämystä kemian oppimisesta ja opetuksesta, kemian eri aloista ja niillä käytettävistä tutkimusmenetelmistä sekä kemian yhteiskunnallisesta merkityksestä. Tämä seikka otetaan koulutuksessa huomioon siten, että kemian opetuksen ja oppimisen opinnot tapahtuvat jo kandivaiheesta saakka rinnakkain kemian opintojen kanssa. Tällä tavoin aineenhallinnasta muodostuu yhdessä kasvatustieteen tiedon ja taitojen kanssa opetuksessa vaadittava elävä kokonaisuus.

### **Kemian opetuksen suuntaavat opinnot LuK-vaiheessa**

Tutkimuksellinen laboratoriotyöskentely on keskeinen osa kemian opetusta ja oppimista. Kemian opettajuuteen suuntaavat opinnot aloitetaan kursilla Tutkimuksellinen kemian opetus (5 op), jossa tutustutaan kokeellisuuden ja tutkimuksellisuuden roolin kemian oppimisessa ja opetuksessa.

Aineenopettajan opinnot sisältävät kemian ja kemian opetuksen opintojen lisäksi myös toisen opetettavan aineen opintoja sekä opettajan pedagogisia opintoja. Sivuaineista suosituimmat ovat matematiikka ja fysiikka, mutta yhä useampi on opiskellut lisäksi myös muita luonnontieteitä kuten biologiaa tai maantiedettä.

Kemian aineenopettajakoulutuksessa LuK-tutkinnon laajuus on 180-opintopistettä. Opintoihin sisältyvät seuraavat kokonaisuudet:

- Kemian sekä kemian opetuksen opinnot (90 op)
- Toisen opetettavan aineen opinnot (60 op)
- Kieli ja viestintäopinnot (10 op)
- Muita opintoja (20 op)

### **Kemian opettajan maisteriopinnot**

Opettajan pedagogiset opinnot suoritetaan LuK-tutkinnon jälkeen osana maisteriopintoja neljäntenä opiskeluvuonna. Näihin opintoihin sisältyy kasvatustieteen opintoja sekä harjoittelukouluissa suoritettavat opetusharjoittelut.

Maisteriopinnot kemian opettajan tutkimusohjelmassa sisältävät tutkimusprojektin ja pro gradu -tutkielman lisäksi useita muita kemian opetukseen liittyviä kursseja. Monet näistä kursseista järjestetään yhteistyössä tiedekunnan muun laitosten kanssa. Tiedekunnan kanssa yhteistyössä järjestettävillä kursseilla aiheina ovat esimerkiksi sähköiset oppimisympäristöt ja ylioppilaskoe sekä kestävä kehityksen kasvatusta.

Kemian opettajan tutkinto-ohjelmassa maisteriopintojen laajuus on 120-opintopistettä ja ne sisältävät seuraavat kokonaisuudet:

- Kemian opettajan pro gradu -tutkielma (20 op)
- Kemian sekä kemian opetuksen syventävät opinnot (40 op)
- Opettajan pedagogiset opinnot, aineenopettajakoulutus (60 op)

### **Kemian aineenopettajan ja luokanopettajan opinnot**

Vuodesta 2022 kemian laitoksella on opiskellut myös opiskelijoita, jotka opiskelevat kemian, toisen opettavan aineen ja opettajan pedagogisten opintojen lisäksi perusopetuksessa opetettavien aineiden ja aihekokonaisuuksien monialaiset opintoja. Nämä opinnot antavat ohjelmasta valmistuville pätevyyden toimia kemian aineenopettajan tehtävien lisäksi myös luokanopettajana alakoulussa.

Kemian aineenopettajan ja luokanopettajan LuK-tutkinnon laajuus on 180-opintopistettä. Opintoihin sisältyvät seuraavat kokonaisuudet:

- Kemian sekä kemian opetuksen opinnot (70 op)
- Perusopetuksessa opetettavien aineiden ja aihekokonaisuuksien monialaiset opinnot (60 op)
- Toisen opettavan aineen opinnot (25 op)
- Opettajan pedagogiset opinnot (8 op)
- Kieli ja viestintäopinnot (9 op)
- Muita opintoja (8 op)

Kemian opettajan ja luokanopettajan tutkinto-ohjelmassa maisteriopintojen laajuus on 120-opintopistettä ja ne sisältävät seuraavat kokonaisuudet:

- Kemian opettajan pro gradu -tutkielma (20 op)
- Kemian sekä kemian opetuksen syventävät opinnot (40 op)
- Opettajan pedagogiset opinnot (58 op)
- Muita opintoja (2 op)

### **Työllistyminen ja jatko-opinnot**

Valmistuminen kemian opettajan tutkinto-ohjelmasta antaa pätevyyden toimia aineenopettajana peruskouluissa, lukioissa sekä ammatillisessa koulutuksessa. Valtaosa valmistuneista työllistyykin opettajan tehtäviin. Valmistuneita työllistyy kuitenkin myös erilaisiin kemian tai opetuksen ja oppimisen asiantuntijatehtäviin. Opinnot antavat myös jatko-opintokelpoisuuden ja kemian opetuksen ja oppimisen tutkimuksesta kiinnostuneet voivat jatkaa opintojaan väitöskirjatutkijoina.

# BIO-ORGAANISEN KEMIAN TUTKIMUSRYHMÄ

## BIOMOLEKYYLIEN KEMIAA

prof. Tuomas Lönnberg ja prof. Pasi Virta

*Bio-organisen kemian tutkimusryhmä, <http://bioorganic.utu.fi>*

*Kemian laitos, 20014 Turun yliopisto*

*s-posti: [tuarlo@utu.fi](mailto:tuarlo@utu.fi), [pamavi@utu.fi](mailto:pamavi@utu.fi)*

Bio-organisen kemian tutkimus on keskittynyt biopolymeerien; peptidien, hiilihydraattien ja nukleiinihappojen kemiaan. Keskeisimpinä tutkimuksen kohteina ovat oligonukleotidit ja niiden konjugaatit. Konjugoitavina ryhminä toimivat yleensä muut funktionaaliset biopolymeerit. Tavoitteena on nukleiinihappojen manipuloiminen solubiologian, lääkekehityksen ja diagnostiikan tarpeisiin. Ryhmämme tekee yhteistyötä myös lääketieteellisuuden kanssa, jossa mielenkiinto suuren molekyylipainon biologisiin lääkkeisiin (RNA-rokotteet, terapeuttiset oligonukleotidit, peptidit/vasta-ainelääkkeet) on kasvussa. Tutkimus ei keskity pelkästään uudenlaisten lääkeainehoiden ja niiden täsmälääkeominaisuuksien kehittelyyn, vaan pyrimme myös tehostamaan itse syntetiikkaa kestäväen kehityksen standardit huomioiden. Synteettisen kemian lisäksi toimintamme edellyttää monimuotoisen analytiikan hallintaa, johon opiskelijat pääsevät ryhmässämme tutustumaan. HPLC-, massa-, NMR-, UV- ja CD-spektroskopian lisäksi rutiinianalytiikaksemme ovat vakiintuneet esimerkiksi isoterminen titrauskalorimetria (ITC), dynaaminen valonsironta (DLS), erilaiset elektrofooresitekniikat ja kokoerottelukromatografia ja tähän yhdistetty valonsirontadetektointi (SEC-MALS). Nämä suurille makromolekyyleille soveltuvat tekniikat ovat keskeisiä työkaluja modernissa lääketutkimuksessa. Tutkimuksen ja opetuksen ohella koulutamme asiantuntijoita lääketieteellisuuden eri sektoreille.

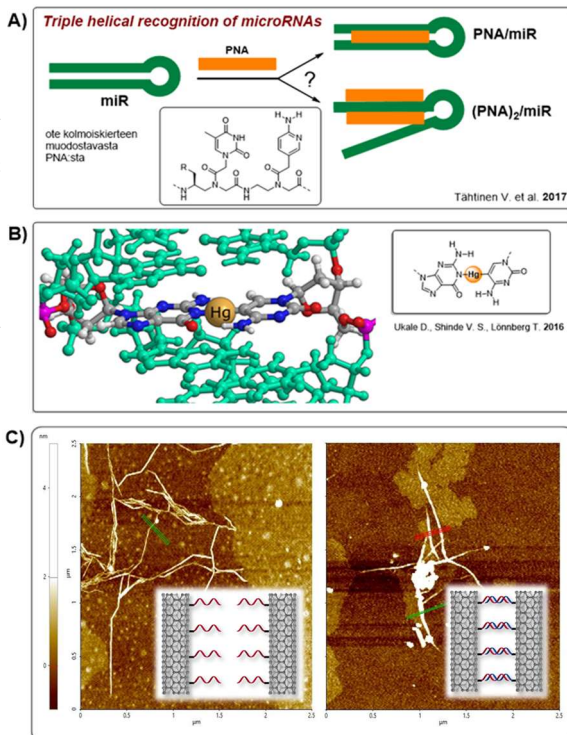


**Bio-organisen kemian ryhmäkuva 17.3.2026**

## RNA:han sitoutuvat korkean affiniteetin hybridisaatiokoettimet

Terapeuttiset oligonukleotidit ja diagnostiikassa käytetyt hybridisaatiokoettimet sisältävät usein modifioituja nukleosideja, joiden tarkoituksena on lisätä oligonukleotidin affiniteettia ja spesifisyyttä komplementaariseen kohdejuosteeseen. Kohdejuosteet voivat olla kaksoiskierteisiä; esimerkiksi hiusneulamaiset mikroRNA:t tai kaksoiskierteinen DNA antigeeniterapiassa. Näiden rakenteiden tunnistaminen on vaikeaa, koska tämä edellyttää joko jo sitoutuneen juosteen korvaamista kaksoiskierteessä toiseen tai kolmoiskierrteen muodostumista (Kuva 1A). Tähän ongelmaan

on laboratoriossamme pureduttu useillakin eri menetelmillä. Lyhyiden oligonukleotidien affiniteettia voidaan tehostaa esimerkiksi konformaatiojykistimillä (lukitut nukleiinihapot), jotka suosivat RNA:ssa esiintyvää A-tyypin kierreä. Sitoutumista voidaan lisäksi tehostaa RNA:han sitoutuvalla pienmolekyyliligandilla tai varauksettomilla peptidinukleiinihappojuosteilla (PNA) (Kuva 1A). Yksi tai useampi koettimen emäsosista voidaan myös korvata voimakkaasti metalli-ioneja koordinoivalla tai organometallisella nukleosidi-analogilla (Kuva 1B). Metallionin välittämä sitoutuminen voi lisätä muodostuvan kaksoiskierrteen pysyvyyttä merkittävästi. Toisin kuin puhtaasti koordinatiiviset kompleksit, organometalliset kompleksit eivät dissosioidua äärimmäisen laimeissaakaan liuoksissa. Tällainen pysyvyys on ehdoton edellytys metalloitujen oligonukleotidien käytölle solunsisäisissä sovelluksissa. Hybridisaatiokoettimet voidaan myös integroida nanopartikkeliin, esimerkiksi hiilinanoputkiin (Kuva 1C), mikä avaa uudenlaisia mahdollisuuksia seuraavan sukupolven biosensoreille. Näihin tutkimuksiin liittyen kirjassa esitellään kaksi FM-projektia (Pihla Peltomäki ja Eevi Kallio) sekä kaksi väitöskirjaprojektia (Razieh Moosavi ja Mäjgan Üstbas).



**Kuva 1. A) miRNAn tunnistus kolmoiskierrteen muodostavalla PNA:lla. B) esimerkki metallivälitteisestä emäsparista ja C) hiilinanoputkien välillä tapahtuva hybridisaatio ja sen karakterisointi atomivoimamikroskooppilla (AFM).**

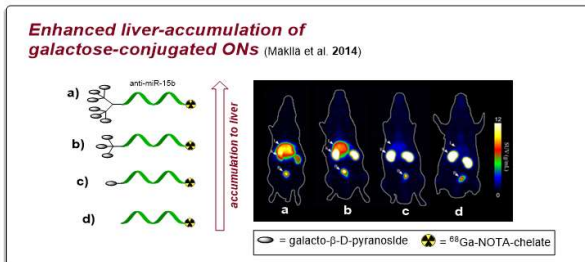
Hybridisaatiokoettimet voidaan myös integroida nanopartikkeliin, esimerkiksi hiilinanoputkiin (Kuva 1C), mikä avaa uudenlaisia mahdollisuuksia seuraavan sukupolven biosensoreille. Näihin tutkimuksiin liittyen kirjassa esitellään kaksi FM-projektia (Pihla Peltomäki ja Eevi Kallio) sekä kaksi väitöskirjaprojektia (Razieh Moosavi ja Mäjgan Üstbas).

## Oligonukleotidilääkkeiden kudospesifinen kohdentaminen

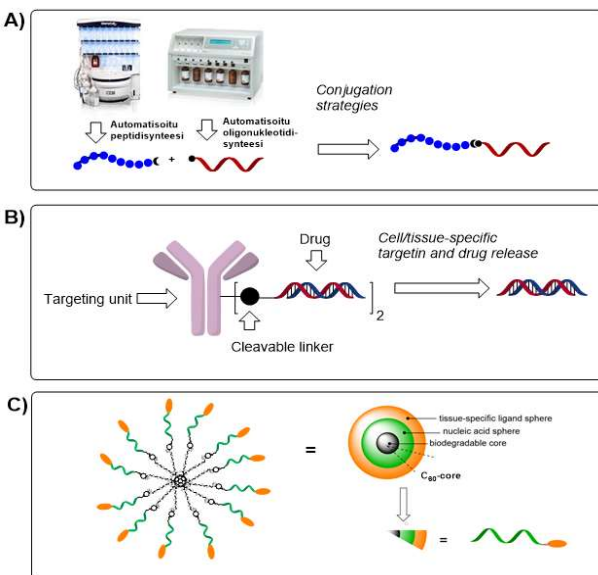
Oligonukleotideja voidaan muokata lääkkeiksi sairauksiin, joita ei kyetä hoitamaan perinteisillä pienimolekyylisillä lääkkeillä. Isokokoisina ja varauksellisina makromolekyyleinä niiden ominaisuudet ovat kuitenkin kaukana optimaalisesta lääkemolekyylistä.

Edelleenkin suurina haasteina ovat niiden heikko tunkeutuminen soluun sekä epäedulliset in vivo-ominaisuudet. Ryhmämme pyrkimyksenä on ohjata oligonukleotidien kulkua elimistössä haluttuihin soluihin tai kudoksiin liittämällä niihin solujen pintarakenteita tunnistavia molekyylejä (esimerkiksi hiilihydraatteja, peptidejä, vasta-aineita tai aptameereja) ja tätä kautta tehostaa ja laajentaa oligonukleotidien sovellettavuutta lääkemolekyyleinä (Kuvat 2, 3A ja 3B).

Tämän lisäksi ryhmässämme kehitetään uusia konjugointi- ja leimausstrategioita näiden biomolekyylisestä koostuvien rakenteiden valmistamiseksi (Kuva 3A) ja niiden kuvantamisen helpottamiseksi. Tähän liittyen kirjassa esitellään yksi FM-projekti (Maruf Zaman). Yhteistyössä Turun PET-keskuksen kanssa mutkikkaiden biomolekyylikonjugaattien kulkua pystytään seuraamaan eläinmalleissa (Kuva 2).



**Kuva 2. Oligonukleotidien in vivo-ominaisuuksien tarkastelua PET:ssä**

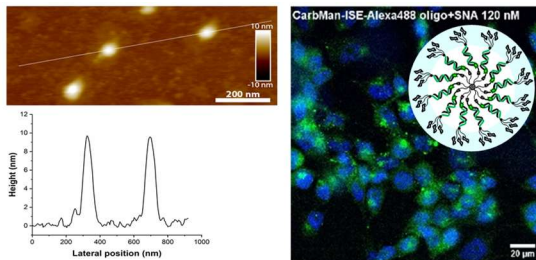


**Kuva 3. A) Uusien konjugointi- lemausmenetelmien kehittäminen on tärkeää modernien lääkemolekyyliden suunnittelussa, B) Samaa kemiaa voidaan hyödyntää esim. täsmälääkkeissä, C) Nanopartikkeli voi koostua oligonukleotideista itsestään.**

Mielenkiintomme on myös DNA-pohjaisissa nanorakenteissa ja näiden mahdollisessa sovellettavuudessa oligonukleotidien kohdennukseen. Yhtenä mahdollisuutena ovat ns. molekulaariset pallomaiset nukleinihapot (molecular spherical nucleic acids, SNAs), joilla tiedetään olevan mielenkiintoisa

kuljetinominaisuuksia.

Ryhmämme pyrkimyksenä on suunnitella SNA-rakenteisiin soveltuvia uudenlaisia katalyyttisiä ydinrakenteita sekä parantaa niiden soluspesifisyyttä sopivin ligandein (Kuva 4). Kaksi ryhmämme väitöskirjaprojektia sivuaa näitä tutkimuksia (Toni Laine ja Hanni Haapsaari).

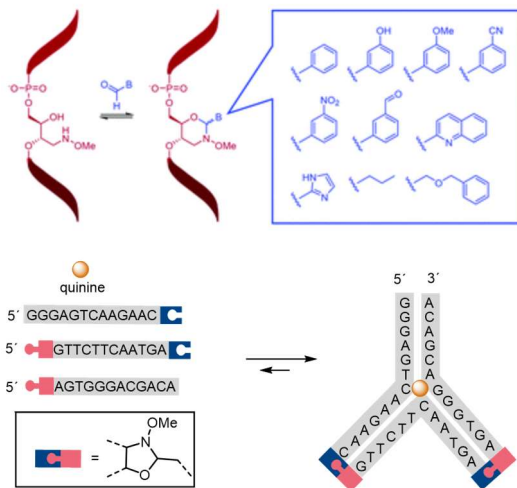


**Kuva 4.** Soluspesifisin ligandien muokatut pallonukleinihapot ovat yksi tutkimuskohteemme. Oheassa AFM-kuva eräästä pallonukleinihaposta sekä mikroskooppikuva niiden kulkeutumisesta syöpsoluihin.

### DNA:han perustuvan dynaamisen kombinatorisen kemian ja supramolekyylikemian sovellutukset

Dynaamisesti itsejärjestäytyviä molekyyliä voidaan hyödyntää supramolekulaaristen rakenteiden ja molekulaaristen koneiden valmistuksessa, mutta myös reseptori-ligandi-vuorovaikutusten kartoituksessa sekä perimän toimintaan mielletävän autoreplikaation mallintamisessa. Yksinkertaisimmillaan kontrolloidusti polymeroituva systeemi voidaan saada aikaan sopivalla tasapainoreaktiolla, jossa molekyylien välinen tunnistus tapahtuu nukleoemästen kautta. Tähän liittyen ryhmämme tutkimuksen kohteena on DNA-templatoitu lugaatio, dynaamisesti muodostuvat emäsparit ja näihin soveltuvat reaktiot.

Sovellusmahdollisuuksina ovat esimerkiksi yksittäisen emäspoikkeavuuden detektoiminen DNA-juosteessa (SNP = single nucleotide polymorphism) dynaamisen kombinatorisen kemian (DCC) keinoin, sekä dynaamiset itsejärjestäytyvät nanorakenteet. Kuvassa 5 on esitelty tutkimustuloksiamme, joissa pH-herkkää reaktiota on hyödynnetty dynaamisten emäsparien muodostumisessa sekä kiniiniä tunnistavan paloiksi pilkotun aptameerin lugaatioissa. Näihin tutkimuksiin liittyen kirjassa esitellään kaksi väitöskirjaprojektia (Heidi Kähkölä ja Tommi Österlund) sekä kaksi FM-projektia (Yohani Thalansuria ja Madeeha)

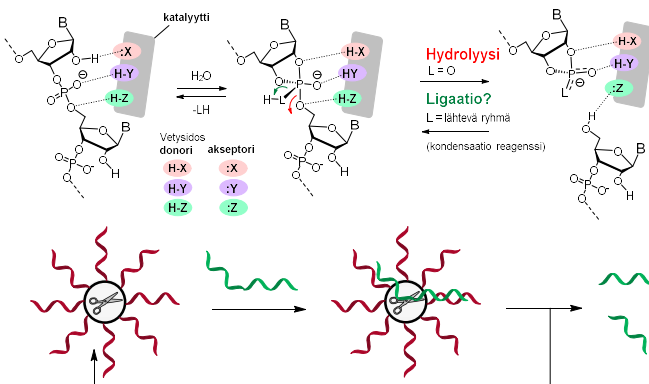


**Kuva 5.** Kaaviokuva dynaamisten emäsparien muodostumisesta sekä paloiksi pilkotun aptameerin lugaatiosta.

## Fosfodiesterisidosten pilkkominen ja muodostuminen: mekanismeista sovelluksiin

RNA:n ja DNA:n fosfodiesterisidokset ovat kaikille tuttuja, mutta fosfoesterisidoksia esiintyy myös mm. hiilihydraateissa ja niiden peptidi- ja lipidikonjugaateissa. Reaktiokineettisellä tutkimuksella selvitetään erilaisten biologisten fosfaattiyhdisteiden reaktiivisuutta ja reaktiomekanismeja.

Tällöin edetään monesti yksinkertaisista malleista todellisia biomolekyyliä kohti. Soveltamalla erilaisia fysikaalisen orgaanisen kemian ”työkaluja”, kuten isotooppieffektejä tai lähtevän ryhmän vaikutuksia, saadaan yksityiskohtaista tietoa reaktiomekanismista. Saatu informaatio mahdollistaa reaktioreittien yksityiskohtaisemman ymmärtämisen ja reaktioiden

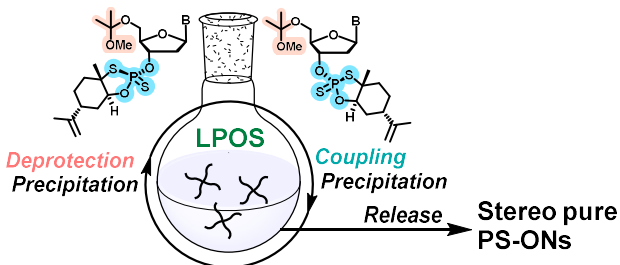


**Kuva 6. Fosfodiesterisidosta pilkkovan katalyytin toiminta. Sama katalyytti voi toimia myös toiseen suuntaan kondensaatioreagenssin läsnäollessa. Tätä tietoa hyödynnetään keinotekoisien nukleaasien ja liigaasin suunnittelussa.**

hyväksikäytön erilaisten hoito- ja diagnostiikkamenetelmien kehitystyössä. (Kuva 6). Tähän liittyen olemme yhdistäneet RNA:ta pilkkovia katalyyttejä osaksi nanopartikkelirakenteita. Tavoitteena on kohde-RNA:ta spesifisesti pilkkova keinotekoinen nukleaasi, jolla on nanopartikkelin tuomat soluspesifiset kuljetinominaisuudet. Näihin tutkimuksiin liittyen kirjassa esitellään yksi väitöskirjaprojekti (Hanni Haapsaari). Tietoa fosfodiesterin hydrolyysin mekanismista voidaan hyödyntää myös toiseen suuntaan. Tällöin katalyytit toimivat keinotekoisina liigaaseina, jotka tehostavat fosfodiesterin muodostumista fosfaatin ja siihen reagoivan alkoholin välillä. Tehokas kemiallinen DNA-templatoitu fosfodiesterin muodostuminen on tärkeä tutkimuksen kohde, jolla olisi merkittäviä sovellusmahdollisuuksia pitkien oligonukleotidien (satoja emäksiä) kemiallisessa synteesissä. Tähän liittyen tapahtumassa nähdään yksi FM-esitelmä (Hafsa Mohamed).

## Oligonukleotidien liuosfaasisynteesi

Oligonukleotidien käytön yleistymisen lääkekehityksessä ja nanoteknologiassa on luonut tarpeen valmistaa niitä entistä suuremmissa mittakaavassa. Tämänhetkinen tuotanto perustuu kiinteään kantajan syntetiikkaan, joka ei täytä kestävästi kehityksen standardeja hyvin. Lisäksi sen soveltuvuus ison skaalan prosessiin on rajallinen. Tällä hetkellä mielenkiinto on kokonaan liuoksessa tapahtuvassa



**Kuva 7. Kaaviokuva oligonukleotidin stereospesifisestä liuosynteestä.**

oligonukleotidisynteesissä (LPOS, Liquid Phase Oligonucleotide Synthesis). Menetelmässä kiinteä kantaja korvataan liukoisella kantajalla, joka mahdollistaa kasvavan oligonuklotidijuosteen eristämisen ja puhdistamisen jokaisen kytöntäsyklin jälkeen joko saostamalla, uuttamalla tai membraanisuodatuksella. Tällä hetkellä tutkitaan menetelmän tehostamista uudella tavalla oligonukleotidien suojaryhmä- ja kytöntästrategioilla. Lisäksi pyrimme laajentamaan menetelmän soveltuvuutta 5'-*O*- tai 3'-*O*-monofosfaattifragmenttien synteesiin. Kyseisiä fragmentteja voidaan ligatoida pidemmiksi oligonukleotideiksi DNA-templaatin avustamana joko kemiallisesti (vrt. yllä) tai entsyymaattisesti käyttäen ligaaseja. Terapeuttisesti aktiiviset oligonukleotidit voivat myös sisältää fosfodiesterisidoksesta poikkeavia sidoksia kuten amidisidoksia. Tämä antaa vapauksia tehokkaampien ligaatiokemioiden käytölle, joita ryhmässämme myös aktiivisesti tutkitaan. Näihin tutkimuksiin liittyen kirjassa esitellään yksi väitöskirjatyo (Vernerin Saari) ja kaksi FM-projektia (Mona Österman ja Aleksi Leppänen).

**Tutkimusprojektien tekeminen yhteistyössä toisen organisaation kanssa.** Oman Aurumissa tapahtuvan tutkimustoimintamme lisäksi FM-opiskelijoilla ja tohtorikoulutettavilla on mahdollisuus tehdä projektinsa tai osan siitä muussa tutkimusorganisaatiossa tai teollisuudessa. FM-projekteja on tehty esimerkiksi Revvity:n ja Seqens:n Turun yksiköissä. Tohtoritutkimuksen tekeminen voi tapahtua samalla ajatuksella. Näistä ns. industrial PhD-tutkinnoista meillä on yksi aikaisempi esimerkki, joka tehtiin yhteistyössä Orionin kanssa. Meneillään olevat kaksi iPhD-projektia (Pasi Nieminen ja Johannes Kakko) tapahtuvat yhteistyössä Turun Seqensin kanssa ja tutkimukset liittyvät vihreään prosessikemiaan. Nämä muussa organisaatiossa tehdyt tutkimusprojektit tarjoavat oivan mahdollisuuden poikkitieteelliseen tutkimukseen ja teollisuusyhteistyöhön. Lisäksi ne antavat tärkeän kokemuksen opiskelijalle valmistumisen jälkeisille työmarkkinoille.

*Alkavaa kevättä toivottaen,*

17.3.2026

Bio-orgaaninen kemia <http://bioorganic.utu.fi>

**KEMIALLINEN GLYKOSYLAATIO VESILIUKKESSESSA**

Silja Arohonka

Bio-organaisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

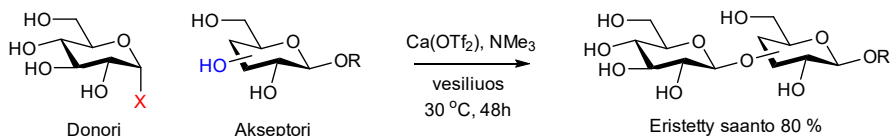


skaroh@utu.fi

Glykosylaatio on reaktio oligosakkaridien ja glykokonjugaattien muodostamiselle. Elimistön solujen entsyymit ohjaavat glykosylaatioreaktiota estäen veden aiheuttaman hydrolysoitumisen. Kemiallisessa glykosylaatioissa on puolestaan suosittu pitkään orgaanisia liuottimia, jolloin reaktio saadaan suoritettua ilman huolta kilpailevista nukleofiileistä. Tällöin voidaan käyttää myös hydrofobisia suojaryhmiä hiilihydraattien hydroksyyliiryhmien suojaukseen. Koska luonnossa glykosylaatio kuitenkin tapahtuu veden läsnäollessa, on vesiliukossa suoritettavaa kemiallista glykosylaatiota alettu tutkia enemmän. Vesi on myös ympäristöystävällisempi vaihtoehto usein myrkyllisille orgaanisille liuottimille.[1]

Tutkimuksessa keskitytään luonnossa yleisimmin tapahtuvaan *O*-glykosylaatioon, sekä *N*- ja *S*-glykosylaatioihin. Näiden sidosten muodostamisessa hyödynnetään useita kemiallisia menetelmiä, kuten nukleofiilistä hyökkäystä alkyylihalidiin, pelkistävää aminaatiota tai nukleofiilistä aromaattista substituutiota.[1]

Kaaviossa 1 on esimerkki ilman suojaryhmiä vesiliukossa tapahtuvasta *O*-glykosylaatiosta, jossa donorina toimiva sokeri on halogenoitu anomeerisesta hiilestä.[2] Kalsiumsuola ja trimetyyliamiini edistävät reaktiota. Akseptorin hydroksyyliiryhmä hyökkää donoriin  $S_N2$ -reaktiossa, jolloin donorin anomeerisessa hiilessä tapahtuu konfiguraation inversio.[3]



X = halogeeni

**Kaavio 1.** *O*-glykosidisen sidoksen muodostuminen vesiliukossa metallikationin ja emäksen avulla.[3]

**Viitteet**

- [1] Fischer, N. H.; Pedersen, C. M. *Chem. Rev.*, **2025**, 125 (24), 12069-12127.  
 [2] Das, R.; Mukhopadhyay, B. *ChemistryOpen*, **2016**, 5 (5), 401–433.  
 [3] Pelletier, G.; Zwicker, A.; Allen, C. L.; Schepartz, A.; Miller, S. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138 (9), 3175–3182.

## APIOOSINUKLEOSIDIEN SYNTEESI JA OMINAISUUDET

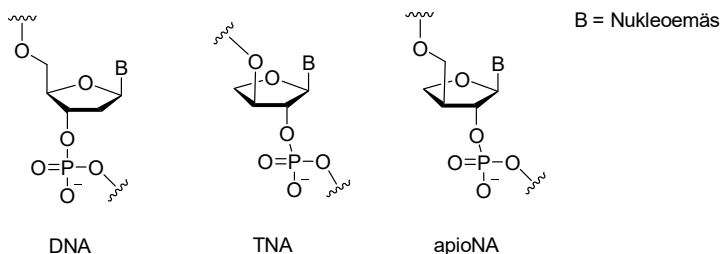
Walteri Elo

Bio-organisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



waselo@utu.fi

Apioosinukleosidit ovat muokattuja nukleosideja, joiden sokeriosa on luonnollisissa nukleosideissa esiintyvistä deoksiriboosista (DNA:ssa esiintyvä sokeri) ja riboosista (RNA:ssa esiintyvä sokeri) poiketen apioosi. Se eroaa rakenteeltaan haaroittumalla 3'-hiilestä, joka tekee siitä luonnollisten nukleotidien paikkaisomeerin (kuva 1). Ne myös muistuttavat rakenteeltaan treosinukleosideja (TNA), joiden ominaisuudet ovat jo tunnettuja. Tämä samankaltaisuus on tehnyt niistä kiinnostavan tutkimuskohteen potentiaalisten ominaisuuksien takia, joita voitaisiin hyödyntää oligonukleotidilääkkeiden kehityksessä.[1] Apioosinukleosideja on valmistettu yhdestä yhteisestä sokerivälituotteesta, johon on pystytty liittämään kaikki luonnolliset nukleoemäkset. Synteesi voidaan jakaa kolmeen osaan: sokeriosan muokkaukseen, glykosylaatioon ja suojaryhmien vaihtoon.[1] Apioosinukleosideja, ja niistä tehtyjä nukleiinihappoja (apioNA), on tutkittu lääketieteellisesti hyödyllisten ominaisuuksien toivossa. Tutkimuksissa on löydetty useita kiinnostavia ominaisuuksia. Terminaalisten apioNA-yksiköiden on raportoitu antavan huomattava suoja nukleaasien hajottavilta vaikutuksilta.[1] Tämän lisäksi apioNA-analogeilla on havaittu rintasyövän vastaisia ominaisuuksia[2] ja tietyillä adeniinia sisältävillä apioNA aihiolääkkeillä on havaittu HI-viruksen vastaisia ominaisuuksia.[3]



**Kuva 1.** Luonnollisen DNA-nukleotidin ja muokattujen nukleotidien rakenteet

### Viitteet

- [1] Jauregui-Matos, V.; Datta, D.; Kundu, J.; Kumar, V.; Harp, J. M.; Adebayo, A.; Donnelly, D.; Medina, E.; Chaput, J. C.; Egly, M.; *et al. ACS Chem. Biol.*, **2025**, *20* (11), 2698–2708.
- [2] Sivakrishna, B.; Islam, S.; Santra, M. K.; Pal, S. *Drug Dev. Res.*, **2020**, *81* (3), 274–282.
- [3] Toti, K. S.; Derudas, M.; Pertusati, F.; Sinnaeve, D.; Van den Broeck, F.; Margamuljana, L.; Martins, J. C.; Herdewijn, P.; Balzarini, J.; McGuigan, C.; *et al. J. Org. Chem.*, **2014**, *79* (11), 5097–5112.

## UUDET MENETELMÄT TERAPEUTTISTEN OLIGONUKLEOTIDIEN VALMISTUKSESSA

Heleena Hopia

Bio-organaisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

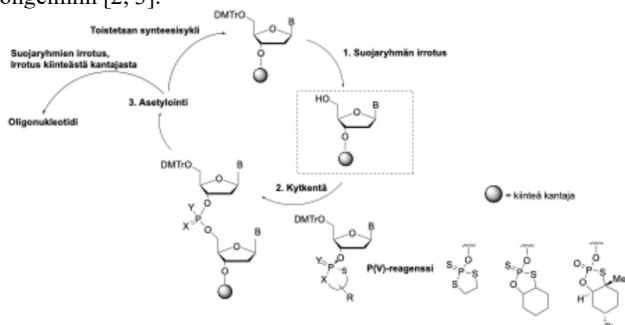


hwhopi@utu.fi

Terapeuttiset oligonukleotidit ovat kemiallisesti muokattuja noin 20 nukleotidiä pitkiä nukleiinihappoketjuja, jotka sitoutuvat Watson-Crick-emäspariperiaatteen mukaisesti kohde-DNA:han tai -RNA:han säädellen sen ilmentymistä. Terapeuttisten oligonukleotidien avulla voidaan hoitaa sairauksia, joiden hoitomuodot ovat aikaisemmin olleet rajallisia [1].

Yleisimmin käytetty oligonukleotidien synteesimenetelmä perustuu fosforamidiittikemiaan, joka on rajoittunut alle kymmenen kilogramman mittakaavaan. Fosforamidiittimenetelmässä oligonukleotidiketjua pidennetään automatisoidusti yksi nukleotidi kerrallaan kiinteällä kantajalla (SPOS). Synteesi koostuu nelivaiheisesta synteesisyklistä, johon kuuluu suojaryhmän irrotus, kytkentäreaktio, asetylointi ja hapetus. Fosforamidiittisynteesissä on skaalattavuuden lisäksi merkittäviä haasteita kestäväen kehityksen kannalta [1].

Vaihtoehtoisia menetelmiä terapeuttisten oligonukleotidien valmistukseen kiinteällä kantajalla ja liuosfaasissa ovat esimerkiksi P(V)-kemian pohjautuva synteesistrategia [2] (Kaavio 1) sekä erilaiset biokatalyyttiset menetelmät [3]. Edellä mainitut menetelmät mahdollistavat stereopuhdainta oligonukleotidifosforotioaattien valmistuksen sekä vastaavat paremmin kestäväen kehityksen haasteisiin ja oligonukleotidisynteesin skaalattavuuden ongelmiin [2, 3].



**Kaavio 1.** Terapeuttisten oligonukleotidien synteesi P(V)-kemian hyväksikäyttämällä.

### Viitteet

- [1] Andrews, B. I.; Antia, F. D.; Bruggemeier, S. B.; Diorazio, L. J.; Koenig, S. G.; Kopach, M. E.; Lee, H.; Olbrich, M.; Watson, A. L. *J. Org. Chem.*, **2021**, *86*, 49–61.
- [2] Huang, Y.; Knouse, K. W.; Qiu, S.; Hao, W.; Padial, N. M.; Vantourout, J. C.; Zheng, B.; Mercer, S. E.; Lopez-Ogalla, J.; Narayan, R.; et al. *Science*, **2021**, *373*, 1265–1270.
- [3] Van Giesen, K. J. D.; Thompson, M. J.; Meng, Q.; Lovelock, S. L. *JACS Au*, **2023**, *3*, 13–24.

**exNA-MODIFIKAATIO siRNA-TEKNOLOGIASSA**

Nelli Kärkkäinen

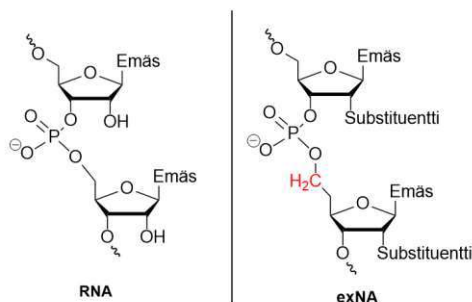
Bio-organisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



nakark@utu.fi

Pienet häiritsevät RNA:t (siRNA) ovat lyhyitä synteettisiä RNA-oligonukleotideja, jotka on suunniteltu säätämään geneettisiin sairauksiin liittyvää geenien ilmentymistä. Näiden molekyylien avulla voidaan hiljentää tai vaimentaa geenejä, jotka koodaavat haitallisia proteiineja. Mekanismi perustuu RNA-interferenssin (RNAi), joka johtaa kohde-lähettiläis-RNA:n pilkkoutumiseen ja siten proteiinisynteesin estymiseen. Vaikka siRNA-teknologia tarjoaa lupaavan terapeuttisen lähestymistavan geneettisten sairauksien hoitoon, teknologian kliinistä käyttöä rajoittaa monet haasteet. Keskeisimpiä näistä ovat molekyylin heikko stabiilisuus biologisissa nesteissä, rajallinen kulkeutuminen kohdekudoksiin sekä elimistön immuunijärjestelmän mahdollinen aktivointi. [1]

Näitä haasteita on pyritty ratkaisemaan nukleotidien kemiallisilla modifikaatioilla, joista yksi viimeaikaisista tutkimuskohteista on exNA-modifikaatio (engl. *extended nucleic acid*, pidennetty nukleiinihappo). Kyseessä on molekyylin sokerifosfaattirunkoa pidentävä modifikaatio, jossa nukleosidin 5'-hiilen ja 5'-hydroksyyliiryhmän väliin lisätään metyleeniryhmä (kuva 1). exNA-modifikaation on osoitettu lisäävän merkittävästi eksonukelaasikestävyyttä, jonka lisäksi se parantaa molekyylin farmakokinetiikkaa sekä vähentää immuunijärjestelmän aktivaatiota. Tutkimustulokset viittaavat exNA-modifikaation vaikuttavan merkittävästi siRNA:n biologiseen tehokkuuteen ja terapeuttiseen potentiaaliin. Täten exNA-siRNA-pohjaiset terapiat edustavat lupaavaa lähestymistapaa seuraavan sukupolven oligonukleotidipohjaisten lääkkeiden kehittämiseksi. [2]



**Kuva 1.** Modifioimattoman RNA:n ja exNA-modifioitun RNA:n rakenteelliset erot.

**Viitteet**

- [1] Ali Zaidi, S. S.; Fatima, F.; Ali Zaidi, S. A.; Zhou, D.; Deng, W.; Liu, S. J *Nanobiotechnol*, **2023**, *21* (1), 381.
- [2] Yamada, K.; Hariharan, V. N.; Caiazzi, J.; Miller, R.; Ferguson, C. M.; Sapp, E.; Fakhri, H. H.; Tang, Q.; Yamada, N.; Furgal, R. C.; et al. *Nat Biotechnol*, **2025**, *43* (6), 904–913.

## TEC-REAKTION OMINAISUUDET JA KÄYTTÖ HIILIHYDRAATTIKONJUGAATTIEN SYNTEESSISSÄ

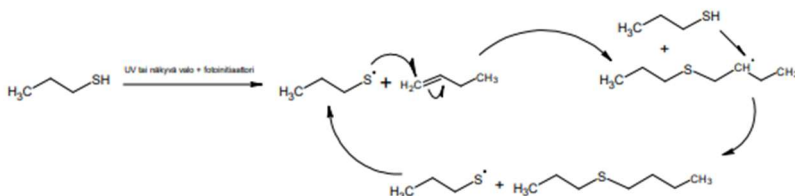
Ylva Nordquist



ynord@utu.fi

Bio-organinen kemia, Kemian laitos, Turun yliopisto

Klik-kemia tarjoaa tehokkaita ja ympäristöystävällisiä menetelmiä biomolekyylien valmistukseen ja muokkaukseen. Yksi keskeisistä klik-reaktioista on tiol-eeni -silloittuminen (thiol-ene coupling, TEC), jossa merkptoradikaali additoituu alkeeniryhmään muodostaen tioetterisidoksen. Reaktio on hyvin selektiivinen ja tuottaa tyypillisesti korkean saannon ilman merkittäviä sivutuotteita, minkä vuoksi tuotteet eivät vaadi puhdistusta. TEC-reaktio toimii kemiallisesti neutraaleissa olosuhteissa ja sietää hyvin sekä vettä että happea. Reaktio käynnistetään tyypillisesti UV- tai näkyvällä valolla fotoinitiaattorin avulla. Reaktion tehokkuuteen vaikuttavat muun muassa liuotin, lähtöaineiden funktionaaliset ryhmät sekä syntyvien radikaalien pysyvyys, joten sopivien reaktio-olosuhteiden valinta on tärkeää sivureaktioiden minimoimiseksi.[1, 2]



**Kaavio 1.** TEC-reaktion reaktiomekanismi.

TEC-reaktiota hyödynnetään erityisesti hiilihydraattien liittämässä muihin biomolekyyliin, mikä mahdollistaa monimutkaisten biomolekyyllirakenteiden luotettavan synteesin ilman ankaria reaktio-olosuhteita. Reaktiosta tunnetaan myös variaatioita, kuten tiol-yyni -silloittuminen (thiol-yne coupling, TYC) ja tioli-Michael -silloittuminen (thiol-Michael coupling, TMC), jotka laajentavat soveltuvien lähtöaineiden ja käyttökohteiden kirjoa.[1] TEC-reaktiolla syntetisoituja yhdisteitä käytetään muun muassa lääkekehityksessä, diagnostisissa koettimissa sekä biomateriaaleissa. Esimerkiksi fluoresoivat koettimet voivat auttaa havaitsemaan patogeenejä ja proteiinien muutoksia, ja hiilihydraatteja sisältäviä peptidi- ja oligosakkaridijohdannaisia hyödynnetään rokohteissa ja vasta-aineissa antigeenin kuljetuksessa. Lisäksi TEC-reaktioon perustuvia biopolymeerejä käytetään hydro- ja nanogeeleissä sekä muissa älykkäissä materiaaleissa molekyylien varastointiin ja kuljetukseen. Tulevaisuudessa tutkimusta tulisi suunnata erityisesti reaktion hyödyntämiseen syöpärokotteissa, älykkäissä biomateriaaleissa sekä teollisen mittakaavan kestävässä synteesiprosesseissa.[1, 2]

### Viitteet

- [1] Ramírez-López, P.; Suárez, J. R.; Flores, A.; Hernáiz, M. J. *Bioconjug. Chem.*, **2025**, 36 (8), 1553–1581.
- [2] Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49 (9), 1540–1573.

## BISYKLISET PEPTIDIT OLIGONUKLEOTIDIEN KUDOSSPESIFISINÄ KULJETTIMINA

Johannes Pekkola

Bio-organaisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

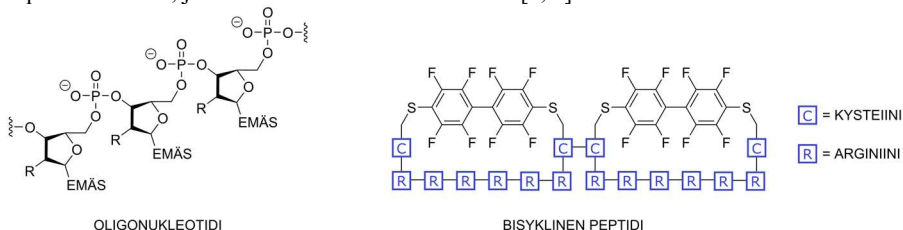


lijpek@utu.fi

Oligonukleotidilääkkeitä voidaan käyttää geneettisten sairauksien hoitoon. Niiden toiminta perustuu oligonukleotidin sitoutumiseen lähetti-RNA:han tai esilähetti-RNA:han Watson-Crick-emäspariutumisen mukaisesti. Sitoutuminen johtaa geeniekspression muutoksiin, jolloin sairautta aiheuttavan proteiinin synteesi vähenee tai terveydelle hyödyllisen proteiinin synteesi lisääntyy. Oligonukleotidien terapeuttista potentiaalia rajoittavat kuitenkin eri haasteet, joista yksi on oligonukleotidien kertyminen erityisesti maksaan, munuaisiin ja joihinkin muihin sisäelimiin. [1]

Bisyklisiä peptidejä on tutkittu yhtenä ratkaisuna oligonukleotidien kudosspesifiseen kuljetukseen. Peptidin syklistyys kasvattaa resistenssiä peptidaaseja ja proteaaseja kohtaan ja pidentää näin peptidin biologista puoliintumisaikaa kehossa. Konformationaalinen jäykkyyks tehostaa lisäksi sitoutumista halutun kohdekudoksen pintaproteiineihin. Sitoutumiseen ja muuhun farmakokinetiikkaan voidaan vaikuttaa esimerkiksi rakenteen rengaskokoa ja siltarakenteita muokkaamalla. Etuihin kuuluvat myös hyvät kalvonläpäisevyys ja helppo synteesi. [2]

Oligonukleotidien kohdennettu kuljettaminen bisyklisen peptidien avulla sairaisiin kudoksiin luo potentiaalia uusien lääkevalmisteiden käyttöönololle. Prekliinisissä *in vivo* - ja *in vitro* - tutkimuksissa, mm. beetatalassemian [3] ja eri luu- ja sydänsairauksien [2] hoidossa, on saatu lupaavia tuloksia, jotka rohkaisevat lisätutkimuksiin. [2, 3]



**Kuva 1.** Oligonukleotidin ja bisyklisen peptidin rakenne-esimerkki. Muokattu lähteistä [1, 3]

### Viitteet

- [1] Gissberg, O., Zain, R., Lundin, K., Eds.; *Methods in molecular biology*; Humana Press Inc: New York, NY, 2019. 3–19, 74, 317–320.
- [2] Østergaard, M. E.; Carrer, M.; Anderson, B. A.; Afetian, M.; Bakooshli, M. A.; Santos, J. A.; Klein, S. K.; Capitanio, J.; Freestone, G. C.; Tanowitz, M.; et al. *Nucleic Acids Res.*, **2025**, *53* (7), gkaf270.
- [3] Wolfe, J. M.; Fadzen, C. M.; Holden, R. L.; Yao, M.; Hanson, G. J.; Pentelute, B. L. *Angew. Chem.*, **2018**, *57* (17), 4756–4759.

## OLIGONUKLEOTIDIEN VALMISTUKSEN HAASTEET JA MAHDOLLISUUDET KESTÄVÄN KEHITYKSEN KANNALTA

Iina Pulkka

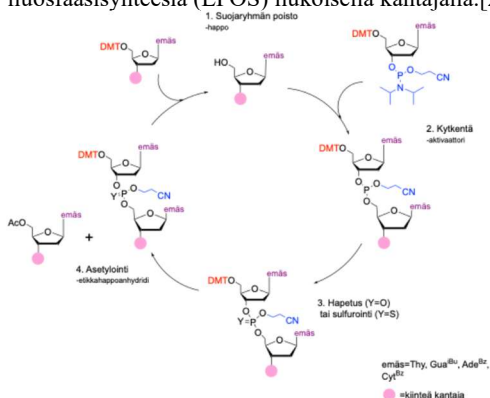


iieipl@utu.fi

Bio-organisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Oligonukleotideja käytetään laajalti diagnostiikassa, molekyylibiologiassa ja lääkekehityksessä. Niitä hyödynnetään esimerkiksi geenitutkimuksessa sekä polymeerasiketjureaktion (PCR) alukkeina. Terapeuttisia oligonukleotideja, kuten antisense-oligonukleotideja (ASO), pieniä häiritseviä RNA-molekyylejä (siRNA) ja aptameereja, käytetään lääkeaineina erilaisten sairauksien hoidossa.[1] Oligonukleotidien käyttö perustuu niiden kykyyn sitoutua spesifisesti kohde-RNA:n kanssa, mikä voi käynnistää kohde-RNA:n hajoamisen tai muutoksen silmukoinnissa. Näiden ominaisuuksien takia oligonukleotideja hyödynnetään myös geneettisten, neurodegeneratiivisten ja syöpäsairauksien hoidossa.

Terapeuttisten oligonukleotidien kasvava kysyntä on lisännyt tarvetta oligosynteesimenetelmän kehitykselle. Perinteisesti oligonukleotideja valmistetaan kiinteällä kantajalla (SPOS) fosforamidiittimenetelmällä (Kaavio 1), joka kuluttaa suuria määriä orgaanisia liuottimia sekä reagensseja aiheuttaen haasteita taloudellisuuden ja ympäristövaikutusten kannalta. Kestävän kehityksen näkökulmasta on tärkeää vähentää ympäristövaikutuksia muun muassa parantamalla materiaalitehokkuutta käyttämällä uusiutuvia lähtöaineita ja ehkäisemällä jätteiden syntyä. Ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona suuremman mittakaavan oligonukleotidisynteesille on ehdotettu liuosfaasisynteesiä (LPOS) liukoisella kantajalla.[2]



**Kaavio 1.** Oligonukleotidien synteesi fosforamidiittimenetelmällä. Kuva mukailtu lähteestä [2].

### Viitteet

- [1] Gallo, M.; Montserrat, J. M.; Iribarren, A. M. *Braz J Med Biol Res*, **2003**, *36*, 143–151.  
 [2] Andrews, B. I.; Antia, F. D.; Brueggemeier, S. B.; Diorazio, L. J.; Koenig, S. G.; Kopach, M. E.; Lee, H.; Olbrich, M.; Watson, A. L. *J. Org. Chem.*, **2021**, *86*, 49–61.

## Harvinaisten hiilihydraattien homo- ja heterogeeninen katalyysi

Viivi Tuominen

Bio-organaisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

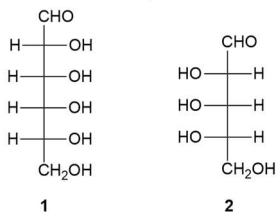


vntuom@utu.fi

Harvinaisia hiilihydraatteja ovat monosakkaridit ja niiden johdannaiset, joita esiintyy luonnossa vain hyvin vähän. Harvinaisia hiilihydraatteja voidaan valmistaa kemiallisesti, entsyymaattisesti ja mikrobiallisesti [1]. Entsyymeihin verrattuna kemiallisten katalyyttien etuja ovat niiden parempi terminen pysyvyys ja halvempi hinta sekä ne sietävät paremmin reagenssien epäpuhtauksia [2].

Homogeenisessä katalyyssissä katalyytti liukenee reaktioseokseen ja katalyysi tapahtuu yhdessä faasissa [3]. Homogeenisen katalyyssin haasteita ovat tuotteen eristäminen, sillä se on usein hidasta ja kuluttaa paljon energiaa, sekä heterogeenisiin katalyytteihin verrattuna heikompi pysyvyys. Heterogeeninen katalyysi tapahtuu eri faasissa kuin muu reaktioseos, esimerkiksi kiinteän katalyytin pinnalla. Koska katalyytti ei liukene reaktioseokseen, sen eristäminen tuotteesta on helpompaa, mikä helpottaa katalyytin ja muiden reagenssien kierrätystä [3].

Lääketeollisuudessa harvinaisia hiilihydraatteja käytetään sellaisenaan ja muiden lääkkeiden lähtöaineina [4–6]. Esimerkiksi D-alloosin (**1**) on havaittu herkistävän pään ja kaulan alueen karsinooman soluja sädehoidolle solunsalpaaja dosetakselin kanssa *in vivo* [4]. Sen on myös havaittu estävän ihmisen munasarjakarsinooman solujen kasvua *in vitro* [5]. L-riboosia (**2**) voidaan käyttää lähtöaineena L-nukleosideille, joita voidaan hyödyntää viruslääkkeissä [6].



**Kuva 1.** D-alloosin (**1**) ja L-riboosin (**2**) Fischerin projektiot.

### Viitteet

- [1] Izumori, K. *Glycoforum*, **2024**, 27, A13.
- [2] Drabo, P.; Delidovich, I. *Catal. Commun.*, **2018**, 107, 24–28.
- [3] Cole-Hamilton, D. J.; Tooze, R. P. In *Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design*; Cole-Hamilton, D. J., Tooze, R. P., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, **2006**; s. 1–8.
- [4] Hoshikawa, H.; Kamitori, K.; Indo, K.; Mori, T.; Kamata, M.; Takahashi, T.; Tokuda, M. *Oncol. Lett.*, **2018**, 15, 3422–3428.
- [5] Sui, L.; Dong, Y.; Watanabe, Y.; Yamaguchi, F.; Hatano, N.; Izumori, K.; Tokuda, M. *Anticancer Res.*, **2005**, 27, 907–912.
- [6] Okano, K.; Ueda, M. *Cheminform*, **2006**, 37.

## D-ALLOFURANOSYYLINUKLEOSIDI 2'-5'- LUKITTUJEN DINUKLEOSIDIEN PREKURSORINA

Evvi Kallio<sup>1\*</sup> ja Pasi Virta<sup>1</sup>

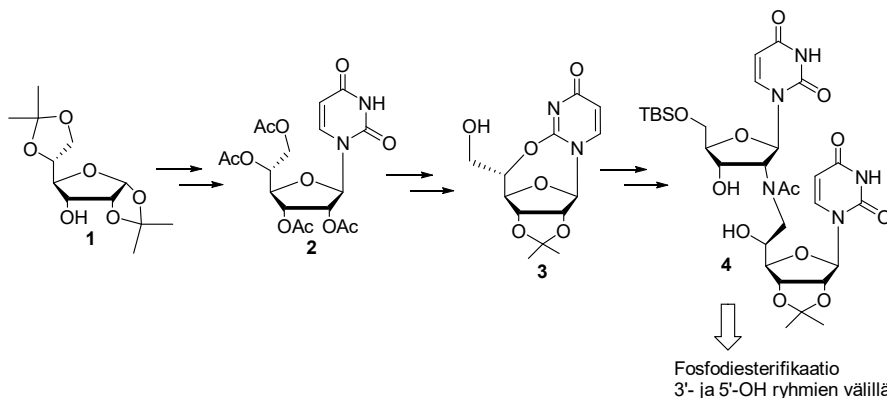
<sup>1</sup>Bio-organaisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



eakall@utu.fi

Oligonukleotidien affiniteettia ja spesifisyyttä lähetti-RNA:han voidaan kasvattaa sopivilla internukleosidisilla siltarakenteilla [1,2]. Vierekkäisten nukleosidien 2'- ja 5'-asemien välinen kolmen sidoksen pituinen silta jäykistää RNA:n A-tyyppin kierteen konformaatiota. Tämä siltarakenne yhdessä 3'-5'-fosfodiesterisidoksen kanssa voisi rajoittaa kahden nukleosidin välistä kiertymistä pelkästään yhden sidoksen ympäri. Kyseisellä modifikaatiolla olisi merkittävä entropinen vaikutus A-tyyppin kaksoiskierteen pysyvyyteen.

Projektin tavoitteena on syntetisoida 2'-5'-silloitettu dinukleosidi ja optimoida nukleosidien välistä 3'-5'-syklisaatiota lukittujen dinukleosidien valmistamiseksi. Synteesin lähtöaineena käytetään kaupallista D-alloosia **1**, josta syntetisoidaan heksofuranosyylinukleosidianalogi trimetyylisilyloidun urasiilin ja perasetyloidun D-allofuranosin välisellä Vorbrüggenin reaktiolla **2**. Molekyylinsisäisellä SN2-reaktiolla muodostuva 2-5'-anhydrouridiini johtaa toivottuun 5'-aseman konfiguraation inversoon **3**, jonka jälkeen 6'-OH-ryhmä hapetetaan aldehydiksi. Aldehydin reductiivinen alkylaatio 2'-amino-2'-deoksiuridiiniin sekä 2-5'-anhydrouridiinin hydrolyysi antaa 2'-5'-silloitetun nukleosidin **4**. Vapaat 3'- ja 5'-OH-ryhmät (**4**) silloitetaan toisiinsa fosfodiesterisidoksella lukitukseksi dinukleosidiksi. Lopullisena tavoitteena on liittää lukittu dinukleosidianalogi oligonukleotidijosteeseen ja tutkia tämän vaikutusta kaksoiskierteen pysyvyyteen.



**Kaavio 1.** 2'-5'-silloitetun nukleosidin synteesireitti.

### Viitteet

- [1] Osawa, T.; Akino, T.; Obika, S. *J. Org. Chem.* **2024**, *89* (1), 269–280.
- [2] Traoré, D.; Biecher, E.; Mallet, M.; Rouanet, S.; Vasseur, J.; Smietana, M.; Dupouy, C. *ChemistryOpen*, **2024**, *13* (8).

## 3'-TIOKARBOKSI-MODIFIOITUJEN OLIGONUKLEOTIDIEN SYNTEESI JA NIIDEN SOVELTUVUUS NATIIVISSA KEMIALLISSA LIGAATIOSSA

Aleksi Leppänen<sup>1\*</sup>, Pasi Virta<sup>1</sup>

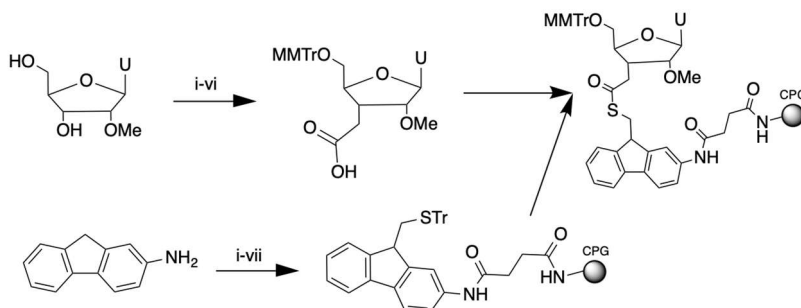
<sup>1</sup>Bio-organisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



atlepp@utu.fi

Oligonukleotidien valmistuksen kestävyysaasteet erityisesti pidempien korkealaatuisten juosteiden syntetisoimiseksi on luonut tarpeen erilaisille DNA-templatoituille ligaatiomenetelmille. Terapeuttisesti aktiiviset oligonukleotidit voivat sisältää soveltuvin osin fosfaattirungosta poikkeavia siltarakenteita, esimerkiksi amidisidoksia. Natiivia kemiallista ligaatiota (NKL) on hyödynnetty isojen proteiinirakenteiden synteesissä, mutta sitä ei olla sovellettu oligonukleotidien ligaatioissa. NKL tapahtuu tioesterin ja aminoetaaniolin välisen transtioesterifikaation kautta ja tuloksena on amidisidos. Tämä edellyttää synteesimenetelmien kehittämistä sopivasti muokatuille oligonukleotidifragmenteille. [1, 2]

3'-tiorboksi-modifioidut oligonukleotidit voidaan muuttaa 3'-tiostereiksi Sangerin reagenssin avulla [3]. Työssä kehitetään automatisoituun kiinteän kantajan synteisiin soveltuva menetelmä 3'-tiorboksi-modifioitujen oligonukleotidien valmistamiseksi. Tätä varten valmistetaan karboksyylihapolla modifioitu nukleosidi sekä fluorenyylimetyyliotiokanteeseen perustuva linkkerirakenne. Linkkeri kiinnitetään kantajaan amidikytkennällä ja nukleosidi linkkeriin tioesterifikaatiolla. Automatisoidun synteetin jälkeen oligonukleotidi on vapautettavissa kantajalta tiohappona  $\beta$ -eliminaation kautta. Synteetit on kuvattu kaaviossa 1.



**Kaavio 1.** 3'-tiorboksi-modifioitujen oligonukleotidien automatisoituun synteisiin soveltuva kiinteä kantaja ja sen valmistaminen.

### Viitteet

- [1] Sabat, N.; Stämpfli, A.; Hanlon, S.; Bisagni, S.; Sladojevich, F.; Püntener, K.; Hollenstein, M. *Nat Commun*, **2024**, *15* (1), 8009.
- [2] Dawson, P. E.; Muir, T. W.; Clark-Lewis, I.; Kent, S. B. H. *Science*, **1994**, *266* (5186), 776–779.
- [3] Crich, D.; Sana, K. *J. Org. Chem.*, **2009**, *74* (9), 3389–3393.

## PHOSPHORYLOXYAMINO ALCOHOLS FOR BASE FILLING SCAFFOLDS

Madeeha<sup>1\*</sup>, Tuomas Lönnberg<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bioorganic Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



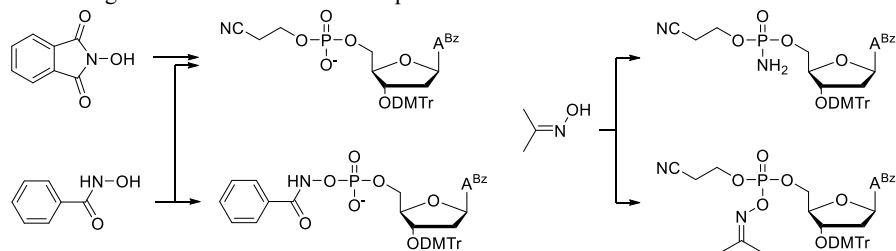
madeeha@utu.fi

Base filling has emerged as an alternative strategy for the construction and modification of nucleic acids, providing new possibilities to study nucleobase interactions and develop modified oligonucleotide systems [1]. In this approach, nucleobases are introduced onto a pre-assembled oligonucleotide backbone [2]. Modified oligonucleotides have important applications in for example therapeutic development [3].

The aim of the present research was to synthesize a simplified base filling scaffold for incorporating into oligonucleotides. Like previously reported examples, this scaffold would allow base filling through 1,3-oxazolidine formation between aldehydes and oxyaminoalcohols, but would have the N-O function phosphorylated, rather than methylated. Chemistry of the resulting N-O-P phosphodiester linkages is poorly understood and needs to be investigated before oligonucleotide synthesis can be attempted.

Several N-O nucleophiles, such as benzohydroxamic acid, N-hydroxyphthalimide and acetone oxime were employed in phosphoramidite coupling with a commercial building block to explore the formation and decomposition pathways of N-O-P linkages. Each nucleophile afforded a different product mixture and, even in the best cases, the desired phosphotriester was only one of several products (Scheme 1).

Currently, work is ongoing to optimize the synthetic pathway to obtain a simplified model compound containing the base filling scaffold and the N-O-P linkage. Due to complications encountered with phosphorous(III) chemistry, the focus is now on phosphorus(V) chemistry, eliminating the need for an oxidation step.



**Scheme 1.** Reaction of adenosine-5'-phosphoramidite with various N-O nucleophiles.

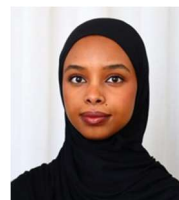
### References

- [1] Afari, M. N. K.; Lönnberg, T. *ChemistryOpen* **2024**, *13*, e202400088.
- [2] Heemstra, J. M.; Liu, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11347–11349.
- [3] Hofman, C. R.; Corey, D. R. *Cell Chem. Biol.* **2024**, *31*, 125–138.

## AZACROWN Zn<sup>2+</sup> COMPLEXES AS POTENTIAL CATALYSTS IN DNA-TEMPLATED LIGATIONS

Hafsa Mohamed<sup>1\*</sup>, Hanni Haapsaari<sup>1</sup>, Tuomas Lönnberg<sup>1</sup> and Pasi Virta<sup>1</sup>

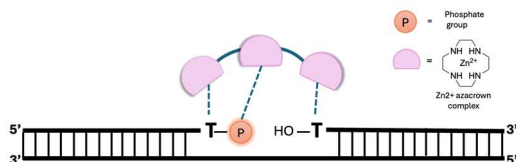
<sup>1</sup>Bioorganic Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



haamoh@utu.fi

Nonenzymatic formation of phosphodiester bond between two oligonucleotide strands can occur on a DNA-template in the presence of condensation reagents, and the reaction can be catalyzed by free metal ions such as Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup>. [1] Azacrown-Zn<sup>2+</sup> complexes can stabilize the transition state of the phosphodiester transesterification and they have previously been examined in the context of artificial ribonucleases. [2] This project investigates whether the same azacrown complexes could, in turn, be utilized as artificial ligases, i.e. as catalysts of the phosphodiester bond formation, when oligonucleotide fragments are exposed to condensation reagents on a DNA template.

The catalytic potential of different multivalent zinc-azacrown complexes (Figure 1) were screened using cyanoimidazole as a condensation reagent. The ligation reactions (at 35 °C) were monitored for 24 hours, and the products were analyzed by polyacrylamide gel electrophoresis. Resulting bands on the gels were quantified by ImageJ software to calculate the conversion of starting materials to products. Preliminary studies verified that all screened complexes successfully catalyzed the DNA-templated phosphodiester ligation. The study will examine how specific nucleotides close to the ligation site influence the ligation efficiency. Azacrown-Zn<sup>2+</sup> complexes can bind to thymine and guanine bases [3], which with a proper proximity can increase local concentration of the reactive species (i.e. the 3'-phosphate and 5'-OH-group) or the catalytic azacrown metal complex in the reaction center (Figure 1). Furthermore, the role of structural irregularities in the ligation site, such as mismatches and bulges, will be evaluated.



**Figure 1.** Azacrown–Zn<sup>2+</sup> complex binding to thymine bases at the ligation site increases the local concentration of the 3'-phosphate and 5'-OH groups, facilitating DNA-templated ligation.

### References

- [1] Okita, H.; Kondo, S.; Murayama, K.; Asanuma, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145* (32), 17872–17880.
- [2] Laine, M.; Lönnberg, T.; Helkearo, M.; Lönnberg, H. *Inorganica Chim. Acta*, **2016**, *452*, 111–117.
- [3] Laine, M.; Ketomäki, K.; Poijärvi-Virta, P.; Lönnberg, H. *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7* (13), 2780–2787.

# SYNTHESIS OF A PHOSPHORAMIDITE BUILDING BLOCK FOR A QUININE-BASED FLUORESCENCE RESONANCE ENERGY TRANSFER APTASENSOR

Yohani Thalansuriya<sup>1\*</sup>, Heidi Kähkölä<sup>1</sup> and Tuomas Lönnberg<sup>1</sup>



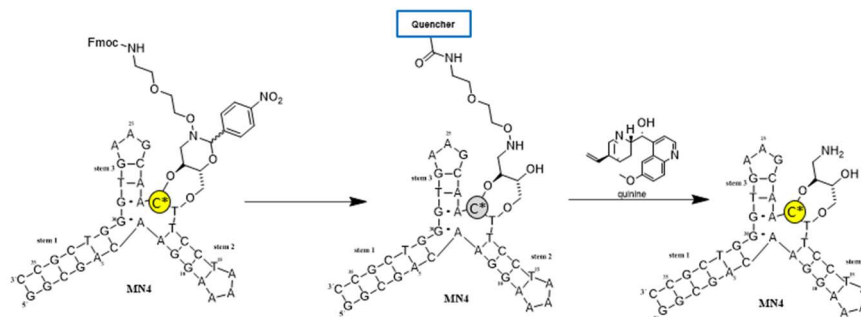
ythal@utu.fi

<sup>1</sup>Bio-organic Research Group, Department of Chemistry, University of Turku

Nucleic acid aptamers are oligonucleotide sequences that can bind to small molecules with high affinity and selectivity through molecular recognition and sequence-dependent folding [1]. Therefore, aptamers have been used as biosensors and analytical detection tools. Fluorescence-based aptasensors are able to provide real-time signal transduction due to their high sensitivity. In fluorescence resonance energy transfer-based aptasensors, fluorescence switching occurs due to the structural or chemical changes in the aptamer upon the interaction between a fluorophore and a quencher [2].

Recent studies have shown that quinine-induced cleavage of an N–O linkage occurs when nucleoside T19 in the quinine-binding aptamer is replaced with a modified nucleoside containing an N–O bond, enabling the generation of aptamer-based sensors [3]. A quencher suppresses fluorescence emission in the absence of quinine, and the fluorescence is restored upon quinine binding due to the cleavage of the N–O bond, separating the quencher from the fluorophore (Scheme 1).

The aim of this study is to develop a quinine-responsive fluorescence resonance energy transfer-based aptasensor by first synthesizing a modified phosphoramidite building block with an N–O bond and a linker for attachment of a quencher moiety. The building block will be introduced into the quinine aptamer sequence MN4-T19, where the modified residue replaces T19 and the adjacent nucleoside is a fluorescent analogue, enabling fluorescence-based detection of quinine-induced N–O bond cleavage.



**Scheme 1.** N–O bond cleavage enabling fluorescence activation in the MN4 aptasensor.

## References

- [1] Ellington, A. D.; Szostak, J. W. *Nature*. **1990**, *346*, 818–822.
- [2] Zhou, W.; Huang, P. J. J.; Ding, J.; Liu, J. *Analyst*. **2014**, *139*, 2627–2640.
- [3] Kähkölä, H.; Herath, M.; Virta, P.; Lönnberg, T. *Org. Biomol. Chem.* **2025**, *23*, 1714–1722.

## SYNTHESIS AND RNA DUPLEX STABILITY OF 5'-2'-AMINO AND -AMIDE BRIDGED DINUCLEOSIDES

Pihla Peltomäki<sup>1\*</sup> ja Pasi Virta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bioorganic group, Department of Chemistry, University of Turku

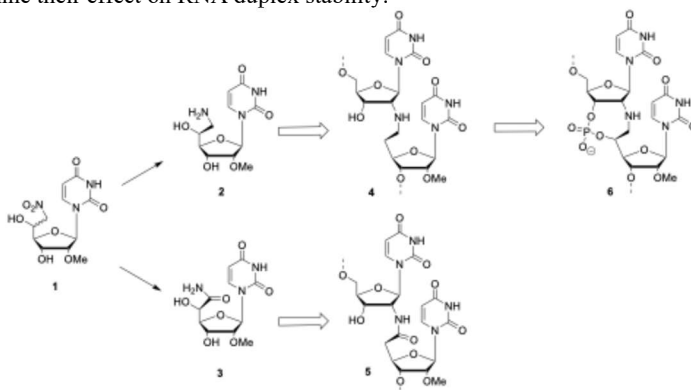


pinpel@utu.fi

Small interfering RNAs (siRNAs) are short double-stranded RNA structures that can silence target genes through RNA interference. According to previous studies, replacing a single phosphate of therapeutically active siRNAs by an amino or amide bridge exhibits retained or even increased mRNA silencing activity. [1] Molecular models suggest that an optimal bridge in an A-type RNA helix could be obtained between the 5'- and 2'-sites of adjacent nucleosides (4 and 5, Scheme 1). These bridges could favor the A-type helix formation by decrease in entropy while still retaining gene silencing activity.

The internucleosidic 5'-2'-bridges could also be applied to locked dinucleic acids. Locked nucleic acids (LNAs) are monomeric nucleic acid analogues which exhibit high binding affinity to the A-type double helix due to forced 3'-endo sugar pucker in their structure. [2] The 5'-2'-bridge between two adjacent phosphate-linked nucleosides (6, Scheme 1) could result in similar fixed sugar pucker, but primarily a stronger overall conformational constraint, leading to higher binding affinity with a complementary strand.

The aim of this research project is to find an efficient synthesis method for the 5'-2'-amino and -amide bridged dinucleosides 4 and 5 and the locked dinucleoside 6 while using 1 as a precursor. The final goal is to incorporate these structures into an oligonucleotide sequence and examine their effect on RNA duplex stability.



**Scheme 1.** Structures of the nitromethylated precursor 1, the desired 5'-2'-bridged nucleosides 4 and 5 and the locked dinucleotide 6.

### References

- [1] Mutisya, D.; Selvam, C.; Lunstad, B. D.; Pallan, P. S.; Haas, A.; Leake, D.; Egli, M.; Rozners, E. *Nucleic Acids Res.*, **2014**, *42* (10), 6542–6551.
- [2] Vester, B.; Wengel, J. *Biochemistry*, **2004**, *43* (42), 13233–13241.

## DIMERIC DIARYLMERCURY–APTAMER CONJUGATES FOR LA-ICP-MS IMAGING

Md Maruf Uz Zaman<sup>1\*</sup>, and Tuomas Lönnberg<sup>1</sup>

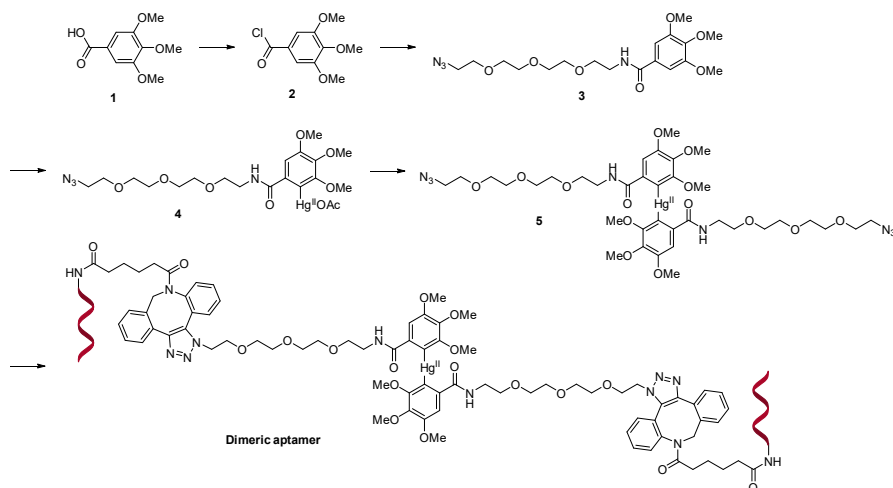
<sup>1</sup>Bioorganic Group, Department of Chemistry, University of Turku



mmzama@utu.fi

Aptamers are synthetic single-chain DNA or RNA oligonucleotides capable of adopting stable 3D conformations and thus binding chosen targets tightly and with great specificity. Owing to the chemical tunability of their nucleic acid backbone, they can be functionalized at selected sites with small compounds, metal ions, or nanomaterial constructs for deployment in molecular imaging, diagnostics and targeted delivery applications. [1] Aptamer based metal tagging is an emerging strategy to translate molecular recognition into spatially resolved elemental signals for mass spectrometric bioimaging. [2] Laser ablation–inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) is an elemental imaging technique that in a biological context enables quantitative, micrometer scale mapping of endogenous trace elements and exogenously introduced metal tagged biomarker species in two dimensions. [3]

In this study, the diarylmercurial compound **5** was synthesized following Scheme 1 and isolated by HPLC. A 76-mer cyclooctyne-functionalized DNA aptamer was synthesized following conventional phosphoramidite strategy and reacted with **5** in a 2:1 ratio. The resulting dimeric aptamer was stable enough for further studies of LA-ICP-MS tissue imaging.



**Scheme 1.** Synthesis of the diarylmercurial compound **5** and the Hg labeled dimeric aptamer.

### References

- [1] Hassibian, S. et. al. *MedComm*. **2025**, *6*, e70180.
- [2] Thai, A. et. al. *Nat. Rev. Chem*. **2025**, *9*, 672-687.
- [3] Doble, P. A. et. al. *Chem. Rev*. **2021**, *121*, 11769-11822.



**SNases AS NEXT-GENERATION THERAPEUTICS**

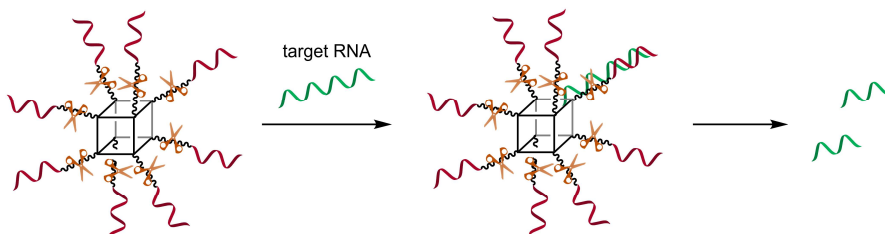
Hanni Haapsaari

Bioorganic Group, Department of Chemistry, University of  
Turku

haehaa@utu.fi

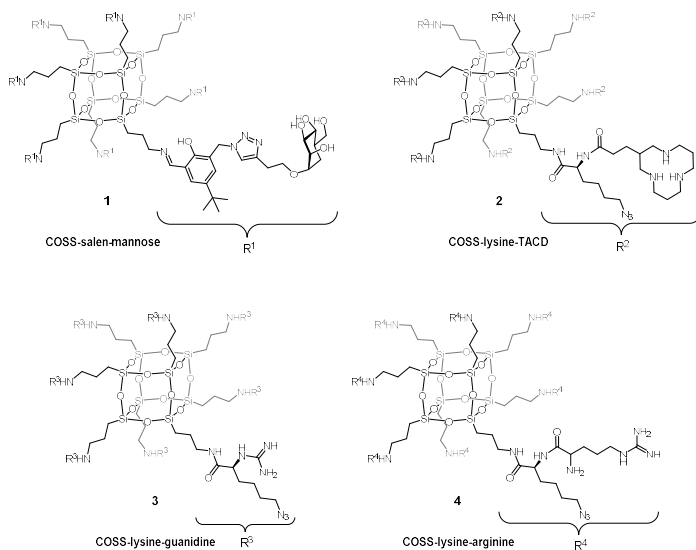
**Research Director:** Prof. Pasi Virta**Supervisor(s):** Prof. Pasi Virta and Prof. Anu Airaksinen**Funding:** Doctoral Programme in Exact Sciences, Turku University Foundation, Finnish Cultural Foundation**Estimated time of PhD dissertation:** 2027**Main aims of the PhD research**

The aim is to synthesize SNases (i.e., spherical nucleic acids acting as artificial nucleases) and study their catalytic activity in cleaving target RNA (Figure 1). This project will find new readily available core units that allow appropriate metal ion complexation (the cleaving agent moiety) or introduction of organic cleaving agents, and efficient multivalent conjugation with oligonucleotides (=assembly of SNases). The catalytic activity of the cores will first be studied with small molecule models, i.e., without oligonucleotides that could provide a hybridization-driven proximity effect and thus enhance activity. The stability and capability of the best core units for the assembly of SNases will be carefully evaluated, and then the activity of SNases to cleave a biologically relevant HER2 mRNA target will be studied. The increase in catalytic activity compared to small molecule models is expected to be marked. Once a good activity is achieved, cellular uptake of the SNases and their potential to downregulate target RNAs will be studied *in vitro*.

**Figure 1.** Overview of the project.**Main results so far**

Cubic octameric silsesquioxane (COSS) structures **1-4** have been synthesized and characterized. Their catalytic activity in cleaving hexaribonucleotide models was investigated in the presence and absence of metal ions ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Pd^{2+}$ ). Compounds **1** and **2** worked best as zinc complexes, and compounds **3** and **4** worked best without metal ions. Additionally, **2-Zn** exhibited base moiety selectivity to uracil bases and showed even faster reaction rates than previously studied and published di- and trivalent azacrown structures. The cleavage activity of the most efficient metal-organic catalyst (**2-Zn**) and the most efficient

organocatalyst (**4**) was also studied with a biologically relevant target sequence. HER2 mRNA is responsible for the expression of Human Epidermal Growth Factor Receptor 2 in many breast cancer types. **2-Zn** cleaved the HER2 mRNA sequence relatively efficiently but selectivity to uracil bases was not as prominent as with the hexamer models. A multitude of cleavage sites was observed due to background cleavage. Cleaving agent **4**, in turn, turned out to be three times more efficient than **2-Zn** in cleaving HER2 mRNA. This can be accounted for a remarkable site-specificity observed for the cleavage.



**Figure 1.** COSS-based structures studied in this work.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Oligonucleotides are nowadays an effective drug modality for human diseases but their wider applicability as drugs is currently limited by their unfavourable biodistribution, modest cellular uptake, and endosomal trapping. Formulation of oligonucleotides covalently to a dendritic form, resulting in molecular spherical nucleic acids (MSNAs), is an attractive option to improve the delivery and *in vivo* applicability of oligonucleotides. MSNAs undergo enhanced cellular uptake, are more stable against nucleases, and can avoid renal clearance. MSNAs with various core structures have extensively been studied in our group. This project aims to provide a new application for MSNAs by combining the beneficial properties of MSNAs with artificial nucleases. An entirely new concept of potential therapeutic agents, SNases, will be developed.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Haapsaari, H.; Taipale, T.; Tähtinen, P.; Peuronen, A.; Virta, P. *ChemistrySelect.* **2026**, *11*(5), e00029.
2. Haapsaari, H.; Tuomi, I.; Virta, P. Multivalent RNA-Cleaving Agents on a Cubic Octameric Silsesquioxane Core. *manuscript in preparation*

## CHIMERIC DNA–MOANA APTAMERS

Heidi Kähkölä

Bioorganic Group, Department of Chemistry, University of Turku



hemakah@utu.fi

**Research Director:** Prof. Pasi Virta

**Supervisor(s):** Prof. Tuomas Lönnberg, Prof. Pasi Virta

**Funding:** Finnish Cultural Foundation

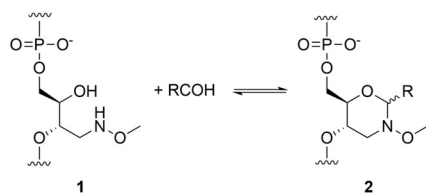
**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

### Main aims of the PhD research

Aptamers are DNA or RNA oligonucleotides with high affinity and selectivity for a given molecular target. Compared to antibodies, aptamers offer significant advantages in therapeutic and diagnostic applications due to their smaller size and easier accessibility. However, they are inherently limited by the low chemical diversity of natural nucleotides and could thus benefit from modification with a wider range of functional groups. For therapeutic applications, modifications would also be needed to increase stability against nucleases and improve cellular uptake.

Aptamers can be found for almost any target through a process called Systematic Evolution of Ligands by EXponential enrichment (SELEX). In SELEX, the target molecule is often immobilized and aptamers are selected from a nucleic acid library. Through repeated cycles of enrichment and amplification under increasingly stringent conditions, high-affinity aptamers are enriched while nonspecific binders are eliminated. Although the SELEX method for the identification of aptamers is powerful, it is severely limiting in terms of modifications that can be introduced. Especially, modifications on the Watson–Crick face of the nucleoside triphosphates are seldom tolerated by the polymerase enzymes used in the amplification step of SELEX.

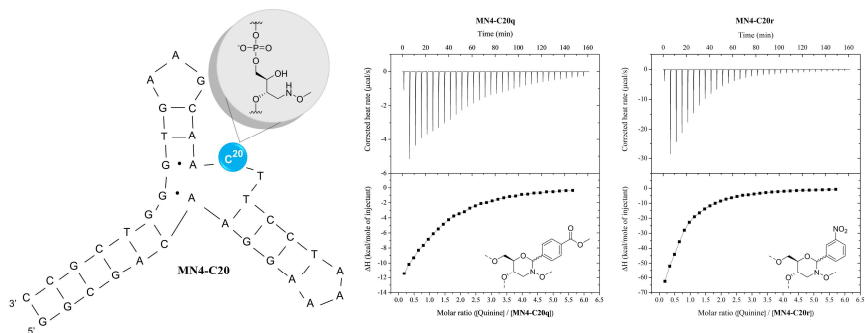
This project aims to prepare chimeric DNA–MOANA aptamers by combining SELEX and dynamic combinatorial chemistry (DCC). Our research group has recently developed an unnatural *N*-methoxy-1,3-oxazinan nucleic acid (MOANA) backbone that allows incorporation of modifications as aldehydes. Freezing of the dynamic combinatorial library is achieved through a pH change as the reaction is reversible at pH 5 but essentially irreversible at pH 7 (Scheme 1). In the resulting 2-substituted *N*-methoxy-1,3-oxazinan residue (**2**) the aldehyde formally replaces the nucleobase and the oxazinan ring the sugar moiety.



**Scheme 1.** Formation of an *N*-methoxy-1,3-oxazinan ring.

## Main results so far

We have successfully demonstrated the applicability of the MOANA scaffold for post-SELEX modification of a known quinine aptamer [1]. Three modified quinine-binding aptamers were synthesized by replacing three nucleosides – T19, C20 or A21 – with a (2*R*,3*S*)-4-(methoxyamino)butane-1,2,3-triol residue (**1**) in the binding pocket of the aptamer. These modified aptamer scaffolds were incubated with various aldehyde mixtures in the presence and absence of quinine. UHPLC–MS analysis identified two aldehydes, methyl 4-formylbenzoate and 3-nitrobenzaldehyde, which showed distinct binding properties toward the (2*R*,3*S*)-4-(methoxyamino)butane-1,2,3-triol residue depending on the presence of quinine. In the absence of quinine, both aldehydes were incorporated into **MN4-C20** (Figure 1) with nearly equal yields, while in the presence of quinine, methyl 4-formylbenzoate-derivatized **MN4-C20** was the main product. The binding affinities of methyl 4-formylbenzoate- and 3-nitrobenzaldehyde-derivatized aptamers (**MN4-C20q** and **MN4-C20r**, respectively) for quinine were determined by isothermal titration calorimetry (ITC). Unexpectedly, 3-nitrobenzaldehyde-derivatized aptamer dimerized upon quinine binding at the relatively high concentration used in ITC, while methyl 4-formylbenzoate-derivatized aptamer bound with the usual 1:1 stoichiometry. In addition, a rapid quinine-induced cleavage of the N–O bond was discovered in some modified aptamers.



**Figure 1.** Corrected heat rates and binding isotherms for **MN4-C20q** and **MN4-C20r** titrated with quinine at 25 °C in 20 mM Tris·HCl buffer (pH 7.4) containing 140 mM NaCl and 5 mM KCl. Both isotherms represent the mean of two replicates.

## The significance of my research for the research group and the whole research field

One of the main research areas of the Bioorganic Group is modified oligonucleotides. This project aims to develop a robust strategy for finding and optimizing chemically modified aptamers for virtually any given target. The MOANA scaffold allows introduction of a wide range of modifications to aptamers, but its compatibility with SELEX should be tested first. The proposed process combines the power of directed evolution with the ability to select modifications that would be impossible to incorporate through enzymatic polymerization. The increased chemical diversity is expected to yield aptamers with higher affinities, enabling the development of highly sensitive sensors for various analytes.

## Papers to be included in the PhD thesis

1. Kähkölä, H.; Herath, M.; Virta, P.; Lönnberg, T., *Org. Biomol. Chem.* **2025**, *23*, 1714–1722.

# SPHERICAL NUCLEIC ACIDS AS DELIVERY VEHICLES FOR THERAPEUTIC OLIGONUCLEOTIDES

Toni Laine

Bioorganic Group, Department of Chemistry, University of Turku



tejlai@utu.fi

**Research Director:** Prof. Pasi Virta

**Supervisor(s):** Prof. Pasi Virta, Prof. Tapani Viitala, Prof. Marjo Yliperttula

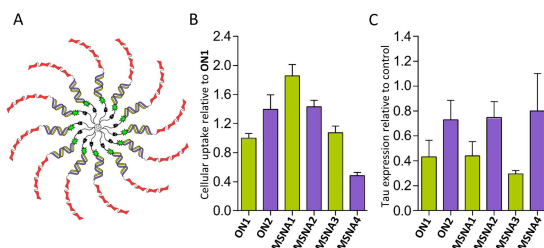
**Funding:** Doctoral Programme in Exact Sciences, Finnish Cultural Foundation, Turku University Foundation

**Estimated time of PhD dissertation:** 2026

## Main aims of the PhD research

The aim of the research is to improve and study the tissue-specific delivery of molecular spherical nucleic acids (MSNAs) and to find new biocompatible cores for MSNAs. The effect of various ligands (carbohydrates, cholesterol, polyethylene glycol) on the cellular uptake and intracellular activity of SNAs will be evaluated. Core structures based on readily available biocompatible materials will be synthesized. The role of the core structure, and the alignment and density of oligonucleotides, in the cellular uptake and biodistribution will be evaluated.

## Main results so far



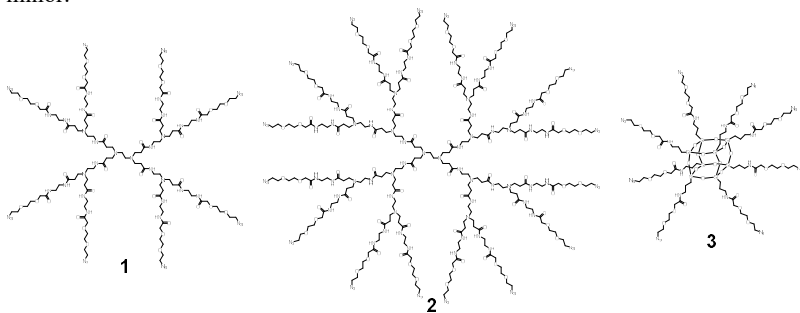
**Figure 1.** A) General structure of the carbohydrate decorated MSNAs. B) Cellular uptake and C) tau-knockdown of selected structures. ON2, MSNA2 and MSNA4 are CS-conjugates.

RNA- and DNA-based MSNAs were synthesized and used as carriers for an antisense oligonucleotide designed to reduce tau-protein expression. The antisense oligonucleotide was conjugated with chondroitin sulfates (CS) and hybridized with the MSNAs resulting in CS-decorated heteroduplex MSNAs. The MSNAs were characterized with SEC-MALS (size-exclusion chromatography equipped with a multi-angle light scattering detector), DLS (dynamic light scattering), PAGE (polyacrylamide gel electrophoresis) and melting temperature analysis. The structures are relatively homogenous and stable at physiological conditions. Their stability against DNase I and RNase H was also evaluated. The cellular uptake and intracellular activity of these structures were studied *in vitro*. Without CS-decoration, the structures are taken up by cells efficiently and they reduce tau expression

significantly. The CS-decoration, however, hinders both the cellular uptake and knockdown. The CS-decoration likely interferes with the Scavenger A –receptor mediated uptake of MSNAs and intracellular RNase H activity.

Bleomycin saccharides have shown selective uptake in tumor cells. As such, the same hybridization-mediated synthesis strategy described above was used to decorate MSNAs with trivalent bleomycin saccharide glycoclusters. The formation of the structures was studied by fluorescence spectroscopy. Additionally, their enzymatic stability against DNase I and cellular uptake were evaluated. The MSNAs were taken up by cells more efficiently than their linear oligonucleotide counterparts, but a decrease in uptake was seen with the carbohydrate decorated MSNAs, most likely for similar reasons as with the CS-conjugates.

MSNAs on biocompatible core structures based on PAMAM-dendrimers (Poly(amidoamine), **1**, **2**) and silsesquioxane (**3**) were synthesized in order to study the effect that the core structure and factors dependent on it (like oligonucleotide shell valency and density) have on the biodistribution and cellular uptake of MSNAs. The core structures are well suited for MSNA synthesis and result in homogenous MSNAs with high yields. The cellular uptake of the MSNAs was evaluated *in vitro* using flow cytometry and their biodistribution was evaluated *in vivo* by PET imaging. All of the MSNAs were taken up by cells well, showing structure dependent uptake. The differences in their biodistribution were minor.



**Figure 2.** Biocompatible core structures

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Oligonucleotides have gained a solid foothold as therapeutic agents. However, their wider use suffers from poor cellular uptake and biodistribution. MSNAs are oligonucleotide-based constructs that have advantages in delivery compared to linear oligonucleotides, including improved extrahepatic delivery *in vivo* and improved cellular uptake. This research aims to improve the tissue-specific delivery of oligonucleotides by surface decoration of MSNAs. The biodistribution and cellular uptake of MSNAs could be affected by the core structure or factors dependent on it. As such, this research also aims to find novel biocompatible core structures for MSNAs and studies their effect on the biodistribution and cellular uptake of MSNAs.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Laine, T.; Tähtinen, V.; Deshpande, P.; Coffey, E. T.; Virta, P.; *ChemBioChem*, **2024**, e202400908.
2. Laine, T.; Kähärä, I.; Yliperttula, A-M.; Özliseli, E.; Siekkinen, S.; Löfman, E.; Lisitsyna, E.; Gerlander, A.; Gulumkar, V.; Poijärvi-Virta, P.; Yliperttula, M.; Rosenholm, J. M.; Vuorimaa-Laukkanen, E.; Virta, P. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2026**, submitted.

# OLIGONUCLEOTIDE-FUNCTIONALIZED SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES FOR SENSOR APPLICATIONS

Razieh Moosavi

Bioorganic Group, Department of Chemistry, University of Turku



razieh.moosavi@utu.fi

**Research Director:** Prof. Tuomas Lönnberg

**Supervisor(s):** Prof. Tuomas Lönnberg and Dr. Han Li

**Funding:** Self-funded

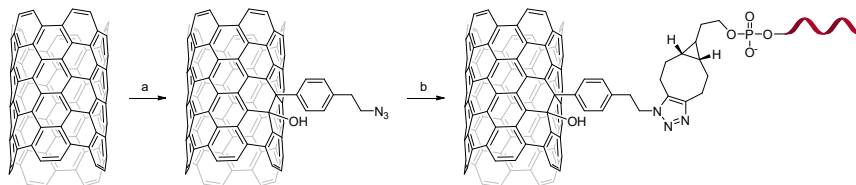
**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

## Main aims of the PhD research

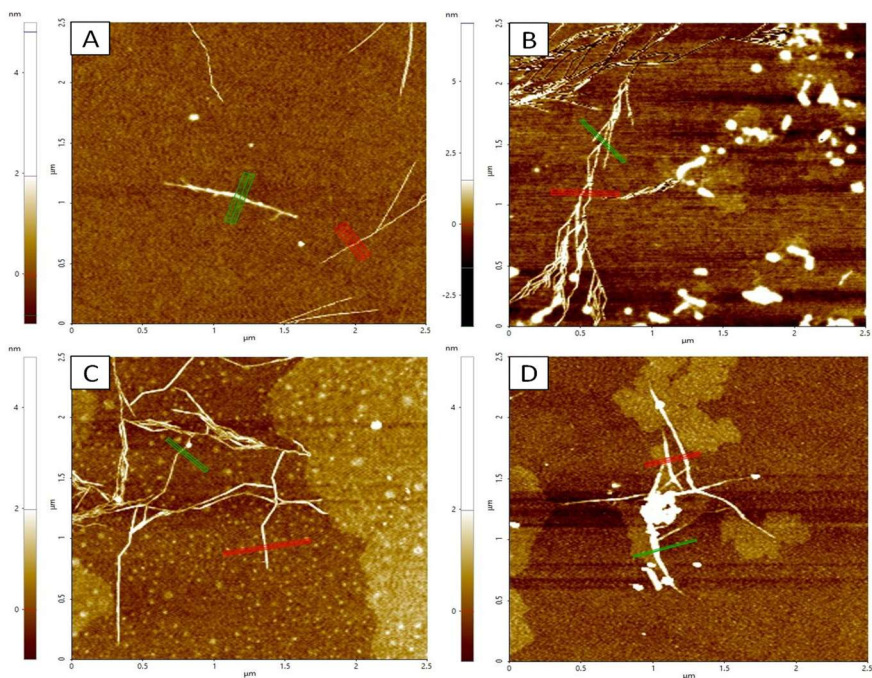
Integrating DNA into single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) is a promising approach for creating the next generation of biosensors. In this project, oligonucleotides are attached in a controlled way at the ends of the SWCNTs, forming hybrid nanomaterials that can specifically detect target molecules. Having completed the first five stages of the research plan, from synthesizing linkers to functionalizing the nanotubes, the current focus is on characterizing these hybrids and exploring their sensing potential. The ultimate goal is to use the unique near-infrared properties of these functionalized SWCNTs for targeted biomolecule detection in complex biological environments.

## Main results so far

To date, I have successfully completed the first five major stages of my research plan. This work includes the synthesis of a bifunctional linker and its reaction with SWCNTs through a Gomberg–Bachmann reaction. (Scheme 1). The covalent functionalization was confirmed using Raman spectroscopy, showing the characteristic changes in the D and G bands. Furthermore, I have optimized the introduction of oligonucleotides onto the azide-functionalized SWCNTs using strain-promoted azide-alkyne cycloaddition (SPAAC). Crucially, the success of this surface modification has been confirmed through atomic force microscopy (AFM) imaging (Figure 1). The AFM analysis provides clear evidence of the morphological change's caused by the presence of DNA strands on the nanotube surface. These results, which demonstrate a reproducible and stable functionalization method, have been compiled into a manuscript currently under peer review.



**Scheme 1.** Functionalization of the SWCNTs. Reagents and conditions: a) diazonium—azide linker, H<sub>2</sub>O, 25 °C, 17 h; b) cyclooctyne-functionalized oligonucleotide, H<sub>2</sub>O, 55 °C, 72 h.



**Figure 1.** AFM images of A) (6,5)-SWCNT-N<sub>3</sub>, B) (6,5)-SWCNT-ON1, C) (6,5)-SWCNT-ON2 and D) an equimolar mixture of (6,5)-SWCNT-ON1 and (6,5)-SWCNT-ON2

### **The significance of my research for the research group and the whole research field**

The project represents the start of a new collaboration with the Faculty of Technology and contributes directly to the Bioorganic group and the Department of Mechanical and Materials Engineering. The functionalized SWCNT sensors complement existing research on aptamers and oligonucleotide-based diagnostics and bring a novel approach using near-infrared fluorescent nanotubes. For the wider research field, these nanosensors have the potential to become highly sensitive and customizable tools for detecting a wide range of biological targets, from small molecules to entire cells. They could be particularly useful in biomedical applications, such as early monitoring of biomolecules in tissues and development of advanced diagnostic technologies.

### **Papers to be included in the PhD thesis**

1. Moosavi, R.; Kotammagari, T. K.; Damlin, P.; Salomäki, M.; Li, H.; Lönnberg, T. *Chem. Eur. J.* **2026**, submitted.

## LIQUID-PHASE SYNTHESIS OF OLIGONUCLEOTIDES AIMING TO GREENER GENE-BASED THERAPEUTICS

Verner Saari

Bioorganic Group, Department of Chemistry, University of Turku



veosaa@utu.fi

**Research Director:** Prof. Pasi Virta

**Supervisor(s):** Prof. Pasi Virta and Dr. Mikko Ora

**Funding:** Turku University Foundation, Doctoral Programme in Exact Sciences

**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

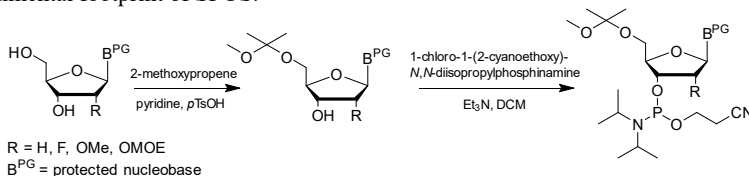
### Main aims of the PhD research

The aim of this research is to develop Liquid-Phase Oligonucleotide Synthesis (LPOS) to a more sustainable and scalable method to synthesize therapeutic oligonucleotides. The idea is to study LPOS together with alternative coupling chemistries, blockmers, and protecting group schemes of lower process mass intensity (PMI).

### Main results so far

The standard protecting scheme in Solid-Phase Oligonucleotide Synthesis (SPOS) relies on the acid labile 5'-*O*-dimethoxytrityl (DMTr) protection. Due to many disadvantages of DMTr, we are studying 2-methoxyprop-2-yl (MIP) as an alternative 5'-*O*-protecting group. The acid-catalyzed removal of MIP yields volatile byproducts (acetone and methanol) which together with a faster reaction rate i.e., reduces depurination.

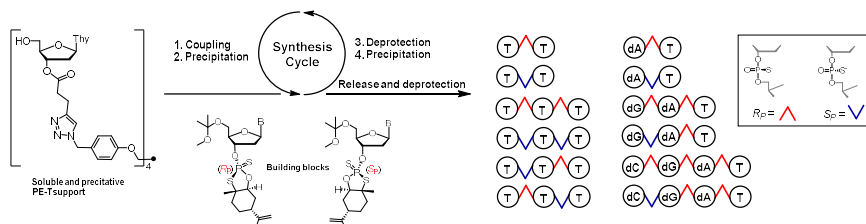
Selective 5'-*O*-acetalization of nucleosides was developed for the synthesis of 5'-*O*-MIP-nucleoside-3'-phosphoramidites (**Scheme 1**). This synthetic route yields the building block faster and in a more sustainable manner compared to the original six-step procedure, making it a potential alternative to traditional DMTr-protected building blocks. Encouraged by these findings, we are also studying the applicability of these building blocks in SPOS. Preliminary results indicate that the amount of acid required in deprotection can be reduced significantly when MIP-protected building blocks are used, representing a marked improvement in the environmental footprint of SPOS.



**Scheme 1.** Synthesis of 5'-*O*-MIP-nucleoside-3'-*O*-phosphoramidite building blocks.

The simple limonene-based P(V)-coupling chemistry together with 5'-*O*-MIP protecting groups has been proven to be efficient in LPOS. 3'-*O*-Ψ-activated and 5'-*O*-MIP-protected 2'-deoxynucleosides building blocks were synthesized for the stereo-controlled liquid-phase

synthesis of phosphorothioates. Di-, tri- and tetranucleotide phosphorothioates were synthesized on tetrapodal pentaerythritol-derived soluble support using prepared building blocks. The synthesis cycle consists of coupling and 5'-deprotection reactions and two isopropanol precipitations. Nearly homogeneous  $R_P$  or  $S_P$  phosphorothioate diastereomers were released in ammonolysis with ca. 80% yield/synthesis cycle (**Scheme 2**).



**Scheme 2.** Stereo-controlled liquid-phase synthesis of phosphorothioate oligonucleotides on a soluble support.

The solubility of the soluble support is a significant parameter in LPOS. For example, it affects the coupling efficiency and defines reaction and precipitation conditions. A significant mass portion of the protected oligonucleotides comes from the protecting groups contributing hence markedly to the solubility.

Many short oligonucleotides were synthesized on a precipitative soluble support using 5'-*O*-MIP protected 2'-deoxyribonucleotide phosphoramidite building blocks with different nucleobase protection groups. The solubility of anchored and protected (nucleobase and phosphate protections) oligonucleotides were measured in various solvents. Results indicate that only slight modifications in the nucleobase protections keep the precipitation efficiency (tetrapodal core in isopropanol) intact, but vary markedly the solubility in organic media, which is a crucial parameter for the efficient synthesis.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

LPOS is one of the research interests of The Bioorganic Group, and it has been actively studied during the last few years. Although automated SPOS has been the dominating technology to synthesize oligonucleotides for more than three decades and it has many indisputable operational benefits, solid-phase technology has limits. For example, the solid-phase synthesis needs an excess of reagents and extensive solvent washing. LPOS has the potential to solve these problems and to be a more efficient, sustainable, and scalable method especially for short oligonucleotide fragments that can be used as substrates for ligases.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Rosenqvist, P.; Saari, V.; Pajuniemi, E.; Gimenez Molina, A.; Ora, M.; Hovarth, A.; Virta, P., *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 14, 10156–10163.
2. Rosenqvist, P.; Saari, V.; Ora, M.; Molina, A. G.; Horvath, A.; Virta, P., *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 13005–13015.
3. Saari, V.; Eerola, A.; Ora, M.; Molina, A. G.; Horvath, A.; Sanghvi, Y. S.; Virta, P. *Org. Lett.* **2025**, *27*, 8251–8256.
4. Saari, V. et al. Solid-Phase Oligonucleotide Synthesis Using 5'-*O*-(2-Methoxyisopropyl) Protected Phosphoramidite Building Blocks. *manuscript in preparation*.

## BRIDGED DINUCLEOTIDES FOR OLIGONUCLEOTIDE-BASED THERAPEUTICS AND DIAGNOSTICS

Müjgan Üstbas

Bioorganic Chemistry Research Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



mgustb@utu.fi

**Research Director:** Prof. Pasi Virta

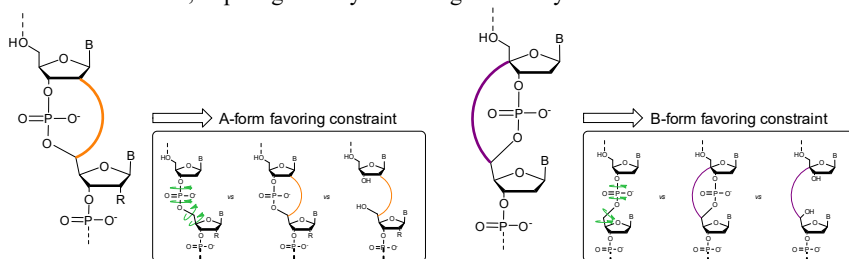
**Supervisor(s):** Prof. Pasi Virta, Prof. Tuomas Lönnberg, Doc. Mikko Ora

**Estimated time of PhD dissertation:** 2029

### Main aims

When two adjacent nucleotides form an extra inter-nucleotidic bridge, the resulting structure is expected to adopt a fixed conformation and enhance helix binding by reducing the entropic penalty. Depending on its position and length, the formed bridge can significantly influence the structural outcome, promoting either A-form (RNA-like) or B-form (DNA-like) helices. Creating such strong helix-discrimination, through modifications on LdNAs, is expected to be a resounding achievement for increasing the use and success of oligonucleotide (ON) therapeutics and diagnostics.

Based on the molecular models, the length of optimal bridge that favors the A-form helix is three sigma bonds between the 5'- and 2'-site. This bridge is formed directly between 2'-X (X = O, S, NH) of ribonucleotides and the 6'-site of hexofuranosyl nucleotides to increase the affinity by reducing the entropic penalty. Additionally, the impact of other inter-nucleotidic bridges between 5'-2'- and 5'-4'-positions can be explored and useful information on how these bridges affect the affinity of LdNA-ONs to RNA and DNA can be studied. To confirm this hypothesis, A-form favoring LdNA monomers will be synthesized, incorporated into short ONs, and detailed thermodynamic data of the affinity and helicity of both the LdNAs and the LdNA-DNA/RNA-duplexes will be provided for verifying the conformational restriction. Strong preference of specific binding to complementary DNA/RNA is expected. This project is going to enrich the knowledge on LdNAs and contribute to the expansion of the current toolbox of modified ONs. Most conformational constraints used in ON chemistry operate within a single nucleoside as monomeric locks, or locked nucleic acid (LNA) structures<sup>1</sup>. However, duplex geometry and recognition may be modified via these novel



**Figure 1.** Overall idea of the project.

conformational constraints (i.e. LdNAs) to provide a new way to favor the A-form duplex formation and stronger helix discrimination between RNA and DNA complements. This selectivity may find broad applications in oligonucleotide-based therapeutics and diagnostics, non-attainable by current nucleic acid analogues.<sup>2</sup>

### Main results so far

Synthesis of key nucleoside derivatives have been performed.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Oligonucleotides (ONs) are powerful therapeutics to treat variety of diseases, including rare diseases, cardiovascular diseases, cancer, and viral infections.<sup>2,3</sup> The mechanism of action of ONs is based on their binding to the disease causing complementary RNA (pre-mRNA or mRNA) through the Watson-Crick base pairing pathway, which leads to altered protein expressions.<sup>3</sup> The primary goal of this research is to produce novel nucleic acid analogs, which are expected to increase the binding affinity and specificity of ONs to the target complementary RNAs.<sup>3,4</sup> Such modified ON sequences could find broad applications as next generation therapeutics and diagnostics.

One promising class of nucleic acid analogues is locked nucleic acids (LNAs).<sup>3</sup> The locks are designed to restrict the conformational flexibility of the ribose moiety in nucleosides, which via entropic benefits, results in increased binding to the target RNA.<sup>1,4</sup> Natural ribose in nucleosides is flexible to interconvert between different conformations, a phenomenon known as sugar pucker. The two sugar conformations in nucleic acids, C2'-*endo* (DNA-form) and C3'-*endo* (RNA-form), can be constrained to favor binding either to DNA or RNA. In other words, forcing C3'-*endo* sugar pucker on a nucleotide promotes the formation of an A-form double helix and gains a higher binding affinity to the complementary RNA.<sup>5</sup> LNAs have been investigated for over two decades and have demonstrated significant utility in gene therapy and genetic diagnosis.<sup>2</sup> In addition to monomeric constraints, two adjacent nucleotides can be locked through an inter-nucleotidic bridge. The hypothesis is that the locked dinucleotides (LdNAs) can be engineered by 1) bridge position, 2) bridge length and 3) heteroatom composition, to favor A-form (or B-form) duplex formation, allowing affinity-based selection between LdNA-DNA/RNA duplexes.

- 
1. Singh, S. K.; Koshkin, A. A.; Wengel, J.; Nielsen, P. *Chem. Commun.* **1998**, *4*, 455–456.
  2. Obexer, R.; Nassir, M.; Moody, E. R.; Baran, P. S.; Lovelock, S. L. *Science* **2024**, *384*, ead14015.
  3. Andrews, B. I.; Antia, F. D.; Brueggemeier, S. B.; Diorazio, L. J.; Koenig, S. G.; Kopach, M. E.; Lee, H.; Olbrich, M.; Watson, A. L. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 49–61.
  4. Osawa, T.; Akino, T.; Obika, S. *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 269–280.
  5. Lescrier, E. *Nucleic Acids Res.* **2003**, *31*, 2975–2989.

## DYNAMIC DNA-TEMPLATED LIAGTIONS

Tommi Österlund

Bio-organic Group, Department of Chemistry, University of Turku



tojuos@utu.fi

**Research Director:** Prof. Pasi Virta

**Supervisor(s):** Prof. Pasi Virta and Dr. Heidi Korhonen

**Funding:** The Vilho, Yrjö and Kalle Väisälä Foundation of the Finnish Academy of Science and Letters, Doctoral Programme in Physical and Chemical Sciences

**Estimated time of PhD dissertation:** 2026

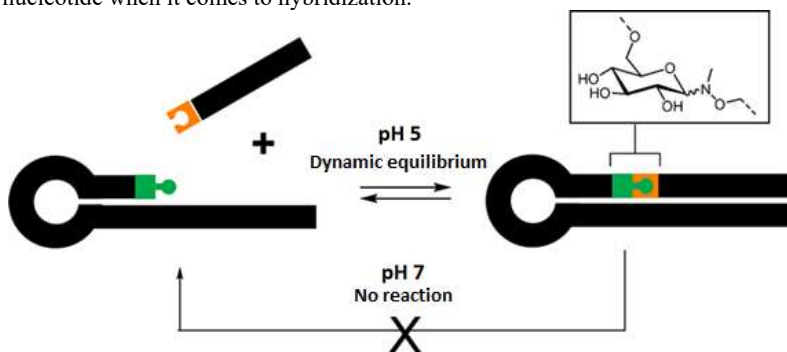
### Main aims of the PhD research

The core idea behind nucleic acid templated organic synthesis is that the hybridization between two complementary oligonucleotides brings the reactant groups attached to these oligonucleotides to closer proximity, which increases the effective molarity and allows reactions to proceed even at very low concentrations in aqueous solutions.

The main goal of my research is to study the applicability of non-enzymatic DNA-templated synthesis to different ligation reactions and to further study the effect of different reactant groups and templates to their kinetics. I am focusing on dynamic reactions in particular due to their potentially interesting applications in fields such as dynamic combinatorial chemistry or supramolecular chemistry.

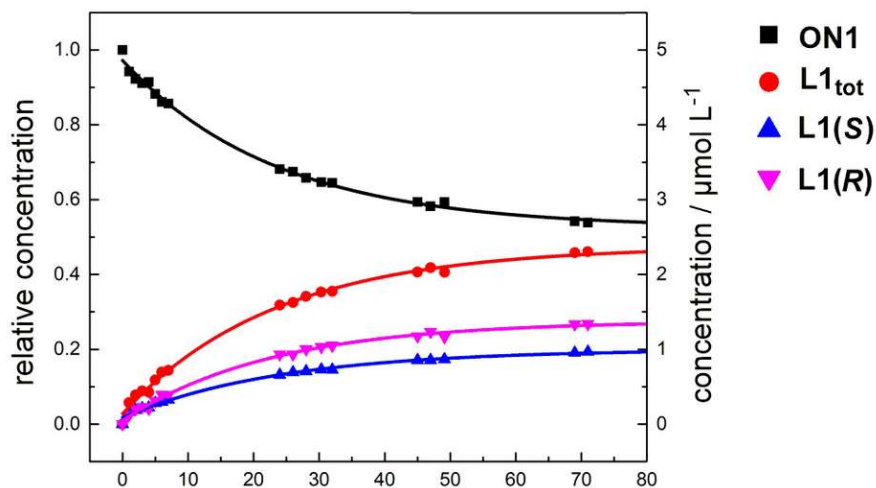
### Main results so far

We have demonstrated that neoglycosylation (i.e. *N*(Me)-alkoxyamine glycosylation) can be performed on a DNA template improving the reaction rate and yield in pH 5 aqueous solution at concentrations as low as 10  $\mu$ M (Figure 1). The reaction requires slightly acidic conditions and entirely halts at pH 7. We are currently expanding this reaction from glucose acceptors to dioxane derivatives of nucleotides that should behave more like the analogous natural nucleotide when it comes to hybridization.



**Figure 1.** DNA-templated *N*(Me)-alkoxyamine glycosylation

Another dynamic reaction that we have demonstrated to work on a DNA template is the formation of *N*-methoxyoxazolidines between 2'-*N*-methoxymodified oligonucleotides and 5'-aldehyde modified oligonucleotides (Figure 2). We have used this reaction previously in our research group to synthesize peptide-oligonucleotide conjugates. Again we can see faster reaction rates and improved yields at low concentrations due to DNA templating. The reactions are done at 5  $\mu\text{M}$  concentrations. Like neoglycosylation, this reaction is pH responsive. It works best on a DNA template in pH 5 aqueous solution and can be stopped by a mild pH change to pH 7. To make following the reaction easier, we are also following the reaction utilizing protected aldehyde oligonucleotide with a 2'-*N*-(methoxy)aminouridine cap on the aldehyde end that is removed in low pH as the reaction moves forward.



**Figure 2.** Reaction profile of DNA-templated ligation between a 5'-aldehyde modified DNA-oligonucleotide and a 2'-*N*-(methoxy)amino (ON1) modified DNA-oligonucleotide

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Non-enzymatic DNA-templated ligations are one of the research interests of the Bioorganic Group. These reactions produce backbone-modified oligonucleotides that could have interesting applications in nucleic acid based diagnosis, therapeutics, drug discovery and study of biological systems. For example, dynamically self-organizing bifunctional building blocks could be used in dynamic combinatorial chemistry to detect single nucleotide polymorphism. In addition, these types of reactions could be used in modeling and studying self-replicating biological systems especially in prebiotic conditions where enzymes were not available.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Österlund, T.; Korhonen, H.; Virta, P. *Org Lett.* **2018**, *20*, 6, 1496–1499.
2. Aho, A.; Österlund, T.; Rahkila, J.; Virta, P.; *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200583.

**TURKU CENTRE FOR  
CHEMICAL AND  
MOLECULAR ANALYTICS  
&  
THE  
NEUROMETABOLOMICS  
RESEARCH GROUP**

**TURKU CENTRE FOR CHEMICAL AND MOLECULAR ANALYTICS  
&  
THE NEUROMETABOLOMICS RESEARCH GROUP**

Alex.Dickens@utu.fi

*Kemian laitos, 20500 University of Turku  
Turku Bioscience Centre, 20540, University of Turku  
email: [alex.dickens@utu.fi](mailto:alex.dickens@utu.fi)*

**Websites:** <https://ccma.fi/>  
<https://bioscience.fi/neurometabolomics/profile/>

**Turku Centre for Chemical and Molecular Analytics:**

Turku Centre for Chemical and Molecular Analytics (CCMA) serves as a shared facility for the Department of Chemistry at the University of Turku and the Faculty of Science at Åbo Akademi University. With 5 modern NMR instruments and a sophisticated mass spectrometer, the Centre is one of the best equipped educational NMR/MS facilities in Finland.

**Staff in the CCMA**



Alex Dickens



Tuomas Karskela



Denys Mavrynsky



Petra Chalova

**Infrastructure available:**

**NMR:**



**Photo of the NMR room in Aurum**

The NMR instruments were renewed in 2016 to the state of the art electronics at the time. We have 5 magnets in total and these are:

- 600 MHz inverted cryoprobe
- 500 MHz cryoprobe
- 2 x 500 MHz smart probe
- 400 MHz with CP and HR MAS

These instruments allow us to provide a broad range of NMR services to both the research community in Turku but also industry partners. The 600MHz instrument is equipped with a high-capacity temperature controlled autosampler for long runs and is optimes to show the greatest sensitivity to the protons in your sample. The 500 cryo system is optimised for sensitivity to X channel nuclei. The two non-cryo systems are very similar in specifications. This allows us to dedicate one system to an open access platform that is fully automated. Therefore, users can submit their samples using their own email and walk away whilst the queue is analysed in submission order and the results will be emailed to you removing the need to sit at the instrument. All the NMRs are now hooked up to a helium recovery system which is critical due to the dwindling global supply of helium. This significantly reduces our running costs and lowers our environmental impact.

### Mass Spectrometry:



Sciex 7500 QTrap

Waters RDA



Agilent 6460 QqQ



XevoMRT

The CCMA has greatly expanded its mass spectrometry capacity in the past few years and now contain several unique and cutting edge mass spectrometers in Finland. The newest instrument is the XevoMRT which thanks to a folded flight path has a very high resolution (100,000 ppm). This allows for fast high resolution MS. The Sciex 7500 was purchased through a FIRI funded project in collaboration with the Turku Centre for Disease Modelling. The aim of this MS is to perform ultra-low concentration steroid analysis in animal samples. It is one of the most sensitive mass spectrometry available on the market currently thanks to several innovations with the ion source and increased in vacuum pump capacity. The instrument is a traditional QqQ with the final quadrupole acting as an optional linear ion trap allowing for MS3 level characterisation and better than 1 Da mass accuracy measurements. It is coupled to a UHPLC system for separation of molecules. There are actually 3 pimps in this system to allow online SPE type experiments. This was the first instruments purchased in the Nordic region.

The Waters RDA detector was the first such instrument in Finland and is our open access system. It is coupled to the Waters premier system which has a special coating to prevent the binding of bioactive molecules such as polar metabolites, proteins and oligonucleotides. This self-calibrating instrument allows users with limited mass spectrometry experience to get accurate mass data on a wide range of molecules easily with pre-defined methods. You can even upload your structure via a mol file and the software will find the correct peak for you.

The Agilent 6460 is an older but still sensitive mass spectrometer that originally came from Åbo Akademi. It has a large sample autosampler as well as a low volume system. This allows for the sensitive analysis of trace metabolites. We have also two Waters TQD detectors which are older QqQ, one with an UHPLC allowing for method development of new MS methods on older systems that are less critical to other operations. This should be a hugely useful teaching tool.

### **Neurometabolomics Research Group:**

Metabolomics, including lipidomics is a powerful tool to understand how the underlying biological processes occur in health and disease. They also provide a rich source of potential biomarkers for the diagnostic or progression of the disease. The study of the brain is difficult due to the inability to observe changes in humans directly. Metabolomics has been shown to be a key tool in predicting the outcome of several brain injuries. Our lab develops cutting edge analytic chemistry techniques to measure a wide range of small molecules that are important in brain disease and health. We then use these tools in both human samples and models of the disease to understand the underlying mechanisms behind the observed metabolite changes in order to better understand the disease pathology. The lab consists of a mix of analytical chemistry, biologists and experts in multivariate data processing.

Our current projects are:

Research Council of Finland fellowship exploring the role of the endocannabinoids system in acute and chronic brain diseases. We are exploring how the endocannabinoids can act as long range lipid signalling molecules.

European Innovation council (EIC) funding developing tracers for positron emission tomography imaging in plants

Sigrid Jusélius Project looking at how the immune system changes following a traumatic brain injury using mass spectrometry imaging and single cell imaging.

Involved in two EU H2020 consortium looking at how persistent environmental chemical impacts human health INITIALISE and EDC-MASLD

## Group Members



Dominika Olešová  
Post Doctoral Researcher



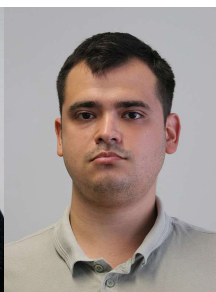
Petra Chalova  
Post Doctoral Researcher



Venla Tammisto  
Masters Student



Katja Salonen  
Masters Student



Ilija Evstafev  
PhD Student



Malik Mohad Azhar  
PhD Student

### Access to infrastructure:

The Neurometabolomics group relies heavily on the infrastructure of the Turku Metabolomics Centre (<https://bioscience.fi/services/metabolomics/services/>) which has received over €2,000,000 investments in mass spectrometry in the last 2 years from different FIRI calls. Therefore, we now have the first MALDI-2 mass spectrometry imaging system in Finland allow for the imaging of a broad range of molecules from tissue. We have also just installed the Sciex 7600 ZenoTOF which has EAD fragmentation which will allow us a far greater understanding of lipid double bond positions which is not possible in normal mass spectrometers.

## DEVELOPMENT AND OPTIMISATION OF LC-MS STEROIDS QUANTIFICATION AND IMAGING ASSAYS IN BIOLOGICAL MATRICES

Iliia Evstafev

Turku Centre for Chemical and Molecular Analytics,  
Department of Chemistry, University of Turku



iliev@utu.fi

**Research Director:** Prof. Pasi Virta

**Supervisor(s):** Dr. Matej Orešič, Dr. Alex Dickens and Dr. Matilda Kråkström

**Funding:** Doctoral Programme on Drug Research and Diagnostics, Research Council of Finland Academy Fellowship & Sigrid Jusélius grant of Dr. Alex Dickens

**Estimated time of PhD dissertation:** 2026-2027

### Main aims of the PhD research

Steroids hormones form a class of signalling molecules that is highly involved in health and disease. They regulate growth and sexual characteristics and maintain important stages of life such as pregnancy in humans. In addition to that steroid hormones are involved in the response mechanism of immune system. Due to their diverse structures, the quantification of a broad range of steroids remains difficult.

Before proceeding to examine steroids in difficult matrices with lots of possible interferences, it is important to confirm method reliability. In my PhD project an existing liquid chromatography – mass spectrometry (LC-MS) method is being optimised and subjected to validation tests. As a result of this part of my PhD project will be a reliable and sensitive method of quantitation of a broad range of steroids in different biological matrices.

The LC-MS assay validated in faecal samples and adipose tissue reveals new possibilities of steroid profiling in existing cohorts experiencing lack of blood plasma volume. Thus, established assay could be utilised to study steroid profile changes with age in a cohort consisting of healthy children.

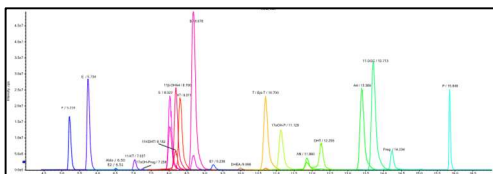
Clearly, quantifying the steroids in homogenised tissues via LC-MS assay eliminates the factor of compound localization from consideration. However, spatial distribution information can provide important insights of steroid localisation and influence on the tissue sections. For developing a spatial steroidomics platform for mass imaging of steroids in tissues a new matrix-assisted laser desorption/ionization post ionisation (MALDI-2) technique will be applied. The mass spectrometry imaging assay will be used for profiling steroids in exposome and brain injury studies mice tissues.

### Main results so far

#### LC-MS/MS steroids assay

For human adipose tissue a previously published method for plasma was adapted utilising more sensitive instrumentation. The panel of quantified steroids was expanded with 7 additional compounds. Resulting steroids panel is comprised of 11b-OH-Androstenedione (11b-OHA4), 11-Deoxycorticosterone (DOC), 11-Deoxycortisol (S), 11-Keto-

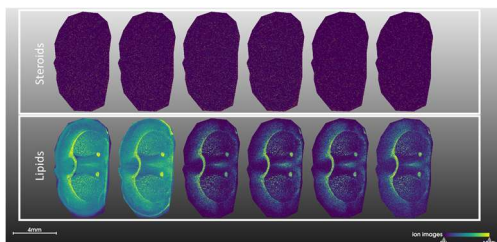
Dihydrotestosterone (11-KDHT), 11-ketotestosterone (11-KT), 17 $\alpha$ -OH-Pregnenolone (17 $\alpha$ -OHP5), 17 $\alpha$ -OH-Progesterone (17 $\alpha$ -OHP4), Adrenosterone (11-KA4), Aldosterone (A), Androstenedione (A4), Androsterone (AN), Corticosterone (B), Cortisol (F), Cortisone (E), Dehydroepiandrosterone (DHEA), Dihydrotestosterone (DHT), Estradiol (E2), Estrone (E1), Pregnenolone (P5), Progesterone (P4), Testosterone / Epi-testosterone (T/Epi-T). Representative chromatogram is shown in Figure 1. For analysis of steroids in adipose tissue a liquid-liquid extraction (LLE) procedure was utilised. For further use a two-step LLE procedure showing a drastic increase of extraction efficiencies for several analytes was employed. The method was partially validated using the main approaches of International Council on Harmonisation (ICH) guideline M10 on bioanalytical method validation. Limits of quantitation, carry over and intra-run precision and accuracy was tested as well as analysis storage stability. Tests are planned in the future are among others: matrix effect, short term stability.



**Figure 1** Representative chromatogram of steroids in 30% acetonitrile solution in water

### MALDI-2 TIMS TOF MSI spatial steroidomics assay

The mass spectrometry imaging is a powerful method to localise the changes in steroid profile on tissues. Prior to establishing the steroids method an existing lipidomics imaging assay was used to optimise the MALDI matrix deposition conditions for 2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB) and 2,5-Dihydroxyacetophenon (2,5 DHAP). A steroid target list using the LC method has been created. Unfortunately, current lipidomics MSI assay conditions doesn't allow to address the steroids distribution in the mouse brain analysis as it shown in Figure 2. Further optimisation work is required. For this is planned to try to optimise MALDI-2 specific conditions. For correction of suppression effects isotopically labelled internal standards is planned to be used for normalisation. As a result of this part of the PhD studies a reproducible and reliable spatial steroidomics platform is expected.



**Figure 2** Comparison of ion images of steroids and lipids. Acquired on mouse brain tissue section. 20  $\mu$ m resolution. TIMS on. MALDI-2

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Steroids hormones playing an important role in human health and disease and without any doubt may answer the questions about the causes and possible ways of predicting and preventing diseases. Established and validated methods of steroid quantitation in plasma, adipose tissue and faecal samples as well as a semi-quantitative method for analysing steroid distribution in tissues would be powerful tools for further studies of human disease and disorders within the research group and in the whole metabolomics field.

## QUANTITATIVE PROFILING OF THE CHEMICAL DIVERSITY IN THE PLANT KINGDOM

Niko Luntamo

Turku Centre for Chemical and Molecular Analytics,  
Department of Chemistry, University of Turku



nitalu@utu.fi

**Research Director:** Prof. Pasi Virta

**Supervisor(s):** Dr. Marica Engström and Dr. Alex Dickens

**Funding:** Department of Chemistry, Doctoral Programme in Physical and Chemical Sciences, Doctoral Programme in Exact Sciences, Finnish Cultural Foundation

**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

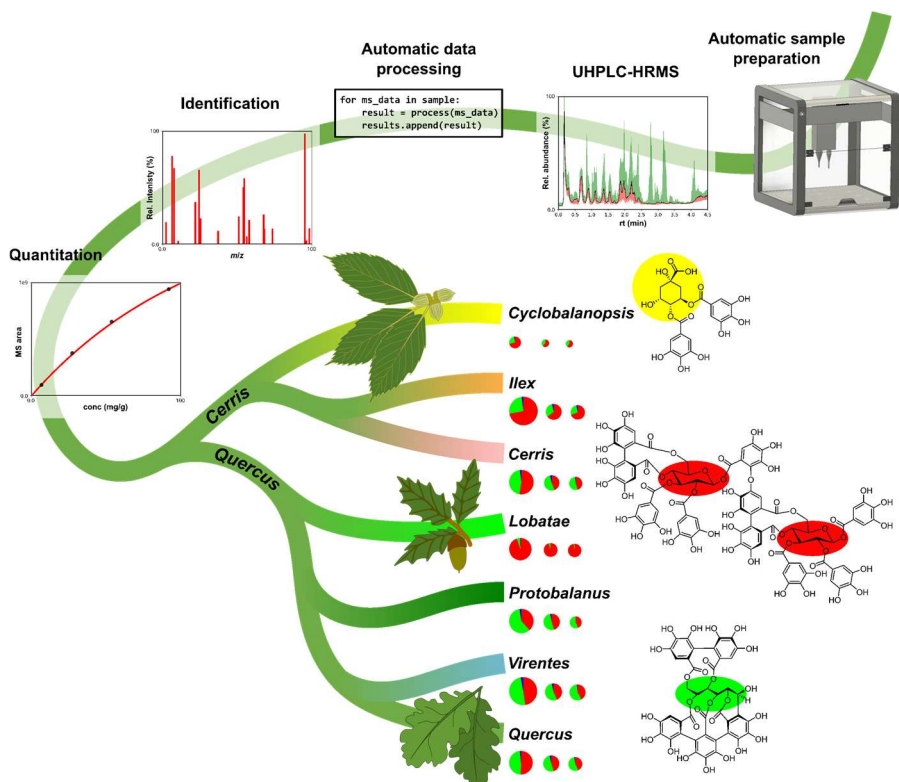
### Main aims of the PhD research

There are at least thousands of specialized metabolites in the plant kingdom. The most widely distributed group of metabolites are polyphenols. These can be found in every plant species, often at high levels and they play key roles in plant defense. It has been shown that these compounds have many types of relevant bioactivities that can be used to benefit human and animal health, and the environment as well. Plants also produce for instance alkaloids, glucosinolates, cyanogenic glycosides and terpenoids but the actual chemical diversity of the plant kingdom is still uncharted, not to mention quantitative knowledge of individual metabolites. We have already created a fast and accurate analytical platform that utilizes ultra-high performance liquid chromatography, high-resolution mass spectrometry (UHPLC-HRMS) (Thermo Orbitrap QExactive) and automatic data processing tools. The platform is used for qualitative and quantitative analysis of hundreds or even thousands of individual specialized metabolites. Eventually, qualitative and quantitative compound-specific or compound group specific chemical diversity of plants can be defined and decisions can be done how the incidence of metabolite groups and individual metabolites are linked to the plant tree of life.

### Main results so far

It is assumed that the chemical defense has specialized along with the phylogenetic development. Therefore, it might be possible to predict the evolutionary development of the plants based on their chemical composition or at least demonstrate the environment plant species have developed in. Secondly, we are interested in the defense mechanisms of plants, wherever it is based on the diversity, structural properties or their combination. Hence, in this work we developed a UHPLC-HRMS analysis platform for accurate quantitation which utilizes standard compounds from various metabolite groups purified by us.

Currently, we are studying the polyphenol composition of the oak species (*Quercus*). In Luntamo et al. [1], we will describe in detail the compound-specific and structural seasonal profiles in 55 oak species growing in California. Outstandingly interesting result is that the expression of ellagitannins' structural properties explains well differences between sections of oaks. After polyphenols of oaks, we are pointing on alkaloids in the whole plant kingdom and keeping the compound-specific point-of-view in the focus of our research by utilizing powerful processing methods of HRMS data.



**Figure 1.** Qualitative information is combined with absolute quantitation data produced with compound specific standards giving possibility to find chemical linkages in the plant tree of life. The size of pie chart represents the total leaf ellagitannin content of section in each collection point within the growing season (from left to right: young, mature and late leaf). Slices show the proportion of total ellagitannins with different sugar cores. Obviously, oaks are chemically much more diverse than this, as for instance, galloyl quinic acids in the section *Cyclobalanopsis* points out.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

My PhD research makes an effort to understand the chemistry behind the evolution of plants and how certain metabolites or metabolite groups are linked to it. On the other hand, loss of biodiversity also causes loss of chemical diversity, which can be charted with quantitative data to be produced in this study. Fundamental quantitative compound specific data have not earlier been available, since most past studies have focused on a few species and many compounds, or many species, but only a few compounds.

### Papers to be included in the PhD thesis

- [1] Luntamo, N.; Kuukkanen, I.; Vanhakylä, S.; Manninen, M.; Pearse, I. S.; Salminen, J.-P. *Manuscr. Prep.*, 2026.

## CHARACTERIZING THE ENDOCANNABINOID SYSTEM IN ANIMAL MODELS OF BRAIN INJURY

Azhar Malik

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



Malik.m.malik@utu.fi

**Research Director:** Professor Pasi Virta

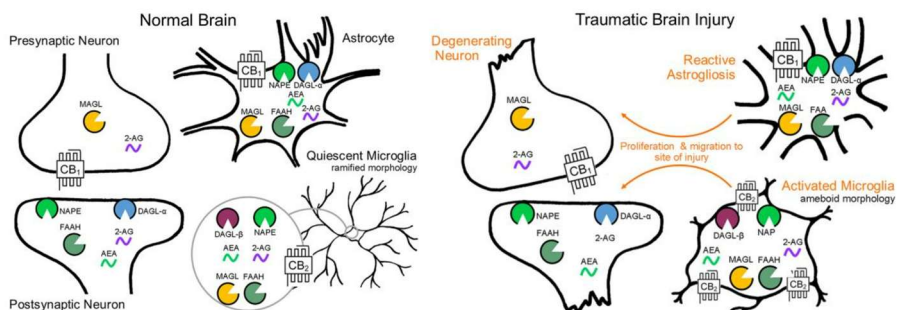
**Supervisor(s):** Dr. Alex Dickens and Professor Matej Orešič

**Funding:** Research Council of Finland

**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

### Main aims of the PhD research

The EndoBrain project aims to develop novel methods to study the endocannabinoid system (ECS) and extracellular vesicles (EVs) and their roles in brain health and disease. Focusing on traumatic brain injury (TBI), the project integrates clinical research with animal models to achieve four goals: (1) Develop ECS and EV analysis tools, (2) Characterize ECS in psychosis, (3) Investigate CB1 receptor availability in chronic brain injury, and (4) Explore ECS in acute TBI. Key hypotheses include ECS mediation of brain function and lipid synthesis, with EVs as long-range signaling particles across the blood-brain barrier. This research aims to enhance understanding of ECS mechanisms in brain diseases and identify potential therapeutic targets.

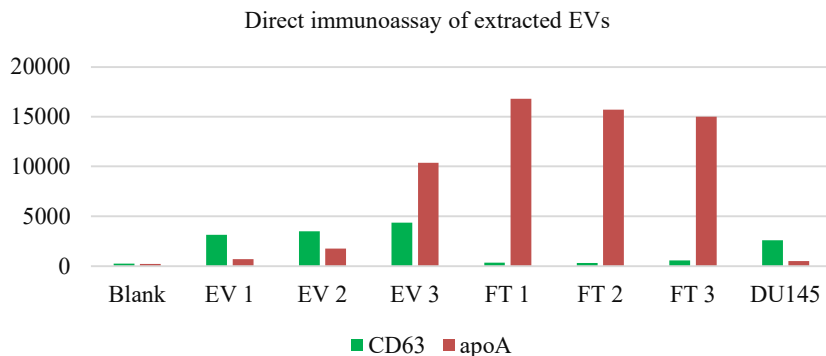


**Figure 1:** Mechanism of ECS in normal brain and TBI (Schurman & Lichtman, 2017).

### Main results so far

Over the past year, I have focused on developing a high-throughput method for extracellular vesicle (EV) isolation as part of a broader effort to enable sensitive mass spectrometry-based analysis of EV-associated endocannabinoids. I optimized a magnetic bead-based approach using MagReSyn SAX magnetic beads to isolate EVs from plasma in a rapid, scalable, and reproducible manner. This approach offers shorter processing times, easier handling, and improved suitability for large sample cohorts compared to traditional ultracentrifugation. This method selectively enriches EVs while reducing contamination from similarly sized lipoproteins. Validation by immunoassay (**Figure 2**) confirmed successful isolation, with EV

markers like CD63 enriched in the collected fraction (EV samples) and lipoprotein markers (apoA) largely removed from the samples and found in the flowthrough (FT). This approach provides a robust foundation for high-throughput EV analysis.



**Figure 2:** Immunofluorescence results showing EV enrichment in the isolation (EV1, EV2, EV3) and lack of signal of EV specific marker CD63 in flowthrough (FT1, FT2, FT3).

I am now moving to transmission electron microscopy (TEM) to further validate the isolated samples by confirming EV presence, morphology, and structural integrity. This will provide visual confirmation of vesicle size and shape and further support the characterization of the isolated EV population prior to downstream endocannabinoid analyses.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

The main objective of this project is to create extremely selective and sensitive analytical methods that will enable the ECS to be studied. Afterwards, these techniques will be applied to clarify how the ECS interacts with general lipid metabolism in both acute and chronic brain disorders. By characterizing the ECS as a crucial communication mediator between the brain and periphery, understanding of psychosis and TBI will be facilitated. Therefore, a significant reduction in the financial burden of brain disorders would result from the effective prediction and prevention of metabolic co-morbidities. This may lower the cost of long-term care incurred after a traumatic brain injury. Making use of the findings from this project will save costs in healthcare by increasing drug adherence rates and reducing hospital stays following TBI. Furthermore, it will also provide impetus to the EV research field by providing novel and high throughput isolation and detection tools.

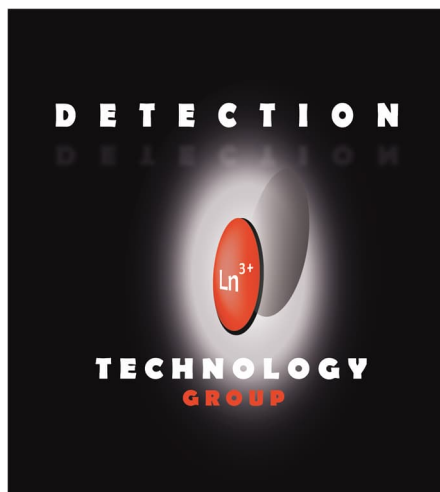
### Papers to be included in the PhD thesis

We are currently in the method development stage. The development of high-throughput tools for studying the endocannabinoid system in extracellular vesicle analysis will form the basis of my first publication. Subsequent work, focusing on the endocannabinoid system in animal models and human cohorts, will be published as part of my PhD thesis.

### References

Schurman, L. D.; Lichtman, A. H. *Front. Pharmacol.* **2017**, *8*, 69.

# DETEKTIOTEKNOLOGIAN TUTKIMUSRYHMÄ



## UUDET MENETELMÄT BIOANALYTIikkaan JA LÄÄKEAINETUTKIMUKSEEN

Dos. Harri Härmä

*Detektioteknologian tutkimusryhmä  
Lääkekehityksen kemia  
Kemian laitos, 20014 Turun yliopisto  
s-posti: harri.harma@utu.fi*

*Detektioteknologian tutkimusryhmä* (Detection Technology Research Group) kehittää uudenlaisia pääosin erotusvapaita analyysimenetelmiä mm. lääkeainetutkimukseen, tehoseulontaan ja diagnostiikkaan. Tutkimuksemme lähtökohdiana on menetelmien uutuusarvo, käyttäjälähtöinen tarve, yksinkertaisuus ja edullisuus. Nämä ns. mix-and-measure tyyppiset määrittämisselätkäiset ovat usein huomattavasti vaikeampia kehittää kuin erotukseen perustuvat menetelmät, koska kaikki näytekomponentit ovat mittaushetkellä läsnä. Ryhmän tarkoituksena on kehittää uniikkeja ja käytännönläheisiä sovelluksia, joilla on todellista teollista ja tutkimuksellista käyttöä. Tämän vuoksi teemme tiivistä yhteistyötä alan ammattilaisten ja yritysten kanssa niin ideointivaiheessa kuin menetelmän kehityksen ja toiminnallisuuden testaamisen aikana.

### Tutkimusryhmä:

Dos. Harri Härmä  
Dos. Kari Kopra  
FM Negin Gooran  
FM Laura Kauppi  
Eemeli Kujala  
Jenni Vuorio  
Mei Pham  
Anu Kultalahti  
Ilona Nieminen  
Olivia Kuivala  
Juuso Pitkäniemi  
Laura Laine  
Niklas Vello  
Jake Lammi  
Delia Halminen  
Daniela Fernandez Furu  
Jenni Närhi  
Mette Kärrppä  
Sohvi Aho  
Amanda Rahola  
Anni Aaku  
Maarit Nurmi



## DETECTION



## TECHNOLOGY GROUP



Kehittämämme menetelmät perustuvat pääosin erittäin herkkään luminesenssin havainnointiin ja erityisesti lantanidi-kelaatteihin pohjautuvaan aikaerotteiseen luminesenssiin (TRF/TRL). Menetelmiä kehitetään tärkeille biokemiallisille lääkekohteille, kuten syöpään liittyville proteiineille ja entsyymeille, sekä proteiinilääkkeiden karakterisointiin ja seulontaan. Kohteina ovat myös esim. proteiinit, DNA/RNA, virukset, bakteerit ja solut sekä diagnostiikassa virtsarakkosyöpä. Tyypillinen määrittyskehitys jakautuu eri työvaiheisiin, joissa hyödynnetään laajasti eri tekniikoita ja menetelmiä. Useimmiten prosessi alkaa synteisillä ja leimamolekyylin konjugoinnilla kohde- tai sitojamolekyylin (1), jonka jälkeen leimakonjugaatit erotellaan kromatografisia erotusmenetelmiä käyttäen lähtöaineistaan (2). Tämän jälkeen konjugoinnin onnistuminen ja molekyylin toiminnallisuus varmennetaan käyttäen olemassa olevia analyttisiä tekniikoita (3). Vasta näiden vaiheiden jälkeen alkaa varsinaisten luminesenssinmenetelmien kehitys, hyödyntäen näitä aiemmissä vaiheissa luotuja ja varmennettuja leimakonjugaatteja (4). Tämän kehitystyön aikana uuden menetelmän haluttu toiminta varmistetaan ja sitä verrataan olemassa oleviin standardimenetelmiin (5).

Kehitystyössämme on kaksi päälinjaa:

1. Bioaffiniteettiin perustuvat spesifiset analyysitekniikat biokemiallisille lääkekohteille ja lääkemolekyylien seulontaan
2. Epäspesifiset analyttiset menetelmät biomolekyylien mittaamiseen ja niiden fysikaalisten ominaisuuksien havainnointiin sekä syöpädiagnostiikkaan

(Bio)analyttisten menetelmien taitava käyttö ja kehitystyö ovat selkeästi talousalueemme kantavia voimavaroja ja yritysten suurin yksittäinen osaamisalue kemian näkökulmasta. Ryhmämme teknologiat ja kehitystyöhön liittyvä osaaminen antavat analytiikan perusasioiden sekä menetelmien laajan osaamisen kautta hyvät taidot ja lähtökohdan talousalueellamme oleville työnantajille kuten Revvity (Wallac), Bayer, Orion, Radiometer, Eurofins, Biovian, Uniogen ja DelsiTech.

### **Bioaffiniteettiin perustuvat tekniikat lääkemolekyyleille ja niiden seulontaan**

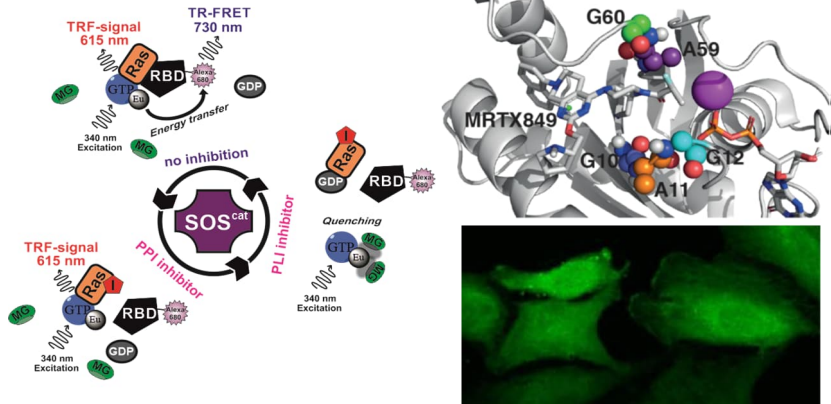
Luminesenssimääritykset ovat ensisijaisia lääkeaineiden tehoseulonnassa käytettäviä menetelmiä. Valon optinen luenta on yksinkertaista, edullista ja nopeaa soveltuen hyvin satojen tuhansien tai jopa miljoonien kirjastomolekyylien seulontaan. Kaksi leimausta vaativa TR-FRET on yksittäinen yleisimmin käytetty menetelmä seulonnassa. Kehittämämme erotusvapaa mTR-FRET yksileimateknologia perustuu sitoutumattoman leimakonjugaatin luminesenssin sammutukseen liuoksessa, kun kohteeseen sitoutunut leimakonjugaatti yhä tuottaa luminesenssia. Teknologia kykenee erottamaan sitoutuneet ja vaikuttavat lääkeainekandidaatit ilman molekyylin erottelua tai pesuvaiheita. Teknologiaa hyödynnetään käynnissä olevissa projekteissa sekä potentiaalisten pientä biologisten lääkeaineiden seulontaan että ominaisuuksien määrittämiseen.

Biologiset lääkeaineet (biologics) ovat tuotteita, jotka on tuotettu elävissä organismeissa tai sisältävät elävien organismien komponentteja. Immuunijärjestelmän vasta-aineet ovat tyypillisiä biologisia lääkeaineita ja niitä käytetään myös yleisesti sitojamolekyyleinä bioanalytiikassa.

Detektiteknologian tutkimusryhmä käyttää ja kehittää biologisia lääke- ja sitojamolekyylejä ja hyödyntää niitä mm. uusien määrittämenetelmien luomisessa. Tällä hetkellä työtä projekteissa tehdään liittyen vasta-aineisiin, toistoproteiineihin, virus proteiineihin, ja DNA/RNA.

### Spesifinen syöpäanalytiikka

Biologisen tiedon määrä liittyen lukuisiin sairaustiloihin kuten syöpään on ollut voimakkaassa kasvussa. Lisääntynyt tieto on seurausta analyttisten menetelmien kehityksestä ja se on johtanut aiemmin lääkinnällisesti mahdottomina pidettyjen kohdemolekyyliden uudelleen arviointiin. Erityisesti biologiset lääkkeet ja kovalenttisesti sitoutuvat molekyylit ovat yksi suuri syy tämän positiivisen kehityksen takana. Lääkkeiden kehitys puolestaan luo painetta uusien määrittäskonseptien, kohdemolekyyliden ja toisaalta diagnostisten menetelmien kehitykseen.

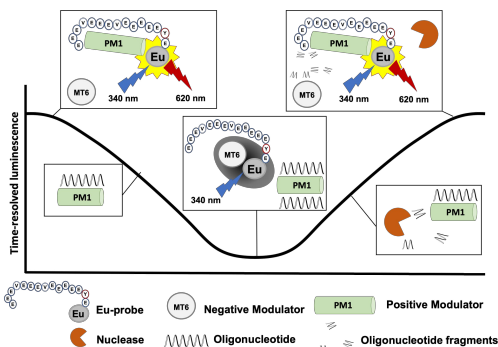


KRAS on yksi uudelleen henkiin herätetyistä lääkinnällisesti tärkeistä kohdeproteiineista, koska sen mutatoituneet muodot ilmenevät noin 30% kaikista syövästä. Biologiset sitojat ja etenkin kovalenttiset inhibiittorit ovat lähiaikoina osoittaneen KRAS lääkinnällisen haavoittuvuuden. Ryhmämme onkin kehittänyt lukuisia menetelmiä KRAS aktiivisuuden, interaktioiden ja signalointiin liittyvien reaktioiden havainnointiin yhteistyössä instituuttien (Leidos/NIH) ja yliopistojen (Luxemburg, Zürich, Kalifornia ja Texas) kanssa. Menetelmäkehitys on yhä aktiivista ja sen pohjalta parhaillaan kehitetään menetelmiä laaja-alaisempaan solun signaloinnin analyysiin. Mittaamalla solun sisäisiä metaboliitteja esimerkiksi kuvantamiseen pohjautuen, pyrimme yhteistyöyliopistojemme (Houston, Cincinnati, Keio ja Osaka) kanssa tutkimaan mm. tärkeiden signaaliereittien varrella olevien reseptorien lääkinnällistä potentiaalia.

### Menetelmien kehitys DNA/RNA:lle ja nukleaseille

Nukleiinihapot ovat kaiken elämän perusta ja siksi niiden mittaaminen on tärkeää. DNA ja RNA esiintyvät luonnossa useissa eri muodoissa ja niiden koko, muoto ja tehtävä vaihtelevat sen mukaan. Nukleiinihappoja käytetään yleisesti diagnostiikassa ja analytiikassa, jolloin niiden spesifinen havainnointi on usein kytkeyty monistusmenetelmiin, kuten PCR:ään. Kuitenkin edelleen etenkin pienten oligonukleotidisekvenssien (siRNA, ASO, aptameerit, yms.) tutkimusmenetelmissä on haasteita. Nukleiinihappoja sitovat ja modifioivat proteiinit ovat myös potentiaalisia lääkekohteita ja/tai diagnostisia merkkimolekyylejä. Esimerkiksi nukleasaat ovat entsyymejä, jotka prosessoivat

DNA:ta tai RNA:ta katkaisemalla sen fosfodiesterisidoksia. Nukleaasit ovat laaja joukko entsyymejä, joilla on laaja kirjo erilaisia katalyyttisiä mekanismeja, ja ne eroavat toisistaan merkittävästi myös rakenteellisesti ja spesifisyyden osalta. Nukleaasit, kuten myös monet muut nukleinihappoja prosessoivat entsyymit ja niihin perustuvat menetelmät, esimerkiksi CRISPR, ovat keränneet lähivuosina valtavasti huomiota. Tutkimusryhmämme menetelmän kehitys on suuntautunut erityisesti eristettyjen nukleinihappojen laadun varmentamiseen ja lyhyiden oligonukleotidien mittaamiseen. Lyhyille oligonukleotideille olemme kehittäneet aikaeroitteisen



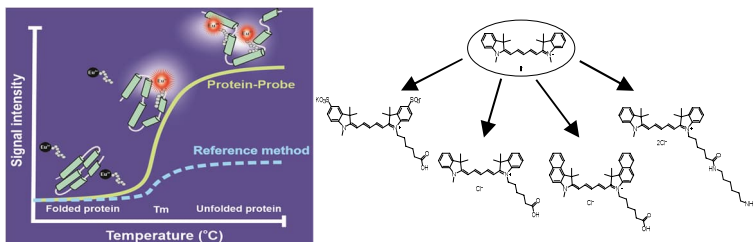
luminesenssiin perustuvan leimavapaan menetelmän (NucleoProbe), jonka olemme osoittaneet soveltuvan sekvenssistä riippumattomaan oligonukleotidi-tutkimukseen ja universaaliin nukleasiaktiivisuuden mittaamiseen. Tällä hetkellä NucleoProbe-menetelmiä kehitetään tiiviissä yhteistyössä Linköpingin yliopiston tutkijoiden kanssa etenkin mahdollistamaan nukleasiaktiivisuuteen perustuvaa bakteeridiagnostiikkaa, sekä mittaamaan lääketieteelliseen käyttöön suunniteltujen oligonukleotidien stabiilisuutta. Oligonukleotidien sekvenssiriippuvuutta ja NucleoProbe-tekniikan soveltuvuutta biosensoreihin tutkitaan myös aktiivisessa yhteistyössä useiden yhteistyötahojen kanssa (Budapest, Florida, Gifu ja Madrid).

## Epäspesifiset analyttiset menetelmät biomolekyylien mittaamiseen ja niiden fysikaalisten ominaisuuksien havainnointiin sekä syöpädiagnostiikkaan

Makromolekyylien toiminta ja aktiivisuus riippuvat niiden rakenteesta ja stabiiliudesta, johon puolestaan vaikuttaa monet biologiset ja kemialliset olosuhteet. Rakenteellisesti stabiilit makromolekyylit ovat erittäin tärkeitä teollisten tuotteiden säilyvyyden ja aktiivisuuden maksimoimiseksi, ja erityisesti käytettäessä niitä korkealaatuisina biologisina lääkeaineina. Olosuhteista riippuen makromolekyylit voivat esimerkiksi laskostua väärin, aggregoitua tai hajota osiin joko spontaanisti tai proteolyttisesti. Kaikki nämä prosessit tuhoavat makromolekyylien aktiivisuuden ja voivat lääkeaineiden kohdalla aiheuttaa jopa toksisuutta. Tämän vuoksi lääkeainekehityksessä yhtenä tärkeänä trendinä on kehittää uusia parempia menetelmiä makromolekyylien rakenteen ja stabiiliuden mittaamiseen, seuraamiseen ja parantamiseen. Tällä hetkellä analytiikka perustuu pitkälti kalorimetrian (ITC, DSC), valon absorptioon (CD, UV) tai sironnan (DLS, SLS, MALS), sekä fluoresenssin (DSF) hyödyntämiseen. Valitettavasti kaikkien näiden tekniikoiden ongelmana on niiden huonosta herkkyydestä johtuvat korkeat kustannukset. Lisäksi suuri materiaalien kulutus voi aiheuttaa ongelmia liittyen esimerkiksi spontaaniin aggregaatioon tai jopa kokonaan estää mittausten tekemisen herkimmillä molekyyliellä.

Tutkimusryhmämme on kehittänyt lantanidikemiaan ja aikaeroitteisen luminesenssiin perustuvan leimavapaan menetelmän (Protein-Probe) makromolekyylien stabiiliuden ja ominaisuuksien tutkimiseen. Menetelmän herkkyyks on noin 100-kertaa parempi kuin parhaiden olemassa olevien tekniikoiden, joka mahdollistaa tehokkaan biologisiin makromolekyyliin perustuvan lääkeaineiden stabiiliuden tutkimuksen. Menetelmän suuren herkkyyden vuoksi pystymme

mittaamaan lääkemolekyylien sitoutumisvoimakkuuksia nanomolaarisella alueella. Menetelmän toimivuus on jo osoitettu mm. proteiini-ligandi (PLI) ja proteiini-proteiini (PPI) –vuorovaikutusten havainnoinnissa yhdessä yhteistyöinstituuttiemme NIH, MRC, UCSF ja Beatson Institute kanssa. Parhaimmillaan menetelmiämme sovelletaan uusille tutkimusalueille, kuten virtsasta tehtävään syöpädiagnoosiin, johon liittyen sekä peptidien että käytettävien leimamolekyylien synteettinen ja systemaattinen kehitystyö on käynnissä.



Aivan uutena lähtökohtana tutkimme nanorakenteiden sopivuutta leimavaapaaseen proteiinin, bakteerien ja solujen analytiikkaan. Uusimmat tulokset osoittavat nyt jo 1000-kertaisen herkkyyden parannuksen olemassa oleviin tekniikoihin. Projekteissa pyrimme ymmärtämään nanorakennemäärittysten toimintamekanismit ja nanorakenteen ja kohdemolekyylin välisiä vuorovaikutuksia.

### Työskentely Detektioteknologian tutkimusryhmässä

Tutkimusryhmässä toimimme aina tiiviisti yhdessä, jolloin kukin tutkimusryhmän jäsen osallistuu uusien määrittämenetelmien kehittelyyn ja eri työvaiheisiin. Ryhmämme opiskelijat pääsevät myös heti alusta alkaen todellisten tutkimusprojektien pariin. Tarkoituksena on, että kaikki ryhmän jäsenet tuntevat niin itse kehitetyt kuin referenssimenetelmät laajasti ja oppivat ymmärtämään menetelmien kehitystyön vaiheet ja menetelmien puutteet/mahdollisuudet. Työmme alkaa usein määrittäykseen liittyvien peruskomponenttien rakentamisella, kuten pienmolekyylien synteetit ja leimakonjugaattien valmistus. Siitä johtuen eri analytiikan perusmenetelmät kuten erotus- ja karakterisointitekniikat tulevat jokaiselle ryhmän jäsenelle tutuiksi. Suunnittelemme ja rakennamme usein myös itse sijojamolekyylejä olemassa olevilla tekniikoilla kuten peptidi/DNA-synteesillä tai seulomalla molekyylikirjastoista esimerkiksi vasta-aineita tai DNA-aptameerejä. Detektiolla on määrittämiskehityksessä aina keskeinen rooli ja siinä hyödynnämme laajasti luminesenssin eri muotoja sekä sähköistä luentaa. Lisäksi menetelmän kehitys vaatii aina referenssimenetelmien käyttöä, joita voivat olla esimerkiksi DLS, DSC, SEC, CD, PCR, SPR, sekä mikroskopiaan, absorptioon ja luminesenssiin perustuvat olemassa olevat menetelmät.

Tervetuloa lääketutkimuksen pariin.

## SYÖPÄLÄÄKKEIDEN SYTOTOKSISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN REAALIAIKAISELLA SOLUANALYYSILLÄ

Anni Aaku

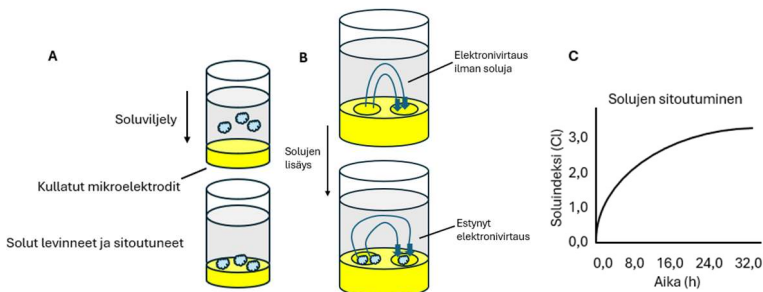


ahaaku@utu.fi

Detektioteknologian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Lääkekehitystä pyritään tehostamaan ja nopeuttamaan, minkä vuoksi tarve tehokkaille menetelmille esimerkiksi toksisuuden mittaamiseksi on kasvanut. Menetelmät syöpälääkkeiden sytotoksisuuden arvioimiseksi ovat välttämättömiä kemoterapiahoitojen kannalta. Impedanssiteknologiaan perustuva reaaliaikainen soluanalyysi (*engl.* real-time cell assay, RTCA) on merkkiaineeton, ei-invasiivinen menetelmä, jonka avulla voidaan analysoida esimerkiksi lääkemolekyylien sytotoksisuutta. RTCA-teknologiaan pohjautuvalla xCELLigence-järjestelmällä on useita sovelluskohteita erilaisiin solulinjoihin keskittyvässä tutkimuksessa, lääkeseulonassa ja uusien syöpälääkkeiden etsimisessä. xCELLigence RTCA perustuu E-kuoppalevyn kaivojen pohjiin upotettujen kultaisten mikroelektrodien toimintaan: adherentit solut sitoutuvat elektrodeihin muuttaen solujen ja sensorien välistä elektronivirtausta, jolloin elektrodien sähköinen impedanssi muuttuu. Impedanssierot voidaan muuttaa soluindeksiksi eli Cl-arvoksi elektrodeihin yhdistetyn tietokoneen avulla (kuva 1). Cl-arvo kuvastaa solussa tapahtuvia proliferaatioon ja morfologiaan liittyviä muutoksia [1].

Perinteisiin sytotoksisuusmittauksiin verrattuna RTCA:n etuja ovat sen reaaliaikaisuus, merkkiaineettomuus ja ei-invasiivisuus. Menetelmään liittyy kuitenkin keskeisiä haasteita, joita ovat määrittelyn rajoittuminen vain adherenttien solujen vasteiden mittaamiseen, soluindeksikäyrän datan monitulkintaisuus ja kalliit käyttökustannukset.



**Kuva 1.** RTCA-teknologian toimintaperiaate. **A)** Adherentit solut lisätään E-levyn kaivoihin, joissa ne sitoutuvat inkubaation aikana kultaisiin mikroelektrodeihin. **B)** Solujen sitoutuminen häiritsee elektronivirtausta muuttaen impedanssia. **C)** Elektrodeihin yhdistetyn tietokoneen RTCA-ohjelmisto mittaa soluissa tapahtuvia fysiologisia muutoksia soluindeksinä.

### Viitteet

[1] Kho, D.; MacDonald, C.; Johnson, R.; Unsworth, C.; O'Carroll, S.; Mez, E.; Angel, C.; Graham, E. *Biosensors*, **2015**, 5 (2), 199–222.

# KIERTÄVIEN SYÖPÄSOLUJEN ANALYYSITEKNOLOGIAT NESTEBIOPSIASSA

Laura Laine

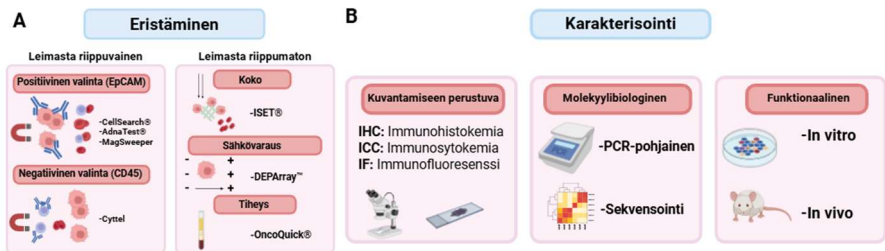
Detektioteknologian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



lrlain@utu.fi

Syöpä on globaali terveyshaaste, jonka hoidossa dynaaminen seuranta on ratkaisevaa [1,2]. syöpäsoluja (*engl.* circulating tumor cell, CTC), jotka toimivat suorana biologisena linkkinä primaarikasvaimen ja etäpesäkkeiden välillä [3]. Nestebiopsia mahdollistaa kasvainten kajoamattoman havaitsemisen, taudin etenemisen seurannan, ennusteen arvioinnin ja hoidon dynaamisen optimoinnin. Nestebiopsia tarjoaa kriittistä tietoa kasvaimen molekyyliprofiilista ja lääkeresistenssin kehittymisestä, mikä on edellytys yksilölliselle lääketieteelle ja auttaa kohdentamaan uusia lääkkeitä tehokkaammin [1].

Analytiikan suurin haaste on CTC-solujen äärimmäinen harvinaisuus suhteessa muihin verisoluihin [3]. Eristysvaiheessa (kuva 1A) solut erotetaan verinäytteestä hyödyntämällä joko leimariippuvaisia immunologisia pintaproteiineja tai leimasta riippumattomia fysikaalisia ominaisuuksia, kuten kokoa, sähkövarausta tai tiheyttä. Seuraavassa vaiheessa (kuva 1B) eristetyt solut karakterisoidaan käyttämällä kuvantamismenetelmiä, esimerkiksi immunovärjäystä, tai molekyylibiologisia analyysejä, joihin kuuluu syöpägenejä amplifioiva PCR-tekniikka. Vaikka standardoinnissa on vielä haasteita, nestebiopsia täydentää kudosiopsiaa tarjoamalla dynaamisen kuvan kasvaimen biologiasta koko hoitopolun ajan [1,2].



**Kuva 1.** CTC-analytiikan keskeiset vaiheet. **A)** Solujen eristys- ja rikastusmenetelmät jaotellaan leimasta riippuvaiseen valintaan sekä leimasta riippumattomiin menetelmiin. **B)** Eristetyt solut karakterisoidaan hyödyntämällä joko kuvantamiseen perustuvia menetelmiä, kuten immunovärjäystä, tai molekyylibiologisia analyysejä. Kuva 1 on muokattu lähteestä

## Viitteet

- [1] Ma, L., Guo, H., Zhao, Y., et al., *Signal Transduct. Target. Ther.* **2024**, *9*, 336.
- [2] Batool, S. M., Yekula, A., Khanna, P., et al., *Front. Oncol.* **2023**, *13*, 1184323.
- [3] Feng, Z., Wu, J., Lu, Y., et al., *Int. J. Biol. Sci.* **2022**, *18*, 3251–3265.

## ctDNA:n ERISTÄMINEN NESTEBIOPSIANÄYTTEESTÄ

Maarit Nurmi



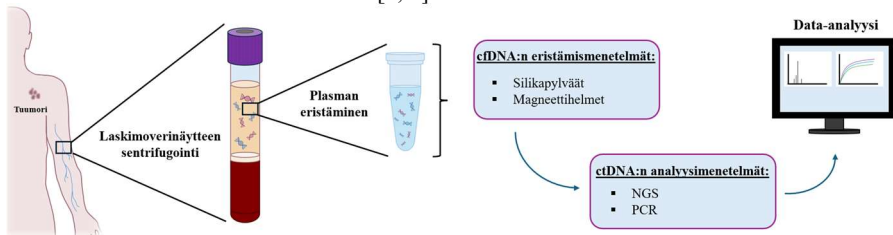
maenur@utu.fi

Detektioteknologian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Nestebiopsia mahdollistaa syövän geneettisen profiilin reaaliaikaisen analysoinnin hoidon eri vaiheissa, tukien primaaridiagnostiikkaa, yksilöidyn hoitomuodon valintaa sekä hoitovasteen seuranta. Se on minimaalisesti invasiivinen näytteenottomenetelmä onkologiassa perinteisesti käytettävän kudosisiopsian ja kuvantamisen rinnalle. Näyttemateriaalina käytetään pääsääntöisesti laskimoverta, mutta syöpätyypistä riippuen voidaan hyödyntää myös muita kehon nesteitä, kuten likvoria. [1, 2]

Nestebiopsianäytteestä voidaan tutkia esimerkiksi solunulkoista DNA:ta (engl. *cell-free DNA*, cfDNA), joka koostuu verenkiertoon vapautuneista keskimäärin 167 emäsparin DNA-fragmenteista. Syöpäpotilailla cfDNA sisältää myös kasvainsoluista lähtöisin olevaa kiertävää kasvain-DNA:ta (engl. *circulating tumor DNA*, ctDNA). Se on emäsparituudeltaan cfDNA:ta lyhyempää, tavallisesti 130–150 emäsparia, johtuen syöpäsolujen kromatiinin poikkeavasta rakenteesta. Tätä fragmentaatioasteen eroa hyödynnetään keskeisenä biomarkkerina kasvainperäisen materiaalin tunnistamisessa. [1, 3]

Kerätty verinäyte sentrifugoidaan plasman erottamiseksi veren muista komponenteista. Veriplasman sisältämän cfDNA:n eristämiseen käytetään tavallisesti kokoerotelluun tai affiniteettisidontaan perustuvia menetelmiä, kuten piidioksidipohjaista suodatusta tai magneettipartikkelimenetelmää. Näytteen matala ctDNA-pitoisuus vaatii eristysmenetelmän, joka maksimoi lyhyiden DNA-fragmenttien saannon analyttisen herkkyuden varmistamiseksi. Eristyksen jälkeen ctDNA tutkitaan tyypillisesti uuden sukupolven sekvensointiin (engl. *next-generation sequencing*, NGS) tai polymeerasiketjureaktioon (engl. *polymerase chain reaction*, PCR) pohjautuvilla menetelmillä, jotka mahdollistavat laajan genomisen profiloinnin ja geenimuutosten tunnistamisen sekä mahdollisuuden tunnettujen mutaatioiden tarkkaan kvantifiointiin. [2, 3]



**Kuva 1.** Veriplasman cfDNA eristetään silikapylväs- tai magneettihelmimenetelmällä, minkä jälkeen ctDNA analysoidaan NGS- tai PCR-pohjaisin menetelmin.

### Viitteet

- [1] Ge, Q. et al. *Oncol Lett*, **2024**, 28 (5), 548.
- [2] Xu, Z. et al. *Micromachines*, **2019**, 10 (10), 672.
- [3] Van Der Leest, P. et al. *Cancers*, **2020**, 12 (5), 1222.

## Denaturoidun proteiinin selektiivinen adsorptio mikropartikkeleihin

Olivia Kuivala\*, Harri Härmä

Detektioteknologian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

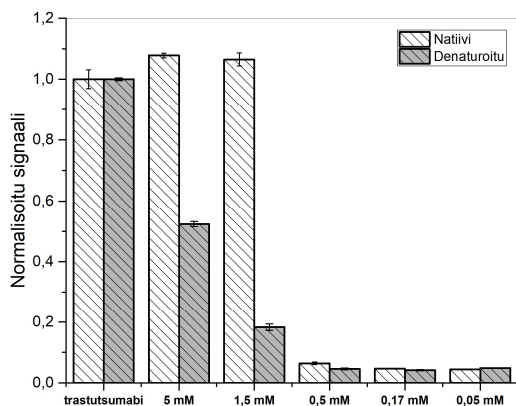


ojuiv@utu.fi

Proteiinien denaturaatio ja aggregaatio tuottavat haasteita lääketieteellisyydessä. Konformaation muutos proteiini- tai peptidilääkkeessä saattaa heikentää lääkkeen tehoa tai aiheuttaa sivuvaikutuksia potilaalle. [1] Tässä projektissa tutkittiin mikropartikkeleita, joihin denaturoitu proteiini selektiivisesti adsorboituu. Denaturoidun proteiinin adsorption erottelukykyä suhteessa natiiviin tutkittiin peptidipinnoitetuilla ja kemiallisesti muokatuilla mikropartikkeleilla.

Karboxyylipintaisen mikropartikkelin pintaa modifioitiin sekä hydrofobisella sykloheksyyliamiinilla että positiivisella N,N-dimetyyli-1,3-propanidiamiinilla (DMPA). Amiiniligandien pitoisuudet reaktiossa olivat 0,05-5 mM, eli 0,1-10 -kertaisia suhteessa mikropartikkelin karboxyyliryhmiin. Natiivin ja denaturoidun proteiinin adsorptiota tutkittiin trastutsumabi-proteiinin sitoutumisella mikropartikkeleihin mittaamalla sentrifugoidun näytteen supernatanttiin jäävän proteiinin konsentraatiota adsorption jälkeen käyttäen aikaeroitusta luminesenssia. Proteiini denaturoitiin lämmittämällä sitä 85 °C:ssa 4 minuutin ajan. Kaikki määrytykset tehtiin pH 4 fosfaatti-sitraattipuskurissa.

Natiivin ja denaturoidun proteiinin adsorptiotehokkuudessa saatiin positiivisella amiiniligandilla modifioidulla mikropartikkelilla 6-kertainen ero. Trastutsumabi on hyvin positiivisesti varautunut pH 4:ssä, joten mikropartikkelin pinnalla positiivisesti varautuneet ryhmät hylkivät proteiinia. Denaturoidulla proteiinilla on suurempi kontaktipinta, ja sen oletetaan muodostavan enemmän erilaisia vuorovaikutuksia verrattuna natiiviin proteiiniin.



**Kuva 1.** Natiivin ja denaturoidun trastutsumabin sitoutuminen DMPA:lla modifioituihin mikropartikkeleihin. DMPA:n pinnokonsentraatiota vaihdeltiin 0,05-5 mM. Sitoutumistestissä käytettiin 3 nM trastutsumabia. Mikropartikkeleihin sitoutumattoman proteiinin mittaussignaalit normalisoitiin natiivin ja denaturoidun proteiinin tuloksiin, joiden testeissä ei käytetty mikropartikkeleita. Luminesenssimittauksessa natiivi ja denaturoitu proteiini määritettiin yhtä tehokkaasti.

### Viitteet

[1] Kaur, H. *Crit Rev Biotechnol.*, 2021, 41, 692–714.

# LÄÄKEAINEKANTAJASTA VAPAUTUNEEN PROTEIINIIN KONSENTRAATIOMÄÄRITYSMENETELMÄN KEHITTÄMINEN

Anu Kultalahti<sup>1\*</sup>, Harri Härmä<sup>1</sup>, Jari Mikkola<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Detektioteknologian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

<sup>2</sup>DelSiTech Ov. PharmaCity, Itäinen Pitkäkatu 2 C. 20520

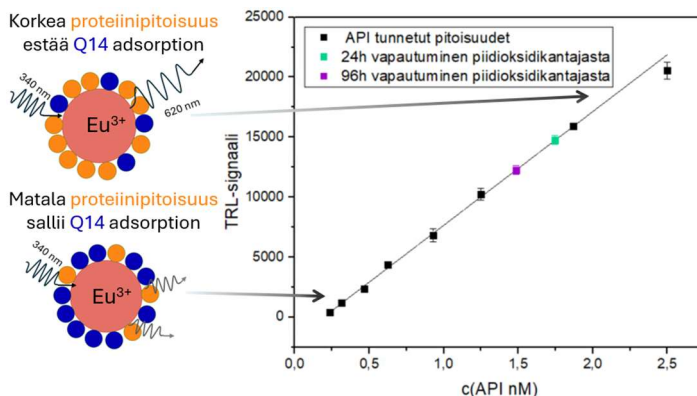


akakul@utu.fi

Tämän tutkimuksen tavoitteena on kehittää herkkä menetelmä piidioksidikantajasta liuokseen vapautuneen proteiinin konsentraation määrittämiseksi, koska nykyisin käytössä oleva HPLC-menetelmä on hidas ja epäherkkä. Kehitettävää menetelmää voidaan hyödyntää lääkeainekantajan kehitystyössä pitkäaikaiseen lääkeaineen annosteluun pienemmillä tilavuuksilla ja useammalla aikapisteellä piidioksidikantajan dissoluution aikana.

Kehitetty menetelmä perustuu liuokseen vapautuneen proteiinin adsorptioon  $\text{Eu}^{3+}$ -kelaattileimatun nanopartikkelin pinnalle. Partikkelin pinnalla tapahtuu kilpaileva sitoutuminen Q14-sammuttajan ja proteiinin välillä. [1] Liuoksen näyteproteiinin pitoisuuden kasvaessa nanopartikkeleihin sitoutuu enemmän proteiineja ja Q14:sta kyky sammuttaa kelaattia heikkenee, johtaen korkeaan aikaeroitteiseen luminesenssisignaaliin (TRL).

Proteiinipitoisuuden määrittämistä tutkittiin aluksi trastutsumabi vasta-aineen tunnetuilla pitoisuuksilla. Trastutsumabia käytettäessä on mahdollista havaita jopa 0,1 nM proteiinipitoisuus. Lopuksi menetelmää käytettiin piidioksidikantajassa olevan vasta-aineproteiinin vapautumisen määrittämiseksi. Näytteessä olevan vasta-aineen tunnetuilla pitoisuuksilla tehtyyn suoraan voidaan sijoittaa piidioksidikantajasta vapautuneen näyteproteiinipitoisuuden TRL-signaalit ja selvittää näytteen proteiinipitoisuus (Kuva 1).



**Kuva 1.** API vasta-aine ja Q14-sammuttaja kilpailevat adsorptiosta  $\text{Eu}^{3+}$ -kelaattipartikkelin pintaan. Tiettyyn aikapisteeseen mennessä vapautuneen näyteproteiinin TRL-signaalit voidaan asettaa tunnetuilla pitoisuuksilla tehtyyn suoraan. Signaaleista on vähennetty tausta.

## Viitteet

[1] Pihlasalo, S. *et al. Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 4950-4956

# AUTOMATISOITU NUKLEIINIHAPOJEN ERISTÄMINEN NANOSELLULOOSAPOHJAISISTA 3D-SOLUVILJELMISTÄ

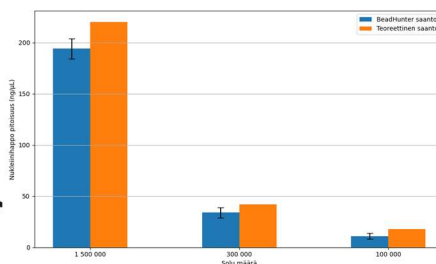
Dahir Mohamed<sup>1\*</sup>, Harri Härmä<sup>1</sup>



damoha@utu.fi

<sup>1</sup>Detektioteknologian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Nukleiinihappojen eristäminen on keskeinen vaihe monissa molekyylibiologian tutkimusmenetelmissä, kuten PCR-analyseissä ja geeniekspressiotutkimuksissa. Tässä tutkimuksessa arvioitiin BeadHunter™-automaattilaitteiston soveltuvuutta nukleiinihappojen eristykseen ja verrattiin sen suorituskykyä manuaaliseen magneettipipetointimenetelmään sekä KingFisher™-automaattijärjestelmään [1,2]. Nukleiinihapot eristettiin 2D-viljelyissä kasvatetuista syöpäsoluista ja analysoitiin UV-Vis-spektrofotometrialla pitoisuuden ja puhtauden määrittämiseksi. Menetelmää testattiin myös 3D-soluviljelyssä, jossa syöpäsolut oli kapseloitu nanoselluloosapohjaiseen hydrogeeliin. Tulokset osoittivat, että BeadHunter™-järjestelmä saavutti hyvän nukleiinihappojen eristystehokkuuden 2D viljelyssä eri solumäärillä. Tulosten perusteella BeadHunter™ tarjoaa tehokkaan ja toistettavan vaihtoehdon automatisoituun nukleiinihappojen eristykseen ja soveltuu hyvin osaksi molekyylibiologian tutkimusprosesseja.



**Kuva.** BeadHunter™-automaattilaitte ja DNA-eristystulokset 2D-soluviljemä HEK293-soluista. DNA-pitoisuudet (ng/μL) mitattu eri solumäärillä (1,5M, 300k, 100k). Oranssit pylväät = teoreettiset pitoisuudet, siniset = mitatut pitoisuudet. Keskiarvoinen eristystehokkuus oli 83 %.

## Viitteet

- [1] Boom, R.; Sol, C. J.; Salimans, M. M.; Jansen, C. L.; Wertheim-van Dillen, P. M.; van der Noordaa, J. *J. Clin. Microbiol.*, **1990**, *28*, 495–503.
- [2] DeAngelis, M. M.; Wang, D. G.; Hawkins, T. L. *Nucleic Acids Res.*, **1995**, *23*, 4742–4743.

## UTILIZING Cy5-DYE *TRANS-CIS* ISOMERIZATION IN PEPTIDE-BASED MONITORING OF RNA INTEGRITY

Mei Ling Pham<sup>1\*</sup>, Kari Kopra<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Detection Technology Group, Department of Chemistry, University of Turku

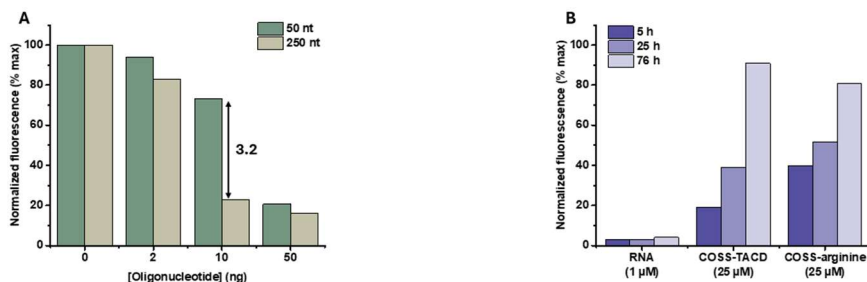


mipham@utu.fi

DNA and RNA are widely used in molecular biology and diagnostics. Many techniques such as polymerase chain reaction (PCR) and microarray utilize DNA/RNA sequences of variable lengths to enable amplification or detection of nucleic acids. Nucleases cleave phosphodiester bonds in nucleic acids and gradually degrade DNA and RNA, which reduces the quality of the samples, while nucleases also function as diagnostic markers and drug targets. [1]

In this study, the goal was to develop one peptide detection for DNA and RNA oligonucleotides, and long isolated and purified sequences of RNA to monitor their integrity. To reach this goal, I developed a system based on Cy5-dye *trans-cis* conversion upon interaction with the target nucleic acid. Cy5 contains a polymethine bridge that can rotate between a planar (*trans*) and a twisted (*cis*) configuration after excitation. When the rotational motion is restricted by attached nucleic acid chain, it can suppress *trans-cis* isomerization, decreasing fluorescence. [2]

Cy5-label was conjugated to long, less positively charged or short, positively charged nucleic acid recognizing peptide, to form P12 and P14 reporters. P12 can differentiate between long and short RNA in a sample at optimal concentration (SB 3.2) (Figure 1A). P14 does not distinguish between short and long sequences but it enables the detection of sequences above 10 nt, here used to monitor artificial nuclease (COSS-TACD and COSS-arginine) RNA cleavage activity (Figure 1B). P14 enables faster RNA cleavage detection, as the RNA concentration is 50-fold lower than in a gel-based method.



**Figure 1.** RNA analysis using P12 and P14 reporters. A) Differentiation of 50 nt and 250 nt RNA using P12 reporter. B) Monitoring short 20 nt unmodified RNA sequence cleavage by two artificial nucleases (COSS-TACD and COSS-arginine) over time with P14 reporter.

### References

- [1] Roth, S. B.; Jalava, J.; Ruuskanen, O.; Ruohola, A.; Nikkari, S. *J. Clin. Microbiol.*, **2004**, *42* (9), 4268–4274.
- [2] Widengren, J.; Schwille, P. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104* (27), 6416–6428.

## ANALYTICAL AND FUNCTIONAL TOOLS FOR MONITORING OLIGONUCLEOTIDES (DNA/RNA)

Negin Gooran

Detection Technology Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



negin.gooran@utu.fi

**Research Director:** Prof. Pasi Virta

**Supervisor(s):** Dr. Harri Härmä, Dr. Kari Kopra

**Funding:** University of Turku Graduate School (UTUGS), Research Council of Finland, Oskar Ölfund Foundation.

**Estimated time of PhD dissertation:** 9/2026.

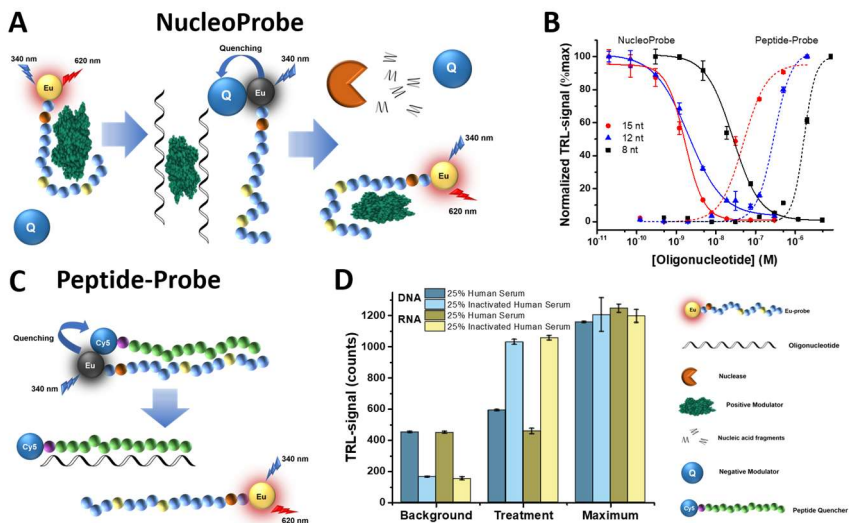
### Main aims of the PhD research

In my PhD project, I have developed methods needed for oligonucleotide related research. The main focus of this project is on oligonucleotide and nucleotide-related enzymes. The project can be divided into two main parts; 1. building the framework and modify the Protein-Probe to NucleoProbe for detecting oligonucleotide in low nanomolar concentration and 2. using Peptide-Probe to detect desired biomolecules (e.g. proteins or oligonucleotides). The project focuses on detection of nuclease activity through detecting the concentration of the substrate as nucleases are a group of phosphodiester bond cleaving enzymes. The therapeutic oligonucleotides are prone to be resistant to nuclease degradation. Nucleases has a potential as a specific drug target, but also their activity can be utilized for drug release and as a diagnostic marker for example in case of bacterial infection.

### Main results so far

My Ph.D. project started in June 2023. I have published two papers related to the development of the Protein-Probe and Peptide-Probe for protein detection, and NucleoProbe, a modification of Protein-Probe for oligonucleotide detection. At first, we developed Protein-Probe and Peptide-Probe for measuring the thermal stability of the proteins based on the change of the time resolved luminescent signal (TRL-signal) level of the Eu-probe. Protein-Probe as such, cannot detect oligonucleotide. The NucleoProbe method introduced a positive modulator, enabling oligonucleotide detection and monitoring the activity of the nucleases (Figure 1A). It detects equally well all oligonucleotides longer than 9nt (Figure 1B). We have applied NucleoProbe for identification of *Staphylococcus aureus* using micrococcal nuclease as a biomarker (data not shown here). Peptide-Probe includes Eu-probe and a peptide quencher. The quencher has high affinity to the Eu-probe, both synthesized by our group, and quenches TRL-signal (Figure 1C). Biomolecules with negative charge interact with the peptide quencher, dissociating Eu-probe from the peptide complex, resulting in high TRL-signal. Peptide-Probe detects oligonucleotide in a length-dependent manner, detecting oligonucleotides with minimum length of 11nt in low nanomolar concentration (Figure 1B). It also tolerates complicated matrixes and enables measuring the stability of oligonucleotides in human serum (Figure D). Both RNA and DNA were degraded in diluted human serum by the nuclease present in the serum, while the TRL-signal level of oligonucleotides in inactivated human serum changed insignificantly. The inactivation is done by addition of Proteinase K which degrade and inactive the nucleases. This assay is performed at neutral pH

which is a great advantage over other methods such as NucleoProbe which requires low pH of 4, and makes the assay highly promising for further use in research e.g. drug screening.



**Figure 1.** Oligonucleotide and nuclease activity monitoring using the developed NucleoProbe and Peptide-Probe techniques. (A) TRL-signal in NucleoProbe assay drops as oligonucleotide concentration increases, and increases as nuclease degrades oligonucleotides. (B) Various concentration of oligonucleotides (8-15 nt) were tested using NucleoProbe and Peptide-Probe. (C) Oligonucleotide disrupts the charged interaction between the peptide chains of the positive quencher and negative Eu-probe, resulting in high TRL-signal. (D) Human serum degrades RNA and DNA in 30 minutes incubated at 37°C (Treatment in the chart).

### The significance of my research for the research group and the whole research field

This project consists of three scientific articles, answering the unmet needs, mainly to study oligonucleotide interactions, concentration, and enzymatic processing. The findings of this project will provide tools for DNA/RNA related research, quality control, and processing. Our group has been developing methods to detect biomolecules, mainly proteins, and this project widens the scope for nucleic acid analysis. Moreover, we have built a collaborative network to support the method development and will bring the developed methods for use in both basic research and industry.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Malakoutikhah, M.; Mahran, R.; Gooran, N.; Masoumi, A.; Lundell, K.; Liljeblad, A.; Guiley, K.; Dai, S.; Zheng, Q.; Zhu, L.; Shokat, K.M.; Kopra, K.; Härmä, H. *Anal. Chem.*, **2023**, 95(50), 18344-18351.
2. Gooran, N.; Borsari, B.A.; Hernandez, F.J.; Härmä, H.; Kopra, K. *Nucleic Acids Res.* **53.17** (2025): gkaf901.
3. Gooran, N.; Kauppi, L.; Nieminen, I.; Vihavainen, R.; Lee, Y.J.; Hernandez, F.J.; Härmä, H.; Kopra, K. Peptide-Probe as a tool for assessing oligonucleotide stability. (Manuscript under preparation)

## LUMINESCENT PEPTIDE-PROBES AS ANALYTICAL TOOLS

Laura Kauppi

Detection Technology Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



lkaup@utu.fi

**Research Director:** Prof. Virta

**Supervisor(s):** Dr. Härmä and Dr. Kopra

**Funding:** Research Council of Finland, Turku University Foundation, Novo Nordisk

**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

### Main aims of the PhD research

Protein–ligand interaction (PLI) characterization is central to biochemical research and drug discovery, as many drugs act by binding to specific protein targets. Monitoring protein stability, especially differential scanning fluorimetry (DSF), is widely used to study these interactions. However, DSF assays suffer from limited sensitivity and are not compatible with all proteins. Moreover, many fluorescent dyes used in DSF are unsuitable for isothermal chemical denaturation, which is considered to provide more accurate information about protein stability under physiological conditions.

To address these limitations, our group has developed two generations of DSF-like probes employing time-resolved Förster resonance energy transfer (TR-FRET), compatible with thermal and isothermal stability monitoring. Both FRET-Probes consist of dual-labeled peptides with  $\text{Eu}^{3+}$ -chelate as a donor and Cy5-fluorophore as an acceptor. The first-generation FRET-probe (FRET-Probe<sup>1</sup>) is composed of negatively charged amino acids, while the second-generation FRET-Probe (FRET-Probe<sup>2</sup>) has reduced overall negative charge and reduced donor–acceptor distance, resulting in increased sensitivity for conformational changes. For both probes, peptide–protein interactions induce structural rearrangements that alter the TR-FRET signal. However, despite their demonstrated performance, the molecular mechanism behind their function remains partly unknown. My PhD project aims to investigate the underlying detection mechanisms using a combination of data-driven analyses and intramolecular FRET measurements. The resulting insights will guide rational peptide design for peptide-based protein stability monitoring.

### Main results so far

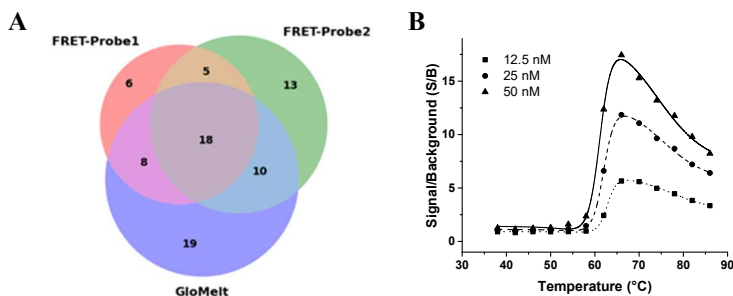
The first part of my work investigated the applicability of the FRET-probe<sup>1</sup> for monitoring peptide aggregation. In my first thesis article, I demonstrated that FRET-probe<sup>1</sup> can be used to detect peptide aggregation and insulin structural transitions with high sensitivity. These findings highlight the potential of the FRET-Probe<sup>1</sup> for studying biomolecular processes beyond traditional PLI studies [1].

The second phase of my work focuses on characterizing FRET-Probes for monitoring protein stability in DSF-like experiments. I have examined the binding profiles of FRET-Probes using a diverse protein panel, and as a result, the modifications to the peptide sequence expanded the binding capacity of the FRET-Probe<sup>1</sup> by more than 20% (Figure 1A).

Furthermore, we are able to detect proteins at concentrations below 15 nM, which is over 300-fold lower than the recommended working concentration for the GloMelt reference method.

In addition to assay performance testing, ongoing work aims to better understand the molecular mechanisms underlying the signal generation. Preliminary experiments suggest that peptide–protein interactions induce structural rearrangements in the peptide, altering the donor–acceptor distance, and thus, TR-FRET efficiency. Electrostatic interactions and peptide conformational flexibility are assumed to play a key role in signal generation. Current work combines experimental fluorescence lifetime measurements with computational analysis to identify factors that influence probe–protein interactions and guide the design of improved peptide sequences. The results obtained from these studies will be used to develop a third generation FRET-Probes with improved sensitivity and broader applicability [2].

Another major direction of my research explores the use of luminescent Eu<sup>3+</sup>-doped nanoparticles as platforms for protein detection. The nanoparticle system originally developed by our group for single-cell detection was found to be adaptable for protein analysis applications. Preliminary results demonstrate that peptide-controlled signal modulation can be implemented in nanoparticle assays, enabling sensitive protein detection and providing a promising basis for further method development [3].



**Figure 1.** The universality and sensitivity of FRET-Probes. **A**) Number of detected proteins (n=79) with FRET-Probe<sup>1</sup> (red), FRET-Probe<sup>2</sup> (green) and GloMelt (blue). **B**) Human pancreatic  $\alpha$ -amylase analyzed with FRET-Probe<sup>1</sup> at concentrations of 12.5–50 nM.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Peptide sensors are a key research focus of the Detection Technology Group, as many of our detection methods rely on luminescent peptides. Our group has explored various strategies to identify the features that interact with peptides. I bring my expertise in machine learning to offer new insights for understanding the underlying detection mechanisms.

More generally, my research addresses a key methodological challenge: how to design simple, universal and predictably behaving tools in biologically complex environments. For drug development, the work is particularly important in the early screening phase, where rapid, sensitive and cost-effective methods are needed to assess PLI and protein stability.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Malakoutikhah, M.; Kauppi, L.; Mäntylä, K.; et al. *Anal. Chim. Acta.* **2025**, *1369*, 344366.
2. Kauppi, L.; Pham, M.; Pulliainen, A.; et al. Data-driven peptide design approach for TSA. *Manuscript to be submitted*
3. Kauppi, L.; Malakoutikhah, M.; Kopra, K.; et al. Luminescent nanoparticle platforms for thermal stability measurements. *Manuscript to be submitted*

# KEMIAN OPPIMISEN JA OPETUKSEN TUTKIMUSRYHMÄ



## KEMIAN OPPIMISEN TUTKIMUSTA KOULUTUKSEN ERI TASOILLA

FT Veli-Matti Vesterinen

*Kemian oppimisen ja opetuksen tutkimusryhmä,  
Kemian laitos, 20014 Turun yliopisto  
<http://www.utu.fi/chemedu>  
s-posti: [veli-matti.vesterinen@utu.fi](mailto:veli-matti.vesterinen@utu.fi)*

Turun yliopiston kemian laitoksella tutkitaan kemian opetusta ja oppimista sekä kouluopetuksen että korkeakouluopetuksen tasoilla. Tutkimuksessa tehdään läheistä yhteistyötä sekä kasvatustieteen ja oppimisanalytiikan tutkijoiden että kemian muiden alojen tutkijoiden kanssa.

### **Kemian opetuksen ja oppimisen tutkimus**

Kemian opetuksen ja oppimisen tutkimus on monitieteinen tutkimusala, jossa hyödynnetään sekä kasvatustieteellistä että kemian eri osa-alueiden tietoa. Kemian laitoksella opetuksen ja oppimisen tutkimusta tehdäänkin läheisessä yhteistyössä sekä muiden tiedeopetuksen tutkijoiden, kasvatustieteilijöiden että kemian tutkijoiden kanssa. Tärkeä yhteistyötaho on myös Oppimisanalytiikan tutkimusinstituutti, jonka kanssa tehdään yhteistyötä tutkimuksissa kemian oppimisesta digitaalisissa oppimisympäristöissä ja oppimisanalytiikan mahdollisuuksia kemian opetuksen kehittämisessä. Kemian kouluopetuksen tutkimus puolestaan rakentuu yhteistyölle useiden peruskoulujen ja lukioiden kanssa.

### **Tutkielmien rooli ryhmän tutkimuksessa**

LuK- ja pro gradu -tutkielmat ovat tärkeä osa ryhmän tutkimusta. Kemian opetukseen ja oppimiseen liittyvien tutkielmien yksi tavoite on kehittää tutkielman tekijän opettajuutta. Turun yliopiston opettajankoulutuksen tavoitteena on kasvattaa tutkivia opettajia, jotka osaavat hyödyntää tutkimustietoa opetustyössään sekä kehittää omaa opetustaan tutkimuksellisesti. Tästä syystä useimpien pro gradu -tutkielmien yhtenä tavoitteena on tuottaa uusia opetuksellisia innovaatioita, joita valmistuva opettaja voi hyödyntää opetustyössään.

### **Tutkimuksen painopistealueet**

Ryhmässä tehtävä tutkimus keskittyy kemian opetuksen ja oppimisen erityispiirteisiin kuten oppimiseen laboratorioympäristössä. Ryhmässä tehtävä tutkimus on usein kehittämistutkimusta, jossa kehitetään esimerkiksi modernia instrumenttiikkaa tai digitaalisia oppimisympäristöjä hyödyntäviä aktiviteetteja. Etenkin moderni instrumenttiikan hyödyntämiseen tehtävää tutkimusta tehdään yhteistyössä laitoksen muiden tutkimusryhmien kanssa.

Tutkimusta tehdään kemian laitoksen omasta opetuksen lisäksi kemian laitokselle vierailevien opiskelijaryhmien kanssa sekä yhteistyökouluissa ja -lukioissa. Myös tutkimusdataa kerätään hyvin monenlaisissa muodoissa. Esimerkiksi laboratoriotyöskentelyn aikana tapahtuvaa oppimista voidaan tutkia videoimalla opiskelijoiden laboratoriotyöskentelyä tai keräämällä opiskelijoilta kännykoilla kyselyaineistoa työn eri vaiheissa. Pelkän tiedollisen oppimisen lisäksi tutkimuksen mielenkiinnon kohteena voivat olla myös esimerkiksi opiskelijoiden tutkimustaitojen kehittyminen, oppimiseen liittyvät tunteet tai oppilaiden välinen vuorovaikutus.

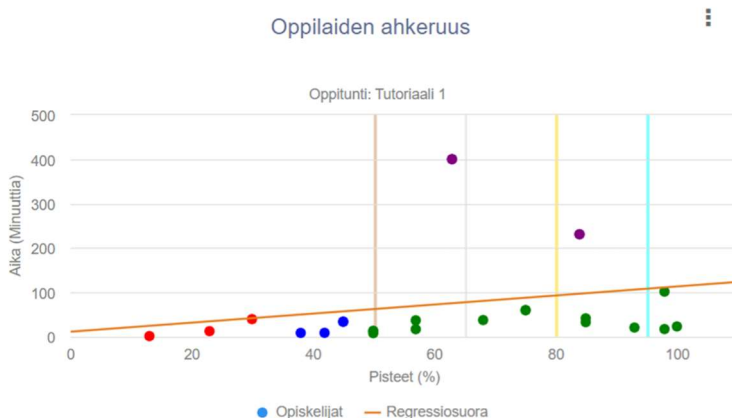
Ryhmässä tehtävän kehittämistutkimuksen tavoitteena on tuottaa uusia innovatiivisia lähestymistapoja kemian opetukseen sekä kasvattaa tiedeyhteisön ja opettajien ymmärrystä kemian oppimisesta ja opettamisesta. Tämä on mahdollista silloin, kun tutkimuksessa yhdistyy hyvä ymmärrys kemiasta, kontekstista jossa oppiminen tapahtuu että oppimisesta prosessina.

## ViLLE-opintopolkuihin liittyvä tutkimus

Tutkimusryhmä kehittää parhaillaan yhteistyössä Oppimisanalytiikan tutkimusinstituutin kanssa peruskoulun kemian ja fysiikan oppimispolkuja oppimisanalytiikkaa hyödyntävään digitaaliseen ViLLE-oppimisympäristöön. Opintopolkuihin liittyvän tutkimusprojektin päätaavoitteena on:

- Luoda oppimisympäristö, joka tukee ja edistää kemian ja fysiikan opetusta, oppimista sekä oppimismotivaatiota.
- Selvittää, miten digitaalinen oppimateriaali voi tukea oppimiseen sitoutumista, motivaatiota ja oppilaiden toimijuutta.
- Tuottaa tutkimustietoa käsitteiden ja taitojen oppimisesta sekä sitoutumisen, toimijuuden ja tunteiden merkityksestä erilaisten oppimisaktiviteettien yhteydessä.

Oppimateriaalin pilotointi ja siihen liittyvä tutkimusdatan kerääminen aloitettiin kevätlukukaudella 2025. Projektissa toteutettava tutkimus keskittyy muun muassa virheiden tekemisen rooliin oppimisessa sekä kokeellisen työskentelyn merkitykseen sulautuvassa oppimisessa, jossa yhdistetään verkko-opetusta ja perinteistä lähiopetusta. Lisäksi tarkastellaan esimerkiksi tiedepääoman ja sosioemotionaalisten taitojen vaikutusta oppimiseen. Tavoitteena on vahvistaa oppimista, oppilaiden toimijuutta ja sitoutumista sekä lisätä oppimismotivaatiota kemian ja fysiikan opetuksessa. Tutkimusaineisto koostuu ViLLE-oppimisympäristössä kerätystä kyselyaineistodatasta sekä oppimisympäristössä tehdyistä tehtävistä syntyvästä oppimisanalytiikan datasta.



**Kuva 1.** Peruskoulun kemian opetuksen kehitetyssä ViLLE-opintopolussa opettajat voivat hyödyntää oppimisanalyttistä tietoa esimerkiksi opetuksen yksilöllistämiseen.

## LAHJAKKAIDEN OPPILAIDEN TUKEMINEN KEMIAN OPETUKSESSA

Inka Kuivasniemi

Kemian opetuksen ja oppimisen tutkimusryhmä, Kemian laitos,  
Turun yliopisto

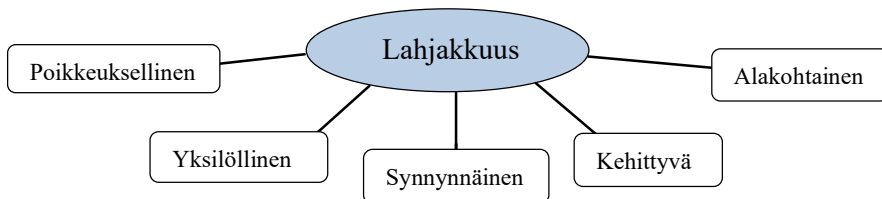


ikkuus@utu.fi

Lahjakuus on yksilön poikkeuksellista kyvykkyyttä (kuva 1) [1]. Lahjakuuteen ja lahjakkaisiin oppilaisiin liittyy käsityksiä, jotka eivät ole totuudenmukaisia ja voivat olla jopa haitallisia. Tällaisia käsityksiä ovat esimerkiksi itsenäisyys ja tuen tarpeettomuus [2]. Opettajilla tulisi olla riittävästi tietoa lahjakuudesta, jotta lahjakkaiden oppilaiden oppimista voidaan tukea mahdollisimman hyvin. Lahjakuuden huomioimisen haasteita käsitellään tutkielmassani sekä yleisesti että kemian opetuksen näkökulmasta.

Lahjakuutta käsitellään tällä hetkellä voimassa olevissa opetussuunnitelman perusteissa hyvin vähän. Kemiaan tai muihin matemaattis-luonnontieteellisiin oppiaineisiin liittyviä lahjakuutta käsitteleviä mainintoja ei ole lainkaan. Tämä yhdistettynä siihen, että opettajat kokevat oman osaamisensa lahjakuudesta heikoksi on lahjakkaiden opetuksen kannalta huolestuttavaa [3].

Lahjakkaiden opetusta voi kehittää esimerkiksi eriyttämällä. Tasoryhmät mahdollistavat tehtävien riittävän haastavuuden ja tarvittaessa etenemisen nopeammalla tahdilla [4]. Perusopetuksen opetussuunnitelman perusteissa eriyttämistä kannustetaan käyttämään etenkin tutkimuksellisissa tehtävissä yksilöllisen kehittymisen mahdollistamiseksi [5].



**Kuva 1.** Gagnén määritelmä lahjakuudelle [1].

### Viitteet

- [1] Gagné, F. *High Abil. Stud.* **2010**, 21(2), 81–99.
- [2] Laine, S.; Kuusisto, E.; Tirri, K. *J. Educ. Gift.* **2016**, 39(2), 151–167.
- [3] Laine, S. *High Abil. Stud.* **2010**, 21(1), 63–76.
- [4] Kanapathy, S. *Int. J. Acad. Res. Progress. Educ. Dev.* **2023**, 12(2), 2590–2598.
- [5] Opetushallitus: Perusopetuksen opetussuunnitelman perusteet, **2014**, 396.

## YLÄKOULUN KEMIAN OPETTAJIEN KÄSITYKSIÄ TUTKIMUKSELLISUUDESTA

Laura Alakiikonen<sup>1\*</sup>, Veli-Matti Vesterinen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kemian opetuksen ja oppimisen tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

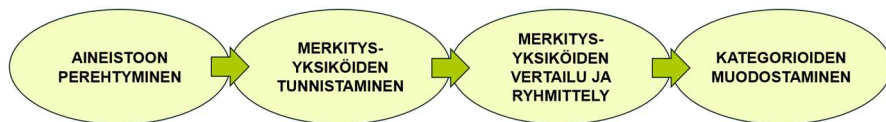


loalak@utu.fi

Tutkimuksellisuus kemian opetuksessa ei ole pelkästään laboratoriossa tehtäviä kokeellisia töitä, vaan se tulisi ymmärtää laajempaan opetuksen lähestymistapana, jossa oppilailta on aktiivinen rooli ilmiöiden tutkimisessa, tiedon hankkimisessa ja johtopäätösten muodostamisessa. Tutkimuksellisuuden perustalla on konstruktivistinen oppimiskäsitys, jonka mukaan tieto rakentuu oppijan aktiivisen osallistumisen ja ajattelun avulla [1]. Kemian opetuksella on erityisen suuri rooli monimuotoisten käsitteiden ymmärryksessä, ja tutkimuksellisuuden on todettu olevan toimiva tapa herättää oppijoiden mielenkiintoa ja lisätä oppijoiden aktiivista osallistumista opetukseen [2].

Vaikka tutkimuksellisuus on tiedeopetus suunnitelmien läpileikkaava teema maailmanlaajuisesti ja keskeinen osa kemian opetusta, ei sille kuitenkaan ole vain yhtä tarkkaa määritelmää. Sillä voidaan opetuksen kontekstissa viitata joko siihen, mitä tutkijat tekevät, miten oppijat oppivat tai kuinka opettajat opettavat [1]. Tässä tutkimuksessa käsitteen tarkka määrittely ei kuitenkaan ole avainasemassa, sillä tarkastelun kohteena on opettajien käsitykset tutkimuksellisuudesta ja käsitysten vaihtelu. Aikaisemmassa tutkimuksessa on silti todettu, että opettajien käsityksissä tutkimuksellisuudesta on aukkoja verrattuna teoriaan [3].

Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää, millaisia käsityksiä yläkoulun kemian opettajilla on tutkimuksellisuudesta kemian opetuksessa. Tutkimus toteutetaan teemahaastattelulla. Tutkimuksen teemahaastattelu rakentui viidestä pääteemasta: kokeellisuus, tutkimuksellisuus, toteutustavat, roolit ja tavoitteet/arviointi. Teemat muodostettiin niin, että ne ohjaavat keskustelua tutkimuksen kannalta keskeisiin sisältöihin ja jättävät kuitenkin tilaa haastateltavien omille ajatuksille. Litteroidut haastattelut analysoidaan fenomenografisen analyysin periaatteiden mukaisesti. Haastattelussa on tullut esille, kuinka opettajat käsittävät tutkimuksellisuuden olevan ”jotain laajempaa” kuin pelkkä kokeellisuus.



**Kuva 1.** Fenomenografisen analyysin eteneminen [4].

### Viitteet

- [1] Minner, D. D.; Levy, A. J.; Century, J. J. *Res. Sci. Teach.* **2010**, *47*(4), 177–200.
- [2] Suryati, S.; Adnyana, P. B.; Ariawan, I. P.; Wesnawa, I. G. *Hydrogen: J. Kependidikan Kimia* **2024**, *12*(5), 1166–1188.
- [3] Kang, N.-H.; Orgill, M.; Crippen, K. J. *J. Sci. Teach. Educ.* **2008**, *19*, 337–354.
- [4] Paloniemi, S.; Huusko, M.; Kasvatus. **2006**, *2*, 162–173.

## YHDEKSÄSLUOKKALAISTEN KEMIAN OPPIMISMOTIVAATIO JA SEN ERI TEKIJÄT

Riina-Maija Hyypiä<sup>1\*</sup>, Reetta Kynnäräinen<sup>1</sup> ja Veli-Matti Vesterinen<sup>1</sup>



rmyypp@utu.fi

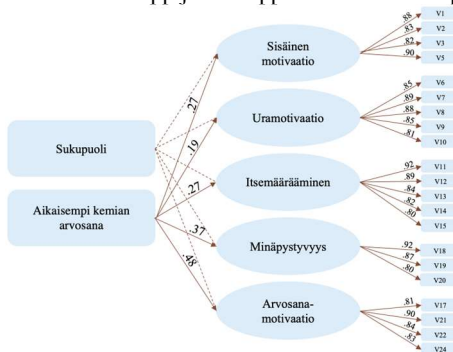
<sup>1</sup>Kemian opetuksen ja oppimisen tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Oppimismotivaatiolla on suuri merkitys oppilaiden oppimisprosessissa ja koulumenestyksessä [1]. Tässä tutkielmassa oppimismotivaatio on jaettu viiteen komponenttiin, jotka näkyvät alla olevassa kaaviossa 1. Tämä jaottelu pohjautuu Glynnin ja muiden kehittämään Science Motivation Questionnaire II:een (SMQ II) [2].

Tämän tutkimuksen tavoitteena on kääntää SMQ II suomen kielelle, muuttaa se kemian kontekstiin ja validoida luotu motivaatiokysely. Kyselyn ensimmäistä versiota testattiin eräässä yläkoulussa pitämällä kysely sekä haastattelemalla yhdeksäsluokkalaista oppilaita. Saatujen vastausten perusteella muutamia kyselyn väitteitä muokattiin selkeämmiksi sekä niiden erottelevuuden parantamiseksi. Lopullinen kysely jaettiin sähköisesti osana Kemian opintopolku -projektia ViLLE-oppimisympäristössä. Vastauksia saatiin yhteensä 361 kpl.

Kyselyn rakenteellista validiteettia testattiin eksploratiivisen faktorianalyysin avulla, jonka perusteella muutamia väitteitä poistettiin kyselystä. Regressioanalyysin perusteella analysoitiin, miten taustamuuttujat ennustavat motivaatiokomponentteja. Saatuja tuloksia on esitetty kaaviossa 1. Analyysistä saatiin selville, että aikaisempi arvosana ennustaa jokaista motivaatiokomponenttia, arvosanamotivaatiota voimakkaimmin. Sukupuolen ei havaittu ennustavan motivaatiokomponentteja tilastollisesti merkitsevällä tasolla. Lisäksi toisen asteen faktorianalyysin perusteella havaittiin, että kyselyn perusteella merkittävien oppimismotivaatioon vaikuttava tekijä on minäpystyvyys ja vähiten merkittävä uramotivaatio.

Opettajina voimme kiinnittää huomiota näihin motivaatiokomponentteihin ja mahdollisesti vaikuttaa niihin siten, että saisimme oppijoiden oppimismotivaatiota parannettua.



**Kaavio 1.** Tutkimustuloksia regressioanalyysistä.

### Viitteet

- [1] Aro, T.; Nurmi, J-E teoksessa Ahonen, T.; Aro, M.; Aro, T.; Lerkkanen, M-K; Siiskonen, T. (toim.). Oppimisen vaikeudet. **2019**, 128–145. Niilo Mäki Instituutti.
- [2] Glynn, S. M.; Brickman, P.; Armstrong, N.; Taasobshirazi, G, *J. Res. Sci. Teach.* **2011**, 48, 1159–1176.

## ILMASTONMUUTOS LUKION KEMIAN OPPIKIRJOISSA

Lydia Ojamo<sup>1\*</sup>, Veli-Matti Vesterinen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kemian opetuksen ja oppimisen tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



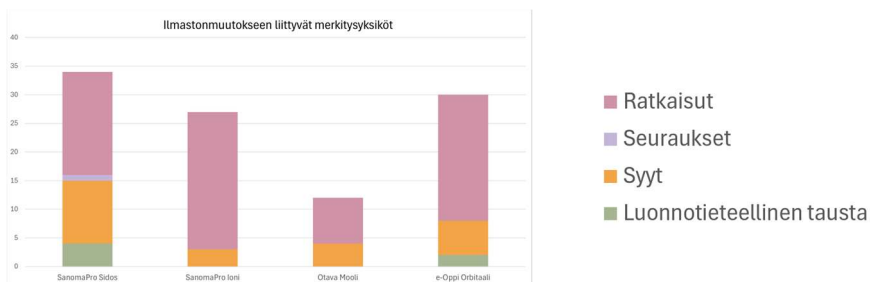
lvojam@utu.fi

Ilmastonmuutos on yksi 2000-luvun merkittävimmistä ympäristöhaasteista, jonka taustalla on erityisesti ihmisen toiminnasta aiheutunut kasvihuonekaasupäästöjen kasvu. Lukion opetussuunnitelman perusteiden (LOPS 2019) mukaan ilmasto-osaaminen on keskeinen osa kestäväen tulevaisuuden rakentamista ja yleissivistystä [1]. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, kuinka laajasti ilmastonmuutosta käsitellään kemian oppikirjoissa, millaisia ilmastonmuutoksen syitä, seurauksia ja ratkaisuja niissä esitetään, sekä millaisia eroja ja yhtäläisyyksiä eri oppikirjasarjojen välillä esiintyy.

Tutkimuksen aineistona olivat neljän eri kirjasarjan lukion kemian oppikirjat. Tutkimus oli oppikirja-analyysi, jossa käytettiin aineistolähtöistä sisällönanalyysiä. Oppikirjoista tunnistettiin ilmastonmuutokseen liittyvät merkitysyksiköt, jotka koodattiin ja ryhmiteltiin alaluokkiin ja edelleen laajempiin teemoihin. Teemoina olivat: ilmastonmuutoksen tieteellinen tausta, ilmastonmuutoksen syyt, ilmastonmuutoksen seuraukset sekä ilmastonmuutoksen ratkaisut. Merkitysyksiköiden määrää ja jakautumista tarkasteltiin sekä laadullisesti että määrällisesti kirjasarjojen välillä.

Tulosten perusteella ilmastonmuutosta käsitellään kaikissa analyysin kohteina olleissa oppikirjoissa, mutta käsittelyn laajuus vaihtelee kirjasarjojen välillä (Kuva 1). Oppikirjoissa esitetyt ilmastonmuutoksen syyt liittyivät erityisesti fossiilisten polttoaineiden käyttöön, kasvihuonekaasujen pitoisuuden kasvuun sekä energiankulutukseen. Ratkaisujen osalta korostettiin erityisesti energiaan liittyviä ratkaisuja, teknologisia innovaatioita sekä kiertotaloutta.

Tutkimuksen perusteella ilmastonmuutosta käsitellään kemian oppikirjoissa usein ratkaisukeskeisestä näkökulmasta. Sen sijaan ilmastonmuutoksen seurauksia ja ilmastonmuutoksen luonnontieteellistä taustaa käsitellään suhteellisesti vähemmän.



**Kuva 1.** Merkitysyksiköiden esiintymismäärät kirjasarjoissa teemoittain

### Viihteet

[1] Opetushallitus (2019). *Lukion opetussuunnitelman perusteet 2019*. Opetushallitus.

## TUTORIAALIN TUOTTAMINEN 7. LUOKAN KEMIAN OPINTOPOLKUUN VILLE-YMPÄRISTÖSSÄ

Emmi Pulkkinen<sup>1\*</sup>, Reetta Kyyräinen<sup>1</sup> ja Veli-Matti Vesterinen<sup>1</sup>



emjosp@utu.fi

<sup>1</sup>Kemian opetuksen ja oppimisen tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Opetus- ja kulttuuriministeriön kasvatuksen ja koulutuksen digitalisaation linjausten visiossa linjataan, että Suomi on maailman johtava kestävä digitalisaation kehittäjä ja hyödyntäjä kasvatuksessa, opetuksessa ja koulutuksessa vuonna 2027 [1]. Yläkoulun kemian opintopolun tarkoituksena on lisätä luontevia tapoja hyödyntää sähköisiä oppimisympäristöjä kemian oppitunneilla. Tutkielmassa suunniteltiin VILLE-ympäristöön kaksi vaihtoehtoista tutoriaalia, joista tutkimustutoriaali sisältää kokeellisen oppilastyön ja tavallisessa tutoriaalissa se on korvattu demonstraatiovideolla. Tutoriaalilla tarkoitetaan VILLE-kierrosta, jossa opetetaan tekstien, kuvien ja videoiden avulla rajatun aihealueen teoria pienin askelin ja oppimisen tueksi askeleiden välissä on automaattisesti arvioitavia tehtäviä, jolloin oppilas saa välitöntä palautetta oppimisestaan (kuva 1). Tutoriaalien aiheeksi rajattiin erotusmenetelmät.

Tutkimusmenetelmänä käytettiin kehittämistutkimusta, jossa toteutettiin yksi kehittämis- sykli. Pernaan mukaan se sisältää teoreettisen ja empiirisen ongelma-analysin, kehittämisvaiheen ja raportoinnin [2]. Kehittämistutkimuksen tuotos eli VILLE-tutoriaalit tehtiin syksyllä 2025. Ensimmäistä versiota kommentoi kaksi asiantuntijaa, jotka ovat aiemmin tuottaneet kemian opintopolun materiaaleja, ja joista toinen myös käyttää niitä omassa opetuksessaan. Palautekierroksen perusteella tutoriaalinen kieliasua muokattiin vastaamaan paremmin 7. luokkalaisen tarpeita. Lopuksi tutkimustutoriaali ja tavallinen tutoriaali erotettiin omiksi kierroksikseen.

Abstraktin kirjoittamishetkellä materiaalit ovat opetuskäytössä hankkeeseen osallistuvilla opettajilla ja odotamme oppilaiden vastauksia. Mielenkiinnon kohteena on muun muassa selvittää, havaitaanko vastauksissa merkittäviä eroja tutkimustutoriaalinen ja tavallisen tutoriaalinen välillä.

**Kuva 1.** Tislaukseen liittyvässä materiaalissa esitellään tislauslaitteisto tekstitetyn videon avulla (a). Tätä seuraa oppimista varmistava tehtävä (b).

### Viitteet

- [1] Opetus- ja kulttuuriministeriö. *Opetus- ja kulttuuriministeriön julkaisuja*. 2023, 17, 10.  
 [2] Aksela, M.; Perna, J. *Kehittämistutkimus opetuslalla.*, PS-kustannus, Jyväskylä, 2013, 9, 185-186.

## HOW STUDENTS WITH VARIOUS BACKGROUNDS BENEFIT FROM LABORATORY VISIT USING MODERN INSTRUMENTATION? EFFECT OF LOWER SECONDARY SCHOOL STUDENTS' SCIENCE CAPITAL ON INTEREST AND LEARNING CHEMISTRY

Maryam Esmaeilzadeh

Chemistry teaching and learning research group, Department of Chemistry, University of Turku



Maryam.esmaeilzadeh@utu.fi

**Research Director:** Prof. Carita Kvarnström

**Supervisor(s):** Dr. Maarit Karonen and Dr. Veli-Matti Vesterinen

**Funding:** No external funding.

**Estimated time of PhD dissertation:** 2028

### Main aims of the PhD research

Science capital, encompassing social, cultural, and personal resources that influence an individual's engagement with science, plays a critical role in shaping students' connection with science education. Prior studies indicate that students with higher science capital are more likely to develop a strong interest in science and pursue STEM careers. The pedagogical science capital approach emphasizes out-of-school engagement with scientific activities, including collaboration with researchers and participation in university laboratory visits.

Despite efforts by the University of Turku's Lounais-Suomen LUMA-keskus and events like Demo Days to engage students in chemistry through lab visits, comprehensive data on the educational outcomes of these visits is lacking. This research investigates how university lab visits influence students' chemistry interest, STEM career aspirations, and learning outcomes, particularly examining how science capital moderates these effects.

The PhD research consists of three interconnected studies:

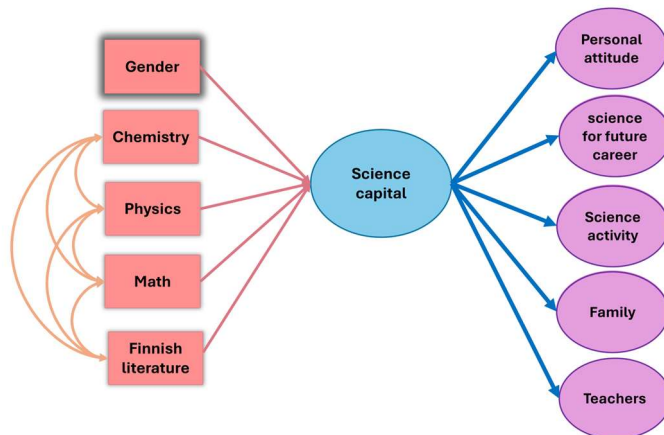
1. **Study 1:** Examining the influence of students' science capital on their interest in chemistry, STEM career aspirations, and learning outcomes.
2. **Study 2:** Designing and implementing a laboratory visit intervention using modern analytical instrumentation to support student engagement in chemistry.
3. **Study 3:** Evaluating the impact of the developed university laboratory visit, considering science capital as a moderating variable.

Findings will contribute to more inclusive and effective educational strategies that leverage non-formal learning environments to engage students in science.

### Main results so far

The first study demonstrates that students' science capital is influenced by their science-related self-efficacy and identity, as well as their attitudes and dispositions toward pursuing science as a career. It is further shaped by the support they receive from family members and teachers during their schooling and by their participation in visits to science-related environments. Moreover, gender and students' academic performance in chemistry, physics,

mathematics, and Finnish literature were introduced as predictive variables to examine the extent to which these factors are associated with students' science capital.



**Figure 1.** A second-order factor analysis was conducted to examine whether Science Capital represents a higher-order construct underlying five first-order factor.

Science capital in this study is most strongly associated with personal science identity and future science aspirations, which almost entirely reflect the core of what science capital represents. Among the predictors, students' grades in science subjects — particularly mathematics — are key drivers of science capital, whereas grades in Finnish literature show no significant effect. Additionally, a gender gap is evident, with female students reporting lower science capital than male peers even after accounting for academic performance, a finding that warrants further investigation. The model fits adequately and all measurement parameters are well-estimated.

### **The significance of my research for the research group and the whole research field**

This work enhances chemistry education by providing empirical evidence on university lab visits' effectiveness and integrating modern analytical instrumentation into secondary education. The findings will inform how science capital influences student engagement with science education and how non-formal learning experiences can reduce disparities in science education. Validated instruments for assessing science capital will be provided for future research. This research has the potential to shape chemistry education policies, making lab visits more effective in fostering students' interest in STEM careers. Results will be disseminated through peer reviewed publications, conferences, and collaboration with educational institutions to ensure practical applications in curriculum development.

### **Papers to be included in the PhD thesis**

1. Esmacilzadeh, M.; Kynnäräinen, R.; Vesterinen, V.M; Karonen, M. *Chem. Soc.* 2026. To be submitted.

# LUONNONYHDISTEKEMIAN TUTKIMUSRYHMÄ

## BIOANALYTIKKAA LUONNONYHDISTEILLÄ: ASIANTUNTIJUUTTA, AMMATTITAITOA JA TYÖELÄMÄVALMIUKSIA

Prof. Juha-Pekka Salminen

*Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä,  
Lääkekehityksen kemian linja, Kemian laitos, 20014 Turun yliopisto  
s-posti: [j-p.salminen@utu.fi](mailto:j-p.salminen@utu.fi)*

Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä toimii kolmella toisiaan saumattomasti tukevalla rintamalla: (1) *tutkimukseen perustuva opetus*, (2) *kilpailun rahoituksen tukema huippututkimus*, ja (3) *aktiivinen yhteiskunnallinen vuorovaikutus*. Näitä tehtäviä ei ole syytä laittaa arvojärjestykseen, mutta tietenkin tutkimus on yliopistossa kaiken keskiössä. Ilman ajankohtaista huippututkimusta ei voi olla tutkimukseen perustuvaa, nykyaikaisia työelämävaatimuksia tukevaa opetusta. Yhteiskunta tarvitsee myös enenevässä määrin tuekseen tutkittua tietoa, jota opiskelijoiden tuleekin oppia opintojensa aikana viestimään, korkeatasoisen tutkimuksen teon ohella. Yllä mainittu kolmirintama on hyvin kiinteä kokonaisuus, jossa kaikki osa-alueet tukevat saumattomasti toisiaan, antaen samalla opiskelijoille hyvän mahdollisuuden akateemisen asiantuntijuuden ja monialaisen osaamistaustan vankistamiseen.



**Kuva 1.** Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmän (NCRG, [Natural Chemistry Research Group](#)) tutkimuksen, opetuksen, yhteiskunnallisen vaikuttamisen ja miksei vapaa-ajankin käännteitä voi parhaiten seurata ryhmän [Instagram-tilin](#) kautta (yllä joitakin otteita). Ryhmässämme on tällä hetkellä 25 LuK- ja FM-opiskelijaa, 11 väitöskirjatutkijaa ja kaksi väitellyttä tutkijaa/opettajaa.

### OPISKELIJAT TUTKIMUKSEN MOOTTOREINA

Ilman opiskelijoita mistä tahansa tutkimusryhmästä tulee rampa anka. Olemme olleet onnekkaita saadessamme ryhmäämme vuosittain vajaat kymmenen uutta kandia, joista suurin osa jatkaa myös maisterivaiheeseen ja osa aina väitöskirjatutkijaksi asti. Kandivaihe on tällä polulla *elintärkeä askel analytiikan perustaitojen oppimisessa*, kun siirrytään kohti haastavien menetelmien hallintaa ja täysin uusien menetelmien kehittämistä. Kandidit eivät vielä varsinaisesti vie tutkimustamme eteenpäin, mutta opimme silti heidän kandidoidensa ja -tutkielmiensa kautta joka vuosi jotain uutta merkittävää luonnonyhdisteiden analytiikasta ja samalla väitöskirjatutkijat saavat arvokasta kokemusta opiskelijoiden ohjaamisesta.

Maisterivaiheessa kandi muuttuu todelliseksi tutkimusmoottoriksi, joka etenkin viidentenä opiskeluvuotenaan huomaa pörräävänsä Aurumilla lähes kokopäiväisesti. Kahden vuoden aikana vietetyt kuusi kuukautta laboratoriossa yhdistettynä istumalihasten kestävyuden testaukseen Siliciumissa, *tekevät lahjakkaista maistereistamme erittäin merkittävän osan tutkimusryhmää.*

Vajaan parinkymmenen maisteriopiskelijan voimin *tutkimuskoneemme käy todellakin kaikilla sylintereillä!* Tässä kirjasessa esitely tutkimuksemme on käytännössä maistereiden ja väitöskirjatutkijoiden työn tulosta, varttuneemman väen keskittyessä ideointiin, ohjaukseen ja tutkimusedellytysten ylläpitoon ja kehittämiseen, sekä koko lystin rahoittamiseen.



**Kuva 2.** Kemian kevät '26 –tapahtumassa esiintyy 8 kandi- ja 6 maisteriopiskelijaamme.

### ANALYTIIKAN KEHITTÄMINEN JA KÄYTTÄMINEN KAIKEN KESKIÖSSÄ

Ehkä kaikkein parhaat eväät opiskelijan työelämävalmiuksien kirjoon saa meillä analytiikan kautta, vaikka muidenkin keskeisten kokonaisuuksien (kts. alla) ymmärtäminen on isossa kuvassa tärkeää. *Analytiikkaa tarvitaan käytännössä lähes kaikissa kemian alan töissä ja analytiikan asiantuntijoita työelämä meiltä jatkuvasti haluaa*, joten siihen huutoon on hyvä vastata riittävän jämerällä äänellä.

Menetelmäkokonaisuuksista erilaiset kromatografiset ja massaspektrometriset menetelmät ovat meillä tietenkin keskiössä. Globaalisti ajatellen ainutlaatuisinta menetelmänkehitystä teemme ns. yhdisteryhmäspesifisten UHPLC-MS/MS -menetelmien parissa. *Tämä analytiikankehittämistapa on meidän keksintömme, eikä sitä tehdä toistaiseksi missään muussa tutkimusryhmässä.* Sen vuoksi pyrimmekin kehittämään yhdisteryhmäspesifisiä menetelmiä kaikille mahdollisille biomolekyylielle, ennen kuin muissa ryhmissä havahdutaan tilanteeseen.

Toistaiseksi valmista menetelmäkirjastoa löytyy mm. punaviinin tanniineille ja tanniiväriainehybrideille, sekä kasveista löytyville >10 yleisimmälle polyfenoliryhmälle ja >30 sydänaktiiviselle steroidiryhmälle. Käynnissä oleva menetelmänkehitystyö tulee täydentämään menetelmäkirjoa vielä <20 yhdisteryhmällä. On normaalia, että *uudet menetelmämme ovat aiempia menetelmiä nopeampia, herkempiä ja/tai selektiivisempiä* ja sen vuoksi ne tulevat valmistuttuaan aina välittömään viikoittaiseen käyttöön. Samalla ne paitsi helpottavat opiskelijoiden ja tutkijoiden arkea, mutta myös avaavat mahdollisuuksia täysin uudenlaisten havaintojen tekemiseen!

Tähän tutkimusalaan liittyy kaikkien tässä kirjassa mukana olevien opiskelijoidemme ja väitöskirjatutkijoidemme työt.

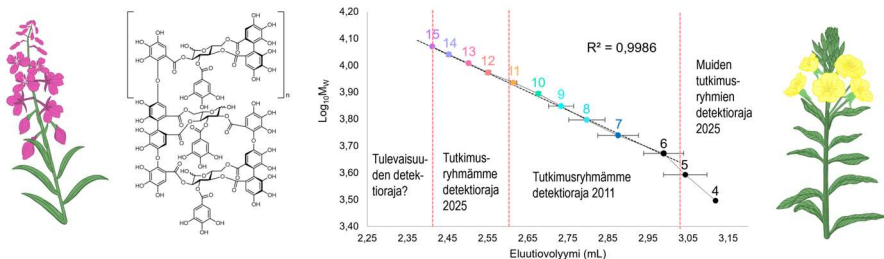
### TIETEELLE TAI KASVILAJILLE UUSIEN YHDISTEIDEN METSÄSTÄMINEN

Yksi kasvilaji tuottaa jopa 10 000 erilaista yhdistettä ja maailmassa on arviolta 4 000 000 kasvilajia. On jokseenkin selvää, että *kasvikunnasta voidaan edelleen löytää tieteelle tuntemattomia yhdisteitä*, joilla voi olla myös ennen näkemättömiä bioaktiivisuustasoja. Isoa osaa kasvikunnasta ei vielä edes tunneta ja tunnetunkin osan kemia on monesti mysteeri, etenkin oman erityisosaamisemme eli tanniinikemian osalta. Työtä on siis vielä tehtävänä ja *onkin aika hieno tunne päästä löytämään ensimmäisenä kemistinä kasveista täysin uusia tanniineja tai jostain lajista sille täysin uutta, aiemmin löytymätöntä tanniinikemiaa.* Toki osaamisemme riittää nykyään myös monien muiden yhdisteryhmien löytämiseen kasvilajeista ensi kertaa. Tätä oman elämänsä darwinina toimimista tapahtuu meillä, jos ei aivan viikoittain, mutta vähintäänkin kerran

kuussa. Jännästi menneenä talvena löysimme mm. yhdestä lajista sille uutta kemialla jopa lumen alta! Jos seuraat someamme, tiedät ehkä mistä lajista on kysymys :o)

Uusien yhdisteiden löytämistä helpottaa paitsi vuosien kokemus, mutta etenkin juuri tiettyjen yhdisteryhmien detektointiin herkistetyt, nopeat UHPLC-MS/MS -menetelmät. Näin saamme välittömän tiedon lajin sisältämisestä, tiettyyn yhdisteryhmään kuuluvista yhdisteistä, jolloin yksittäisten yhdisteiden tutkiminen esimerkiksi korkean resoluution massaspektrometrian avulla nopeutuu merkittävästi. Toisinaan on myös niin, että uusien yhdisteiden löytymisen motivoi menetelmien kehittämistä entistäkin paremmiksi. **Näin saadaan opiskelijoille koko ajan uutta ja mielekästä puuhastelua huippuanalytiikan parissa**, kuten vaikkapa viimeaikainen kehitys kokoekskluusiokromatografian parissa on meille opettanut (kuva 3).

Tähän tutkimusalaan liittyy mm. Emmin (s. 127), Hillan (s. 123), Justuksen (s. 107), Alisan (s. 119), Jaakon (s. 115), Villen (s. 113), ja Sofian (s. 125) työt.



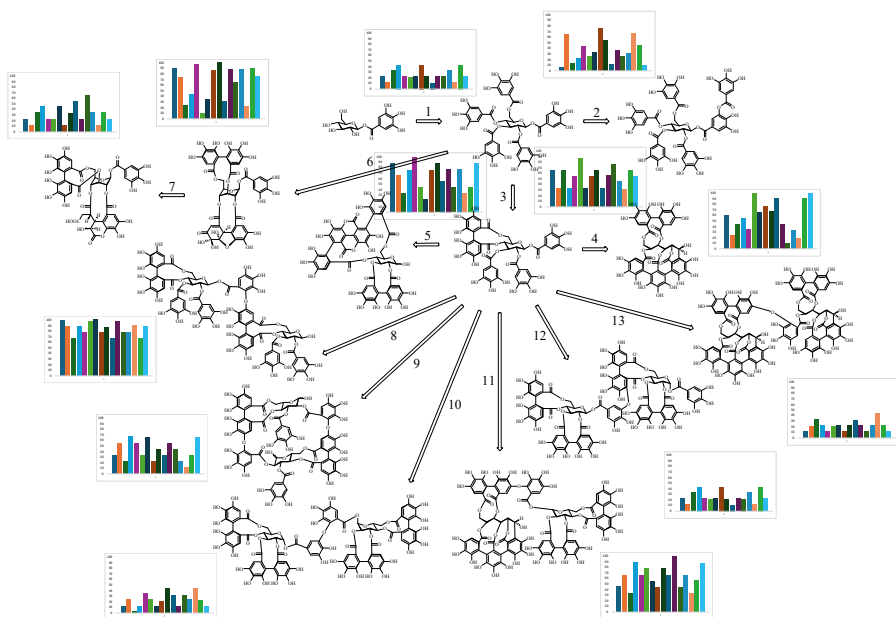
**Kuva 3.** Olemme löytäneet maitohorsmasta ja iltahelokista maailman suurimmat ellagitanniinit ja kehittäneet niille uutta kokoekskluusiokromatografista analytiikkaa (kuva: Emmi Tuomi).

### UUSIEN MENETELMIEN MERKITYS BIOAKTIIVISUUDEN MÄÄRITYKSESSÄ

Silloin kun löydämme tieteelle tai vaikka vain jollekin kasvilajille kokonaan uusia yhdisteitä, niin on tietenkin erittäin tärkeää selvittää, millaisia bioaktiivisuuksien tai kemiallisten ominaisuuksien tasoja kyseisillä yhdisteillä on. Tämän vuoksi meillä pitää olla tietynlainen laaja aktiivisuuksien ja ominaisuuksien kirjo mitattavissa niin kasvituotteille, fraktioille kuin myös kasveista puhdistetuille yhdisteille. **Tällä hetkellä tämä toiminta on meillä paremmalla tolalla kuin koskaan, viimeaikaisten ja pitkäaikaistenkin menetelmäkehitysten ansiosta.** Pystymme mittaamaan omassa laboratoriossamme >10 erilaista bioaktiivisuutta tai kemiallista ominaisuutta puhdasaineille, tuotteille ja fraktioille samaan aikaan, kun olemme olleet kehittämässä turkulaisten yhteistyökumppaniemme labroihin <20 haitallisen mikrobin kasvun inhiboivia tarkasti tutkivat alustat kaikilla kolmella em. tasolla. **Tämä on erittäin tärkeä resurssi myös opiskelijoille, koska näin saamme suhteutettua kaikkien tutkittavien kasvien ja kasviyhdisteiden aktiivisuudet ja ominaisuudet muilla lajeilla ja yhdisteillä aiemmin havaittuihin arvoihin.** Näin kaikki uudet havainnot lokahtavat kohdalleen ja löytävät paikkansa niin tutkimusryhmämme tutkimushistoriassa kuin myös vaikkapa kasvien kemiallisessa evoluutiopuussa (kts. alla). Tällainen referenssimahdollisuus on tosi tärkeää ja motivoivaa!

Tässä tutkimuskokonaisuudessa tutkimusryhmämme erityisosaaminen liittyy myös erilaisten tanniinien puhdistukseen, koska se ei todellakaan ole maailman mittakaavassa mikään triviaali taito. **Monet puhdistamistamme yhdisteistä ovat sellaisia, joita muut eivät ole edes pystyneet detektoimaan kasvikkunnasta.** Tästä seuraa tietty kilpailuetu, etenkin tanniinien rakenneaktiivisuus- tai rakenne-vuorovaikutustutkimuksissa, joissa saamme useasti mahdollisuuden toimia alan pioneereina. Samalla teemme myös uusia yhdisteitä semisynteetin kautta, etenkin punaviinikemian, mutta myös tiettyjen ellagitanniinien reaktiivisuuden innostamina. Toisinaan

tällaiset ”luonnotomat” tanniinit sytyttävät kipinän taas uudenlaisten bioaktiivisuusmenetelmien kehittämiseen. Tähän tutkimusalaan liittyy mm. Martan (s. 111), Hillan (s. 123), ja Mohammadin (s. 106) työt.



**Kuva 4.** Hydrolysoituvien tanniinien biosynteesipolulta löytyy 13 haaraa, joiden kautta tuotetaan erityyppisiä yhdisteitä ja niitä vastaavia ominaisuus- ja bioaktiivisuussormenjälkiä (kuva: Hilla Nieminen).

## KASVIEN KEMIALLINEN MONIMUOTOISUUS JA KASVIKEMIAN EVOLUUTIO

Kasvien kemiallista monimuotoisuutta on todella mielenkiintoista päästä heijastelemaan kasvien evoluutiohistoriaa vasten, jotta päästään kiinni myös kasvikunnan kemiallisen evoluution historiaan. Tällöin puhutaan kasvien fylogeniapuun hyödyntämisestä, josta olemme päässeet nauttimaan isosti mm. Suvi Vanhakylän väitöskirjatyön ansiosta (kuva 5). Kun tunnemme >3700 kasvilajien kemian ja jokaisen lajin paikan kasvien fylogeniapuussa, niin mahdollisten johtopäätösten ja tieteellisten julkaisujen tekemiseen on rajattomat mahdollisuudet ja rajoja aiheuttaakin ainoastaan opiskelijan tai tutkijan oma kekseliäisyys.

Lajien kemian ”tunteminen” on toki hieman rohkeasti luvattu, koska yhdenkään kasvilajin kemiallista monimuotoisuutta ei varmuudella tunneta läpikotaisin. **Jokaisesta kasvilajista on mahdollista löytää uutta kemiallista monimuotoisuutta vielä kymmenien tai satojen vuosien ajan, kun analyysimenetelmät ja niiden kehittäjät ja käyttäjät kehittyvät.** Kemiallisen monimuotoisuuden paras mahdollinen ajallinen ymmärrys onkin tällä hetkellä kiinni vain omasta osaamisestamme ja laitekantamme toiminnasta ja ajanmukaisuudesta. Näissä kaikissa on vielä päivittäistä kehittämistä, etenkin laitekannan päivittäisen toiminnan moitteettomuudessa :o)

Laaja kasvikemian tuntemus on hyödyllistä myös oman mielenkiinnon ja fokuksen tarkentamisessa, jos siihen esiintyy tarvetta. Uudet tutkimustulokset avaavat aina ovia yhä uusille tutkimuslinjoille ja kasvikunnassa onkin noin 10 kasviheimoa, joiden kasvisukuihin ja

-lajeihin olisi syytä paneutua entistä tarkemmin. Niissä esiintyy erityisen kiinnostavaa kemiaa, mutta myös erinomaisia bioaktiivisuuden tasoja eli niihin fokuoimalla uudet, entistä paremmat tulokset voisivat olla jopa todennäköisiä. Tästä lisää myöhemmin :o).

Tähän tutkimusalaan liittyy mm. Hillan (s. 123), Alisan (s. 119), Jaakon (s. 115), Villen (s. 113), ja Sofian (s. 125) ja Emmin (s. 127) työt.

**Kuva 5.** Tutkimme erilaisten yhdisteryhmien kemiallista evoluutiota kasvikuunnassa. Kuvassa esitetään polyfenolien pitoisuusjakauma kasviheimojen välillä (kuva: Suvi Vanhakylä).



## UUDET PROJEKTIT MÄÄRITTÄVÄT TUTKIMUKSEN SUUNTAAN

Kemiallinen, laboratorio- ja laitevaltainen tutkimus ei ole edullista puuhaa. Ihmisten apurahat, laitehankinnat ja päivittäiset kemikaali- ja tarvikkekulut pitää tyypillisesti kattaa kilpaillun, ulkopuolisen rahoituksen avulla. Samalla on tavallaan selvää, että **myönnetty rahoitus myös velvoittaa viemään tutkimusta tutkimussuunnitelmassa kuvailtuun suuntaan**. Laboratorioissa ei siis valitettavasti voi tutkia aivan mitä haluaa, ellei sitten ole hakenut rahoitusta juuri siihen tarkoitukseen. **Toisin sanoen, rahoitusta kannattaa hakea vain kiinnostavaan tutkimukseen :o)**

Olemme viime aikoina menestyneet erityisen hyvin ulkoisen rahoituksen lottoarvonnoissa, suurimpana onnistumisena Suomen Akatemian myöntämä **huippuyksikköstatus ACE-Forest** projektille vuosille 2026-2033. Lähes samaan syyssyn Maarit onnistui saamaan hyvän rahoituksen uudelle **MetaFor**-projektille, jota rahoittaa samoin Suomen Akatemia (2026-2029). Vanhoista projekteista vielä on käynnissä Novo Nordiskin rahoittama **ePRINT** (2025-2027) ja Varsinais-Suomen kulttuurirahaston kärkihanke **Luonnollista kemiaa** (2023-2026).

Mainittujen projektien lisäksi rahoitamme toimintaamme maksullisella palvelutoiminnalla, jonka kautta palvelemme pääosin kansainvälisiä yrityksiä ja tutkimusryhmiä oman analyttisen erityisosaamisemme kautta. **Aloitimme lisäksi syksyllä 2025 omanlaisensa pilottihankkeen**, kun rekrytoimme samanaikaisesti kuusi uutta väitöskirjatutkijaa suoraan omasta maisteriputkestamme. Rahoitusmielessä lähdimme tosi isolla riskillä liikkeelle, mutta aika usein riskejä pitää ottaa, jos aikoo elämässä jotain saavuttaa :o)

## KERROTHAN KEMIESTA MUILLEKIN – VAIKKA VIIKOITTAIN

Tutkimusryhmien kolmas perustoiminto opetuksen ja tutkimuksen rinnalla jää usein vieraaksi niin opiskelijoille kuin suurimmalle osaa tutkimusryhmiäkin. Aika ja energia eivät ehkä enää tahdo riittää omien tutkimustulosten ymmärrettäväksi tekemiseen, vaikka se olisi nimenomaan kemian alalla todella tärkeää.

Aloitimme kesäkuussa 2021 **tiedetiedotushankkeen nimeltä Luonnollista kemiaa** ja saimme sille 2023 Varsinais-Suomen kulttuurirahaston **kärkihankerahoituksen**. Hanke pyrkii maksimoimaan erilaisten kohderyhmien (lapset, nuoret, aikuiset) tietoisuuden ja kiinnostumisen

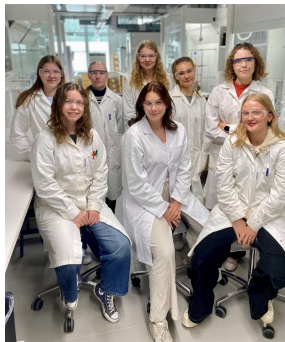
kasvien kemiasta, bioanalytiikasta ja yleisesti luonnontieteistä. Sen vuoksi *hanke tuottaa runsaasti erilaista sisältöä niin nuoremmille kuin vartuneemmillekin tieteen ystäville* (Kuva 6). Hankkeen tuottama materiaali on kaikkien saatavilla etenkin [YouTuben](#), mutta myös Instagramin ([@ncrg\\_utu](#)) ja [#luonnollistakemiaa](#)), TikTokin ([@ncrg\\_utu](#)) tai [SoundCloudin](#) kautta.



Kuva 6. [Luonnollista kemiaa](#) tiede- ja tiedetiedotushanke on julkaissut >200 [tiedevideota](#) tai [podcast-jaksoa](#). Videot on jaettu hanketta esitteleviin (1), kasvikemiaan keskittyviin (2), kasvitieteellisen puutarhan lajeista kertoviin (3,6), suomalaisista lajeista kertoviin (4,7) ja laboratoriotyövaiheista kertoviin videoihin (8). Lisäksi podcast-jaksoissa (5) on käyty läpi laajasti erilaisia kiinnostavia kasvikemiateemoja. Väribrändäys kertoo katsojalle kunkin jaksoson tematiikan.

## LIITY TUTKIMUSRYHMÄÄMME – MIELELLÄN KANDIVAIHEESSA

Tavoitteemme on valmistaa opiskelijamme analyttiseen, omaehtoiseen akateemiseen ajatteluun ja sitä kautta edelleen analytiikan asiantuntijoiksi. Lähes kaikki opetus- ja tutkimustoimintamme käsittelee analytiikkaa, sen eri tasoilla. *Analyttinen ajattelutapa ja analyttinen tapa toimia laboratoriossa* ovat oma maailmansa, joka luonnonyhdistekemian opiskelijan on hyvä omaksua opintojen kuluessa. Parhaiten nämä tavoitteet täyttyvät, kun opiskelijat käyvät ensin läpi kandivaiheemme analytiikkamankelin. Ilman kandivaiheemme taustaa maisterivaihe on monella tapaa haastavampaa ja analytiikan syväoppiminen ja hyödyntäminen hankaloituvat.



Kuva 7. Syksyllä 2025 ryhmässämme aloitti kahdeksan uutta kandia.

Valmistumisen jälkeen luonnonyhdistekemisteille on olemassa tiettyjä analytiikan herkkutehtäviä. Tällaisia tehtäviä ovat esimerkiksi rikoskemisti, tullikemisti, tutkimus- ja kehitystehtävät lääketieteellisyydessä, tai laitevalmistajien asiantuntijatehtävät, joissa ratkotaan asiakkaan analytiikan ongelmat! *Muita tyypillisiä tehtäviä ovat laadunvarmistuskemisti, LC-MS/MS asiantuntija tai yleisemmin ottaen analytiikan asiantuntija.* Viime aikoina opiskelijoita ovat työllistäneet mm. Keskusrikospoliisi, Tulli, Bayer, Orion, Revvity, Radiometer, Neste, Kemira, Fortum ja Algol.

Koska opiskelijamme voivat altistua myös monialaiseen tutkimusympäristöömme, on *luonnon ja ympäristön tutkimukseen keskittyneet tutkimuslaitokset*, kuten esimerkiksi Luonnonvarakeskus, yksi hyvin mielenkiintoinen ja merkittävä luonnonyhdistekemistien työllistäjätaho. Luonnollisesti *osa lahjakkaimmista opiskelijoistamme jatkaa aina väitöskirjaprojektiin asti.*



## 2D-NESTEKROMATOGRAFIA ALKALOIDIEN PUHDISTUSMENETELMÄNÄ

Jenny Aarnio

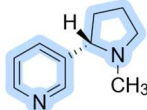
Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



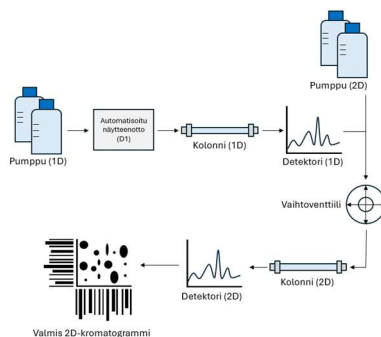
jiaarn@utu.fi

Alkaloidit ovat kasvien erittämiä yhdisteitä, joilla on runsaasti bioaktiivisia, jopa toksisia ominaisuuksia. Ne voidaan luokitella kolmeen eri pääluokkaan niiden rakenteen perusteella: todelliset alkaloidit, protoalkaloidit ja pseudoalkaloidit. Alkaloideilla on niille ominainen tyyppiatomi ja todellisten alkaloidien ryhmässä se on osana heterosyklistä rengasta (kuva 1). Kasvit tuottavat alkaloideja omaan puolustukseensa, etenkin indusoituna haitallisia ympäristötekijöitä vastaan. Niiden toksisuus ja kyky vaikuttaa keskushermostoon antavat niille lääketieteellisiä sovelluksia esimerkiksi lääkkeinä syöpää tai neurotoiminnan häiriöitä vastaan. [1,2]

Kaksiulotteinen nestekromatografia on puhdistusmenetelmänä perinteistä nestekromatografiaa tehokkaampaa ja selektiivisempää. Kasvit tuottavat satojen monimutkaisten alkaloidien seoksia, joten tekniikka soveltuu erinomaisesti niiden puhdistamiseen. 2D-nestekromatografia muodostuu kahdesta erillisestä osasta, joita yhdistää vaihtoventtiili (kuva 2). Kyseisen tekniikan avulla voidaan tarkentaa epäselviä piikkejä kromatogrammeista, mikä ei olisi mahdollista yksiulotteisella nestekromatografialla. [3] 2D-tekniikalla on jo nykyäänkin paljon käyttökohteita ja tulevaisuudessa se tulee olemaan osa yhä tarkempaa ja selektiivisempää alkaloidianalytiikkaa.



**Kuva 1.** Nikotiinilla on kaksi todelliselle alkaloidille ominaista heterosyklistä rengasta.



**Kuva 2.** 2D-nestekromatografian rakenne.

### Viitteet

- [1] Aniszewski, T. *Alkaloids - Secrets of life*, **2007**, s. 6-12, 189-190
- [2] Kumar, P.; Kumar, D.; Pal, S.; Singh, S. *Physiol. Mol. Plant Pathol.*, **2025**, *138*, 102639.
- [3] Stoll, D. R.; Li, X.; Wang, X; Carr, P. W.; Porter, S. E. G.; Rutan, S. C. *J. Chromatogr. A.*, **2007**, *1168*, 3–43.

## ENDOFYTTISTEN SIENTEN KÄYTTÖ PAKLITAKSELIN TUOTANNOSSA

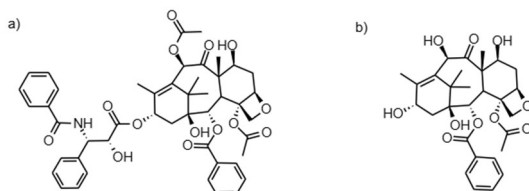
Emma Hyytiäinen

Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



emmhyy@utu.fi

Paklitakseli (kuva 1), on rakenteeltaan tetrasyklinen diterpeeni. Paklitakselia käytetään kemoterapialääkkeenä monien syöpätyyppien, kuten rinta-, keuhko-, ja haimasyöpien hoidossa [1]. Paklitakselia on perinteisesti eristetty *Taxus*-sukuisten marjakuusten kaarnasta, ja sen saanto on parhaimmillaan vain noin 0,01–0,05 % puun painosta [2]. Menetelmän tilalle on kehitetty synteettisiä vaihtoehtoja, ja tällä hetkellä paklitakselia tuotetaan paljon semisynteettisesti marjakuusten neulasista eristetyistä prekursoreista, kuten 10-deasetylibakkatiinista (kuva 1) [3]. Paklitakselin kysyntä on kasvussa sen monipuolisten käyttömahdollisuuksien takia [1], joten tuottoisampien ja kestävämpien menetelmien löytäminen on tärkeää.



**Kuva 1.** Paklitakselin (a) ja 10-deasetylibakkatiinin (b) rakenteet.

Vuonna 1993 Stierle tutkimusryhmineen raportoivat löytäneensä ensimmäisenä paklitakselin tuotantoon kykenevän endofyyttisten sienten lajin, *Taxomyces andreaeanae* [4]. Tämän jälkeen ainakin 200 endofyyttisen sienilajin on raportoitu pystyvän tuottamaan paklitakselia biosynteettisesti [5]. Endofyyttiset sienet ovat siten lupaava lähtökohta vaihtoehtoisille menetelmille paklitakselin tuotannossa. Paklitakselin biosynteesireitti endofyyttisissä sienissä on kuitenkin edelleen osittain tuntematon [6] ja saannot ovat pieniä [4]. Kun biosynteesireitti tunnetaan paremmin, saantoja voitaisiin parantaa esimerkiksi aineenvaihdunnan muokkauksen kautta. Saantojen parannuttua voitaisiin siirtyä teolliseen tuotantoon [6].

### Viitteet

- [1] Yu, H.; Lan, F.; Zhuang, Y.; Li, Q.; Zhang, L.; Tian, H.; Bu, X.; Chen, R.; Gao, Y.; Wang, Z.; et al. *Chinese Journal of Natural Medicines*, **2025**, 23 (7), 769–789.
- [2] Wheeler, N. C.; Jech, K.; Masters, S.; Brobst, S. W.; Alvarado, A. B.; Hoover, A. J.; Snader, K. M. *J. Nat. Prod.*, **1992**, 55 (4), 432–440.
- [3] Mandai, T.; Kuroda, A.; Okumoto, H.; Nakanishi, K.; Mikuni, K.; Hara, K.; Hara, K. *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41 (2), 243–246.
- [4] Stierle, A.; Strobel, G.; Stierle, D. *Science*, **1993**, 260 (5105), 214–216.
- [5] Jennewein, S.; Croteau, R. *Appl Microbiol Biotechnol*, **2001**, 57 (1), 13–19.
- [6] Yang, Y.; Zhao, H.; Barrero, R. A.; Zhang, B.; Sun, G.; Wilson, I. W.; Xie, F.; Walker, K. D.; Parks, J. W.; Bruce, R.; et al. *BMC Genomics*, **2014**, 15 (1), 69.

## IONILIKKUVUUSMASSASPEKTROMETRIA SAPONIINIEN ANALYTIKASSA

Johanna Kaiti

Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

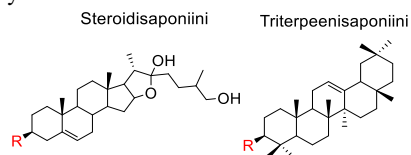


jkait@utu.fi

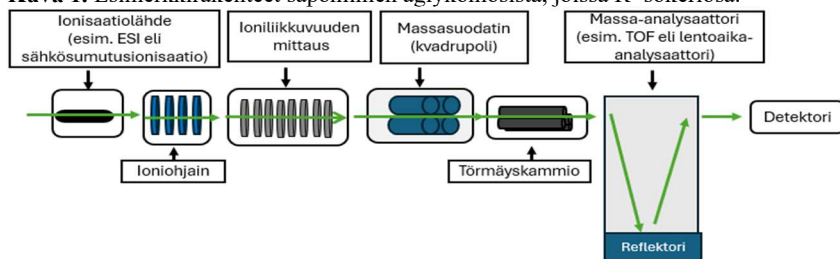
Saponiinit ovat kasvien ja joidenkin merieliöiden tuottamina erikoistuneita metaboliitteja [1]. Niiden rakenne muodostuu hydrofobisesta aglykonista eli sapogeniinisasta sekä hydrofiilisestä sokeriosasta (kuva 1). Saponiinit ovat rakenteellisesti monimuotoinen yhdisteryhmä. Niillä esiintyy erityisesti isomeriaa, jonka takia niiden karakterisointi on vaikeaa pelkästään tavanomaisilla massaspektrometrian menetelmillä [2]. Tämän ongelman ratkaisuksi on ehdotettu ioniliikkuvuusmassaspektrometrian käyttämistä.

Ioniliikkuvuusmassaspektrometria (kuva 2) perustuu ionien liikkuvuuden mittaamiseen inertissä puskurikaasussa, kuten tyypessä tai heliumissa, sähkökentän vaikutuksesta [3]. Ionit kulkevat liikkuvuusalueella puskurikaasussa, jossa ne erotellaan niiden koon, varauksen ja muodon perusteella. Tulokseksi liikkuvuusmittauksista saadaan törmäyspoikkipinta-aloja, joiden perusteella saponiinit voidaan erottaa toisistaan tai tunnistaa vertailemalla näitä arvoja molekyyldynamiikalla mallinnettuihin arvoihin [3].

Ioniliikkuvuusmassaspektrometria on helpokäyttöinen ja nopea menetelmä. Se soveltuu saponiiniin stereo- ja rakenneisomerien erotteluun sekä rakenteiden karakterisointiin yhdessä erilaisten LC-MS/MS-menetelmien kanssa [2].



**Kuva 1.** Esimerkkirakenteet saponiiniinien aglykoniosista, joissa R=sokeriosa.



**Kuva 2.** Esimerkkikuva ioniliikkuvuusmassaspektrometrasta.

### Viitteet

- [1] Güçlü-Üstündağ, Ö.; Mazza, G. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **2007**, 47 (3), 231–258.
- [2] Decroo, C.; Colson, E.; Lemaur, V.; Caulier, G.; De Winter, J.; Cabrera-Barjas, G.; Cornil, J.; Flammang, P.; Gerbaux, P. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2019**, 33 (S2), 22–33.
- [3] Dodds, J. N.; Baker, E. S. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2019**, 30 (11), 2185–2195.

## SILKKIYRTTIEN STEROIDIGLYKOSIDIT JA NIIDEN LÄÄKETIETEELLINEN POTENTIAALI

Roosa Koskinen

Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

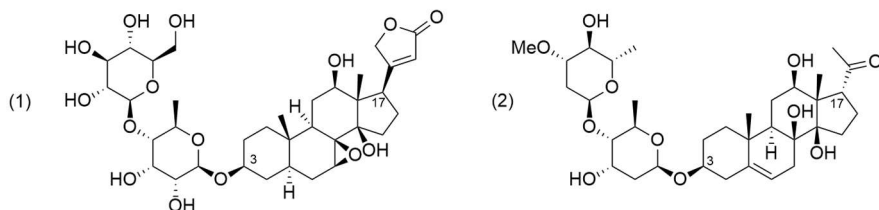


rkosk@utu.fi

Silkkiyrttien suvun (*Asclepias*) lajit tuottavat useita erikoistuneita metaboliitteja puolustusyhdisteinä kasvinsyöjiä ja muita ympäristökijöitä vastaan [3]. Näistä steroidiglykosidit muodostavat merkittävän bioaktiivisten yhdisteiden ryhmän [2,3].

Silkkiyrttien steroidiglykosidit ovat rakenteeltaan ensisijaisesti kardenolideja ja pregnaaniglykosideja (kuva 1). Kardenolidit koostuvat steroidirungosta, laktonirenkaasta C-17-asemassa sekä yhdestä tai useammasta sokeriosasta C-3-asemassa [1]. Pregnaaniglykosidit poikkeavat kardenolideista ainoastaan C-17-asemassa sijaitsevan sivuketjun osalta, joka korvaa laktonirenkaan [2]. Näiden yhdisteiden rakenteellinen monimuotoisuus, kuten hydroksyyliyhdisteiden määrä, sokeriosien rakenne ja lukumäärä sekä erilaiset sivuketjut vaikuttavat merkittävästi niiden kemiallisiin ominaisuuksiin ja bioaktiivisuuksiin [1].

Silkkiyrteillä on raportoitu useita bioaktiivisuuksia, kuten kardioaktiivisuutta, sytotoksisuutta sekä antimikrobi-, antiviraali- ja antifungaaliaktiivisuutta [3]. Erityisesti niiden sytotoksisuus on herättänyt kiinnostusta syöpälääketutkimuksissa [1,3]. Steroidiglykosidien lääketieteellistä käyttöä rajoittaa kuitenkin niiden korkea toksisuus, kapea terapeuttinen ikkuna sekä rajallinen tieto farmakokinetiikasta ja pitkäaikaisvaikutuksista [2]. Tulevaisuuden tutkimuksissa keskeistä on yhdisteiden biosynteesireittien selvittäminen sekä rakenne-aktiivisuussuhteiden tarkempi tutkimus, mikä voisi mahdollistaa yhdisteiden hallitun ja skaalautuvan bioteknologisen tuotannon esimerkiksi soluviljelmissä tai mikrobin avulla [1,2].



**Kuva 1.** Esimerkki kardenolidiglykosidin (1) ja pregnaaniglykosidin (2) perusrakenteesta.

### Viitteet

- [1] El-Seedi, H. R.; Khalifa, S. A. M.; Taher, E. A.; Farag, M. A.; Saeed, A.; Gamal, M.; Hegazy, M.-E. F.; Youssef, D.; Musharraf, S. G.; Alajlani, M. M.; et al. *Pharmacol. Res.*, **2019**, *141*, 123–175.
- [2] Dewick, P. M. *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., **2002**.
- [3] Gammatantrawet, N.; Nguyẽn, C. T.; Susawaengsup, C.; Ramli, A. N. M.; Tongkoom, K.; Chatsungnoen, T.; Dangtungee, R.; Bhuyar, P. *Mol. Biotechnol.*, **2025**, *67* (3), 885–909.

## SESKVITERPENOIDILAKTONIEN JA NIIDEN JOHDANNAISTEN MRSA-AKTIIVISUUS

Netta Lehtonen

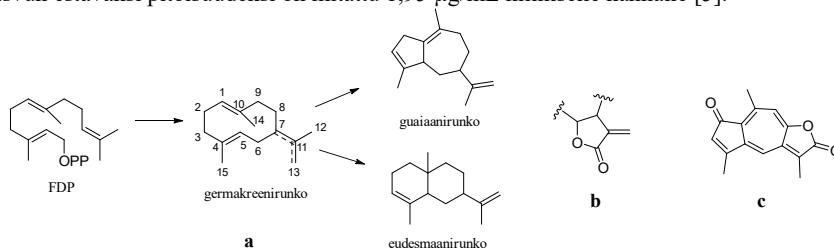
Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



neemle@utu.fi

Metisilliiniresistentti *Staphylococcus aureus* eli MRSA on yksi yleisimmistä sairaalainfektioiden aiheuttajista, jonka hoidosta tekee haasteelliseksi sen resistenssi koko  $\beta$ -laktaamiantibioottien luokalle [1]. Vaikka hoitovaihtoehtoina on käytetty tehottomampia lääkkeitä, kuten vankomysiiniä, on käyttöä rajoittaneet hidas bakteereja tappava vaikutus sekä lisääntyvät resistenssiraportit. Luonnonyhdisteet ovatkin osoittautuneet tehokkaiksi uusien lääkkeiden kehityksessä [2].

Seskviterpenoidilaktonit ovat erikoistuneiden metaboliittien suuri ja rakenteellisesti monimuotoinen ryhmä, ja niitä pystytään eristämään useista eri kasvisuvuista, mutta erityisesti *Asteraceae*-heimosta [3]. Niiden perusrakenne koostuu C15-seskviterpeenirungosta ja laktoniosasta. Germakreenirunko muodostuu farnesyylidifosfaatista (FDP) ja käy läpi sykloisointireaktion muodostaen guaiaani- tai eudesmaanirungon (kuva 1a) [4]. Seskviterpenoidilaktoneihin muodostunut laktonirengas, kuten  $\alpha$ -metyleeni- $\gamma$ -laktoni (kuva 1b), saa aikaan rakenteiden bioaktiivisuuden muun muassa antibakteerillisen ominaisuuden, reagoimalla Michaelin tapaisella additiolla biologisten nukleofiilien kanssa [3]. Seskviterpenoidilaktonit ovat osoittautuneet potentiaalisiksi MRSA:ta vastaan, esimerkiksi seskviterpenoidiketolaktonin (kuva 1c) pienimmän bakteerin kasvun estäväksi pitoisuudeksi on mitattu 1,95  $\mu\text{g/mL}$  kliiniselle kannalle [5].



**Kuva 1.** Germakreeni-, guaiaani- ja eudesmaanirungon muodostuminen farnesyylidifosfaatista (FDP) (a) yksinkertaistettuna [4],  $\alpha$ -metyleeni- $\gamma$ -laktoniosana (b) ja seskviterpenoidiketolaktoni (c).

### Viitteet

- [1] Otto, M. *Cell Microbiol*, **2012**, *14* (10), 1513–1521.
- [2] Dong, L.-M.; Huang, L.-L.; Dai, H.; Xu, Q.-L.; Ouyang, J.-K.; Jia, X.-C.; Gu, W.-X.; Tan, J.-W. *Mar. Drugs.*, **2018**, *16* (11).
- [3] Matos, M. S.; Anastácio, J. D.; Nunes dos Santos, C. *Pharmaceutics*, **2021**, *13* (7), 991.
- [4] Ramirez, A. M.; Saillard, N.; Yang, T.; Franssen, M. C. R.; Bouwmeester, H. J.; Jongsma, M. A. *PLOS ONE*, **2013**, *8* (5), e65030.
- [5] Kawazoe, K.; Tsubouchi, Y.; Abdullah, N.; Takaishi, Y.; Shibata, H.; Higuti, T.; Hori, H.; Ogawa, M. *J. Nat. Prod.*, **2003**, *66* (4), 538–539.

## KOSMETIIKASSA ESIINTYVIEN PFAS-YHDISTEIDEN KÄYTTÖTARKOITUKSET JA ANALYYSI

Lilja Palomäki

Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



liopal@utu.fi

Per- ja polyfluoratut alkyyliyhdisteet (PFAS) ovat synteettisiä orgaanisia yhdisteitä, joiden ominaisuudet perustuvat vahvoihin hiili–fluori-sidoksiin. PFAS-yhdisteet ovat amfiifiisiä: niissä on hydro- ja oleofobinen fluorattu hiiliketju sekä hydrofiilinen funktionaalinen pääryhmä. Tämän rakenteen ansiosta ne ovat kemiallisesti stabiileja sekä vettä ja rasvaa hylkiviä, minkä vuoksi niitä hyödynnetään laajasti kosmetiikassa [1]. Kosmetiikassa PFAS-yhdisteillä parannetaan tuotteiden levittyvyyttä, vedenkestävyyttä ja kestoja vaikutetaan niiden koostumukseen ja rakenteeseen. Käyttöön liittyy kuitenkin merkittävä altistumisriski, sillä aineet voivat imeytyä ihon läpi tai päätyä elimistöön erityisesti silmien ja suun alueella käytettävistä tuotteista. PFAS-altistuksen on havaittu liittyvän muun muassa hormoni- ja aineenvaihduntahäiriöihin [2].

PFAS-yhdisteiden kemiallinen rakenne perustuu perfluorialkyyliketjuun, jossa vetyatomit on korvattu fluoriatomeilla [3]. Kosmetiikan PFAS-yhdisteet voivat olla polymeerejä tai pienimolekyylisiä. Esimerkiksi polytetrafluorieteeni (PTFE) on täysin fluorattu polymeeri, jolla parannetaan tuotteiden levittyvyyttä ja tuntumaa. Perfluorodekaliini taas on pienimolekyylinen täysin fluorattu yhdiste, joka kykenee kuljettamaan kaasuja, erityisesti happea [4].

PFAS-yhdisteiden tunnistaminen kosmetiikasta on analyttisesti haastavaa tuotteiden monimutkaisen matriisin vuoksi. Keskeinen analyysimenetelmä on nestekromatografia–tandemmassaspektrometria (LC-MS/MS), jota käytetään yksittäisten yhdisteiden määrittämiseen [5]. Ennen analyysiä yhdisteet eristetään tyypillisesti liuotinuutolla, mutta analyysin tehostamiseksi on kehitetty myös vaihtoehtoisia tekniikoita, kuten kiinteäfaasimikrouuttoa (SPME) ja automatisoitua mikrokiinteäfaasiuuttoa ( $\mu$ SPE). Lisäksi PFAS-yhdisteiden esiintymistä voidaan arvioida kokonaisfluorianalyysillä, jossa fluoripitoisuutta käytetään indikaattorina mahdollisesta PFAS-sisällöstä [5].

### Viitteet

- [1] Harris, K. J.; Munoz, G.; Woo, V.; Sauv , S.; Rand, A. A. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, *56* (20), 14594–14604.
- [2] Jane L Espartero, L.; Yamada, M.; Ford, J.; Owens, G.; Prow, T.; Juhasz, A. *Environ. Res.*, **2022**, *212*, 113431.
- [3] Namazkar, S.; Ragnarsdottir, O.; Josefsson, A.; Branzell, F.; Abel, S.; Abou-Elwafa Abdallah, M.; Harrad, S.; Benskin, J. P. *Environ. Sci.-Process. Impacts*, **2024**, *26* (2), 259–268.
- [4] C line, C.; Catherine, B.; Romane, C.; Laurence, C. *Food Chem. Toxicol.*, **2024**, *187*, 114625.
- [5] Olomukoro, A. A.; L thy, L.; Flug, T.; Gionfriddo, E. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2026**, *418* (2), 619–632.

## MERITÄHTIEN TUOTTAMAT STEROIDISET GLYKOSIDIT

Emma Säkkinen

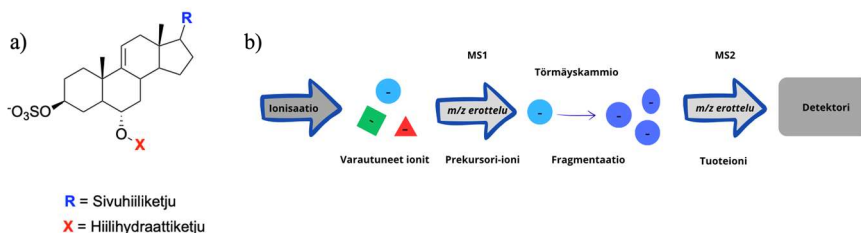
Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



emasak@utu.fi

Meritähtien tuottamilla erikoistuneilla metaboliiteilla on merkittäviä tehtäviä niin eliöiden biologisissa toiminnoissa kuin tulevaisuuden lääketieteellisuuden potentiaalisina ratkaisuelementteinä. Kaksi keskeistä steroidisiin glykosideihin kuuluvaa ryhmää, joita meritähdet tuottavat, ovat asterosaponiinit (kuva 1a) ja polyhydroksisteroidit ja niiden glykosidit [1]. Meritähtien tuottamat steroidiset glykosidit on yhdistetty niiden puolustus-, ruoansulatus- ja lisääntymistehtäviin. Lääkekehityksen kannalta kiinnostavimpina biologisina aktiivisuuksina voidaan pitää sytotoksisuutta, hemolytyysyyttä, tubuliinipolymerisaation aktiivisuutta ja anti-inflammatorisuutta [1].

Sähkösumutus-ionisaatiota (ESI) voidaan pitää yhtenä suosituimpina ionisaatiotekniikoista steroidisten glykosidien karakterisoinnissa. ESI-MS-tekniikkaan vaadittava näytteiden esipuhdistus suoritetaan usein kolonnikromatografialla, erillisellä kiinteäfaasiuutolla (SPE), neste-nesteeuutolla (LLE) tai niiden yhdistelmillä. Tandemmassaspektrometriset (MS/MS) menetelmät (kuva 1b) ovat osoittautuneet tehokkaiksi asterosaponiinien ja polyhydroksisteroidien ja niiden glykosidien karakterisoinnissa.



**Kuva 1.** a) Asterosaponiinin yleinen rakenne [2]. b) Tandemmassaspektrometriassa (MS/MS) valitut prekursori-ionit ohjataan ensimmäiselle massa-analysointivaiheelle, jossa ne erottuvat massa-varaus-suhteen perusteella. Törmäyskammiossa on inerttiä kaasua, johon valitut prekursori-ionit törmäilevät tuottaen yhä pienempiä fragmentteja, tuoteioneita. Tuoteionit erottuvat toisella massa-analysointivaiheella massa-varaus-suhteen perusteella.

### Viitteet

- [1] R. S. Popov, N. V. Ivanchina, P. S. Dmitrenok. *Marine Drugs*. **2022**, 20(5), 320.  
[2] V. A. Stonik, A. A. Kicha, T. V. Malyarenko, N. V. Ivanchina. *Marine Drugs*. **2020**, 18(12) 584.

## ISOKINOLIINIALKALOIDIEN POTENTIAALI ANTIBAKTEERISINA AINEINA

Nanna Tuorila

Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

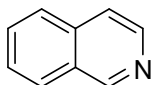


nmtuor@utu.fi

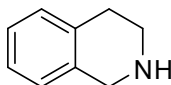
Kasvava antibioottien käyttö on johtanut antibioottiresistenttien bakteerien kehittymiseen ja yleistymiseen [1]. Antibioottiresistentit bakteerit aiheuttavat tartuntatauteja, joihin nykyiset antibiootit eivät enää tehoa [2]. Esimerkiksi antibioottiresistenteihin bakteereihin kuuluva *Staphylococcus aureus* -patogeeni on kehittänyt resistenssin metisilliinantibioottia vastaan. Sen lisäksi patogeeni on resistentti lähes kaikille  $\beta$ -laktamiantibiooteille [3].

Luonnonyhdisteet ovat tärkeä lähde antibakteeristen yhdisteiden löytämiselle ja kehittämiselle. Niitä on käytetty jo pitkään ihmisten terveyden edistämiseen, ja noin 50 % nykyisistä lääkeaineista on peräisin luonnosta [1]. Alkaloideihin kuuluvat isokinoliinijohdannaiset, isokinoliinialkaloidit, ovat kasvien erikoistuneita metaboliitteja. Ne ovat yksi kasvukunnassa runsaiten esiintyvistä alkaloidiryhmistä. Isokinoliinialkaloidien perusrakenteena toimii isokinoliini tai tetrahydroisokinoliini (kuva 1) [4]. Isokinoliinialkaloidit luokitellaan neljään pääryhmään ja niistä johdettuihin alaryhmiin [5].

Isokinoliinialkaloideja on löydetty kymmenien eri kasvisukujen kasveista, ja tutkimukset ovat osoittaneet niistä löytyvän antioksidantisia, tulehduksia estäviä, antifungaalisia ja antimikrobisia aktiivisuuksia [4]. Isokinoliinialkaloidien antibakteerisia ominaisuuksia on mitattu muun muassa metisilliiniresistenttiä *S. aureus*ta vastaan (MRSA). Anti-MRSA-aktiivisuuksien arviointiin on käytetty MIC-arvoa eli pienintä yhdistepitoisuutta, joka estää bakteerin kasvun [6]. Antibakteeristen ominaisuuksien lisäksi isokinoliinialkaloideilla on havaittu synergistisiä vaikutuksia, jotka vahvistavat tunnettujen antibioottien tehoa MRSA:ta vastaan [2, 3].



isokinoliini



tetrahydroisokinoliini

**Kuva 1.** Isokinoliinialkaloidien perusrakenteet.

### Viitteet

- [1] Qing, Z.-X.; Yang, P.; Tang, Q.; Cheng, P.; Liu, X.-B.; Zheng, Y.; Liu, Y.-S.; Zeng, J.-G. *Curr. Org. Chem.*, **2017**, *21* (18).
- [2] Zeng, Q.; Wang, Z.-J.; Chen, S.; Wang, H.; Xie, T.-Z.; Xu, X.-J.; Xiang, M.-L.; Chen, Y.-C.; Luo, X.-D. *Biomed. Pharmacother.*, **2022**, *148*, 112758.
- [3] Zhou, F.; Gu, X.; Wang, W.; Lin, M.; Wang, L. *BMC Microbiol.*, **2024**, *24* (1), 540.
- [4] Singh, S.; Pathak, N.; Fatima, E.; Negi, A. S. *Eur. J. Med. Chem.*, **2021**, *226*, 113839.
- [5] Ramawat, K. G., *Sustainable Development and Biodiversity*; Springer International Publishing: Cham, **2019**; Vol. 24.
- [6] Liu, M.; Han, J.; Feng, Y.; Guymer, G.; Forster, P. I.; Quinn, R. J. *J. Nat. Prod.*, **2021**, *84* (3), 676–682.

## BIOACTIVITIES AND PROPERTIES OF SYNTHETIC VS. NATURAL FLAVAN-3-OL POLYMERS AND NEW TOOLS FOR THEIR RAPID DETECTION

Mohammad Fahad Ali<sup>1\*</sup>, Martta Airola<sup>1</sup>, Hilla Nieminen<sup>1</sup>, Juha Pekka Salminen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



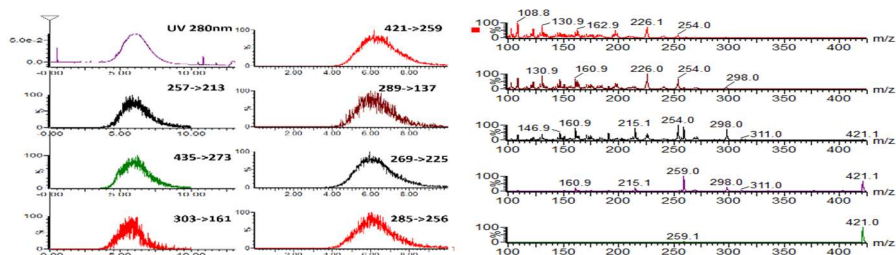
mohammadfahad.m.ali@utu.fi

Proanthocyanidins are oligomers and polymers of flavan-3-ols that are widely found in the plant kingdom, and are well known for their diverse physicochemical and biological activities. In addition, flavan-3-ols can be reacted with various aldehydes to make synthetic oligomers and polymers [1], and to see how they compete in their properties and bioactivities with the natural ones.

In this work, synthetic flavan-3-ol polymers were synthesized using epicatechin monomers linked via two types of aromatic aldehydes, i.e. 3- and 4-formylbenzoic acids. The reaction mixtures containing oligomers and polymers were fractionated using Sephadex LH-20 gel chromatography and semi-preparative liquid chromatography, into fractions containing variable sizes of oligomers and polymers. Structural characterization of the obtained compound mixtures was performed using ultrahigh performance liquid chromatography connected to high resolution Orbitrap Q-Exactive mass spectrometry. Molecular mass distribution was verified with size exclusion chromatography and new group-specific MS/MS tools were created for the rapid detection of all the oligomers, polymers and their 2D fingerprints (Figure 1).

All the fractions were systematically evaluated together with natural proanthocyanidins for their key chemical properties such as lipophilicity, and protein and nylon affinity together with antimicrobial activities against nine different bacterial strains.

Overall, this work combines synthetic chemistry, mass spectroscopic characterization, analytical method development and functional property evaluation to unravel the antimicrobial potential of synthetic flavan-3-ol systems. The results contribute to better understanding of the complex tannin-protein and tannin-microbe interactions and how structural features influence the functional properties of synthetic and natural proanthocyanidins.



**Figure 1.** Examples of the UV and group-specific MRM chromatograms (left) and product ion MS/MS spectra for the ion  $m/z$  421.1 (right) obtained with the synthesized polymers.

### References

- [1] Laitila, J. E., Tähtinen, P. T., Karonen, M. ja Salminen J. P., *J. Agric. Food Chem.* **2023**, *71*, 19832–19844.

## KVALITATIIVISEN JA KVANTITATIIVISEN ANALYYSIMENETELMÄN KEHITYS OLIGO- JA POLYMEERISILLE ELLAGITANNIINEILLE Xevo MRT - LAITTEISTOLLA

Justus Hakamäki<sup>1\*</sup>, Emmi Tuomi<sup>1</sup> ja Juha-Pekka Salminen<sup>1</sup>



jojhak@utu.fi

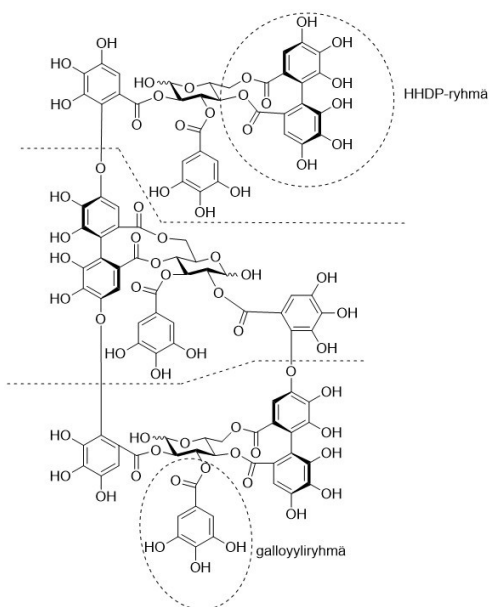
<sup>1</sup>Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Ellagitanniinit (ET) ovat polyfenoleihin kuuluva laaja luokka kasveissa esiintyviä luonnonyhdisteitä, joille ominaista on galloyyliryhmistä muodostuvat heksahydroksidifenoyyliryhmät (HHDP, kuva 1). Ellagitanniinimonomeerit voivat kiinnittyä toisiinsa C-O -linkityksellä, jolloin syntyy oligomeerisiä ja jopa polymeerisiä ellagitanniineja. Näin muodostuu laaja ryhmä erilaisia mahdollisia yhdisteitä.

ET:t ovat erittäin mielenkiintoisia tutkimuskohde, sillä ne omaavat merkittäviä bioaktiivisuuksia, kuten antioksidanttiaktiivisuuksia ja proteiinien saostamiskyvyn [1]. Nämä aktiivisuudet johtuvat fenolisista OH-ryhmistä, ja ne parantuvat ET-yhdisteiden oligo- ja polymerisoinnissa. Tästä syystä on lääkekehityksen kannalta tärkeää tutkia mahdollisimman suuria ellagitanniineja.

Tähän mennessä suurin löydetty ET-polymeeri on 11:stä monomeeristä koostuva, yli 8000 Da moolimassan omaava, undekameeri [1]. Ellagitanniinien tutkiminen kuitenkin vaikeutuu niiden polymerisoinnissa, sillä niiden erotuksesta tulee vaikeampaa.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli puhdistaa suuri määrä ET oligo- ja polymeerejä maitohorsmasta Sephadex LH-20 -geelikromatografialla ja semipreparatiivisella nestekromatografialla. Puhdistettujen yhdisteiden avulla valikoitiin uusi ja korkean resoluution massaspektrometriaan perustuva menetelmä laitoksen uusimmalla Xevo MRT massaspektrometrillä, tavoitteena nopeuttaa ja helpottaa tulevaisuuden ET-analytiikkaa.



**Kuva 1.** Esimerkki ellagitanniinirimeeristä. Monomeerit ovat eroteltu toisistaan katkoviivalla havainnollistamisen vuoksi.

### Viitteet

[1] Salminen, J.P.; Karonen, M.; Sinkkonen, J. *J. Chem. Eur.* **2011**, *17*, 2806–2816.

## PFAS-YHDISTEET JA NIIDEN ESIINTYVYYS LABORATORIO-OLOSUHTEISSA

Maria Hemmi<sup>1\*</sup>, Riku Sundel<sup>2</sup>, Tarja Nurmi<sup>2</sup>, Maarit Karonen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

<sup>2</sup>Bayer Oy, Pansiontie 47, 20210 Turku

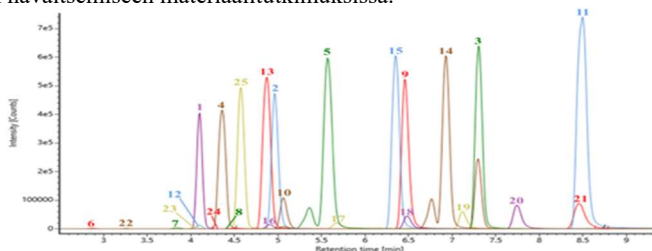


mihemm@utu.fi

Per- ja polyfluoratut yhdisteet eli PFAS-yhdisteet ovat monipuolinen joukko yhdisteitä, jotka koostuvat joko kokonaan tai osittain fluoratusta hiiliketjusta ja vaihtelevasta funktionaalisesta ryhmästä [1]. Ne ovat lämmön- ja vedenkestäviä sekä äärimmäisen pysyviä, minkä vuoksi niitä hyödynnetään laajalti erilaisissa sovelluksissa niin teollisuudessa kuin monissa kuluttajatuotteissakin. Kestävyytensä vuoksi ne ovat pysyvästi kontaminoineet ympäristön, ja sen myötä PFAS-yhdisteitä havaitaan myös ihmisissä. Monet niistä ovat karsinogeenisiä ja immunotoksisia ja voivat aiheuttaa lukuisia terveysongelmia, minkä vuoksi niihin kohdistuu koko ajan tiukempaa sääntelyä [1].

Koska PFAS-yhdisteitä esiintyy kaikkialla ja monet laboratoriovälineet sekä analyysilaitteistojen osat on tehty fluoropolymeereistä, joiden prekursoreita PFAS-yhdisteet ovat, oli aiheellista selvittää, kuinka merkittävän taustan ne aiheuttavat laboratoriossa ja mittauksissa. Tutkimus tehtiin yhteistyössä Bayerin tuotekehityksen Extractables & Leachables (E&L) -ryhmän kanssa. Tavoitteena oli kehittää menetelmä PFAS-yhdisteiden analysoimiseksi sekä tutkia, kuinka pieniä pitoisuuksia rutiinianalytiikalla havaitaan.

LC-MS/MS-tekniikka on PFAS-analytiikassa eniten hyödynnetty lähestymistapa. [2] LC-QToF-MS-laitteistolle valittiin 25 yhdisteen standardiseos, joka analysoitiin E&L-laboratorion käyttämällä rutiiniskannausmenetelmällä. Jokainen yhdiste saatiin onnistuneesti näkyviin (kuva 1), joskin yhdistekohtaiset vaste-erot olivat merkittävät. Erot johtuvat todennäköisesti joko ionisaatiotehokkuudesta tai yhdisteiden erilaisesta adsorboitumisesta astiamateriaaleihin. Tulostenkäsittelyssä valitulla prosessointimenetelmällä oli merkittävä vaikutus erityisesti pienimpien pitoisuuksien osalta. Jokaiselle yhdisteelle määritettiin pienin luotettava pitoisuus signaali-kohinasuhteen ja takaisinlasketun pitoisuuden avulla. Alhaisimmaksi luotettavaksi pitoisuudeksi saatiin 50 ng/l, joka vastaa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja QToF-laitteistolla [3]. Näin ollen kehitetty menetelmä soveltuu PFAS-yhdisteiden havaitsemiseen materiaalitutkimuksissa.



**Kuva 1.** 25 PFAS-yhdisteen suodatettujen ionien kromatogrammit (EIC).

### Viitteet

- [1] Brase, R.A.; Mullin, E.J.; Spink, D. C. *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, *22*, 995.
- [2] Zhang, Y.; Li, X.; Wang, J. *J. Phys. Chem.*, **2025**, *129*, 1–10.
- [3] Ameduri, B. *Macromolecules*, **2025**, *58*, 2781–2791.

## KIHOKIN NAFTOKINONIEN LC-MS/MS-ANALYTIikka: IONINMUODOSTUS, RAKENNEISOMERIA JA FRAGMENTAATIOMEKANISMIT

Siiri Suuronen\*, Maarit Karonen



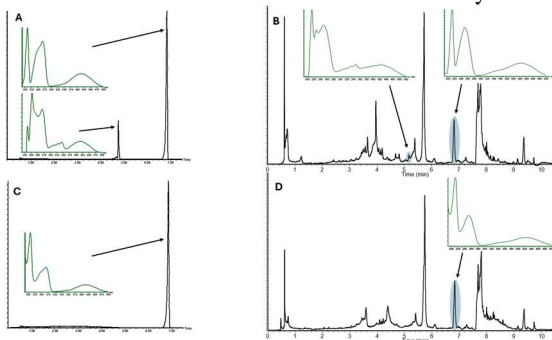
simsuu@utu.fi

Luonnonyhdistekemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Kihokit (*Drosera*) ovat lihansyöjäkasveja, joista erityisesti laajalle levinneellä pyöreälehtikihokilla (*D. rotundifolia*) on pitkä historia perinteisessä lääketieteessä, mikä liittyy erityisesti sen sisältämiin naftokinoneihin [1]. Kasvin luonnonvaraisten populaatioiden väheneminen ja keräämisen työläys ovat lisänneet kiinnostusta sen kasvattamiseen kontrolloiduissa olosuhteissa. Kemiallinen koostumus voi kuitenkin vaihdella kasvupaikan ja kasvuolosuhteiden mukaan [1,2], minkä vuoksi yksittäisten naftokinonien luotettava tunnistaminen ja kvantifiointi edellyttävät selektiivisiä analyysimenetelmiä.

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää analyysiolosuhteiden vaikutus naftokinonien LC-MS-käyttäytymiseen sekä kehittää yhdistekohtaisia MRM-menetelmiä niiden tunnistamiseen ja kvantifiointiin kihokkiiuutteista. Naftokinonistandardeja (plumbagiini ja jugloni) sekä laboratoriossa kasvatetusta kihokista valmistettuja uutteita analysoitiin UHPLC-DAD-MS/MS-laitteistoilla. Naftokinonien käyttäytymistä tutkittiin sekä QqQ- että Orbitrap-laitteistoilla vertailemalla eri eluenteja ja ionisaatiotapoja. MRM-menetelmät kehitettiin QqQ-laitteistolla optimoimalla prekursori- ja tuoteionien kartiojännitteet ja törmäysenergiat.

Ionisaatiotapa ja eluentin koostumus vaikuttivat merkittävästi naftokinonien ioninmuodostukseen ja kromatografiaan sekä standardinäytteessä että kihokkiiuutteessa. Käytettäessä 0,1 % muurahaishappoa havaittiin kaksi kromatografista piikkiä (kuva 1A,B), joilla oli erilaiset UV-spektrit, kun taas vesi tuotti yhden piikin (kuva 1C,D). Lisäksi juglonille, plumbagiinille ja kihokkiiuutteessa olevalle plumbagiinin isomeerille kehitettiin ja validoitiin yhdistekohtaiset MRM-menetelmät kvantitatiivista analytiikkaa varten.



**Kuva 1.** Plumbagiinin (A, C) ja kihokkiiuutteen (B, D) UV-spektrit ja -kromatogrammit: vesipohjaisena eluuntina 0,1 % muurahaishappo (A–B) ja Milli-Q-vesi (C–D).

### Viitteet

- [1] Tienaho, J.; Reshamwala, D.; Karonen, M.; Silvan, N.; Korpela, L.; Marjomäki, V.; Sarjala, T. *Molecules*, **2021**, *26*, 3581.
- [2] Baranyai, B. ja Joosten, H., *Mires and Peat*, **2016**, *18*, 18.

## OPTIMIZATION OF NOVEL GROUP-SPECIFIC UHPLC-MS/MS METHODS INTO Xevo MRT

Patalee Weerasinghe<sup>1\*</sup>, Jaakko Huitti<sup>1</sup>, Alisa Mäntylä<sup>1</sup> and Juha-Pekka Salminen<sup>1</sup>

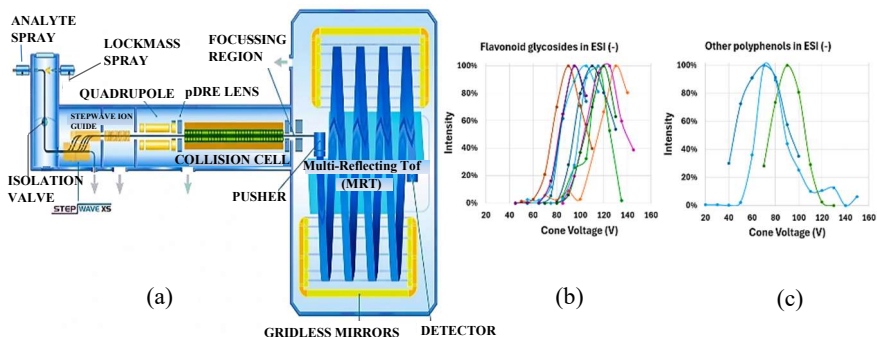
<sup>1</sup>Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



dpweer@utu.fi

Biologically complex plant matrices often require both high sensitivity and resolution from analytical tools to reliably detect low concentrations of their specialized metabolite armory. The aim of this study was to develop a robust UHPLC-MS/MS workflow for comprehensive compound group-specific detection of a wide variety of plant specialized metabolite classes utilizing the Waters Xevo MRT (multi-reflecting time-of-flight) high-resolution mass spectrometer. This quadrupole time-of-flight mass spectrometer combines selective precursor isolation with accurate-mass MS/MS detection (Figure 1a) facilitating the separation of near-isobaric plant metabolites and reducing the spectral overlap in plant extracts containing thousands of compounds thus minimizing false positives.

In this work, numerous commercial polyphenol compounds were analyzed in both positive and negative ESI modes with cone voltage (CV) ramp to capture precursor ions and fragments, and these data were compared with the group-specific MRM methods developed utilizing the Waters TQ triple quadrupole instrument. [1] Key polyphenol classes such as gallic acid and quinic acid derivatives recorded comparable values (cone voltage optimization curves shown in Figure 1c) while flavonoid glycosides and ellagitannins exhibited relatively higher CVs (Figure 1b). This optimization will be conducted for other categories; saponins, cardenolides, and proanthocyanidins to identify a wide range of bioactive compounds accurately and rapidly even in less than 10 minutes per sample.



<https://www.waters.com/nextgen/hk/en/products/mass-spectrometry/mass-spectrometry-systems/xevo-mrt.html> 27.02.2026

**Figure 1.** Functional parts of the Xevo MRT (a) and some examples of the optimized cone voltages for flavonoid glycosides (b) and other key polyphenols (c) in negative ESI mode.

### References

- [1] Engström, M.; Päljjarvi, M.; Salminen J.-P., *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, *63*, 4068-4079.

## FROM SCREENING TO MOLECULAR MECHANISMS: HYDROLYSABLE TANNINS AND THEIR ROLE IN MICROBIAL GROWTH MODULATION

Martta Airola

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



mjairo@utu.fi

**Research Director:** Prof. Juha-Pekka Salminen

**Supervisor(s):** Prof. Juha-Pekka Salminen, Dr. Sauli Haataja

**Funding:** Department of Chemistry.

**Estimated time of PhD dissertation:** 2029

### Main aims of the PhD research

Antimicrobial resistance (AMR) is a major global health threat driven by excessive antibiotic use, creating an urgent need for alternative antimicrobial strategies. Plants are a promising source of bioactive compounds, particularly polyphenols such as hydrolysable tannins (HTs), which have demonstrated antimicrobial activity against several pathogens. However, their mechanisms of action remain poorly understood due to structural complexity and the limited integration of chemical and microbiological analyses.

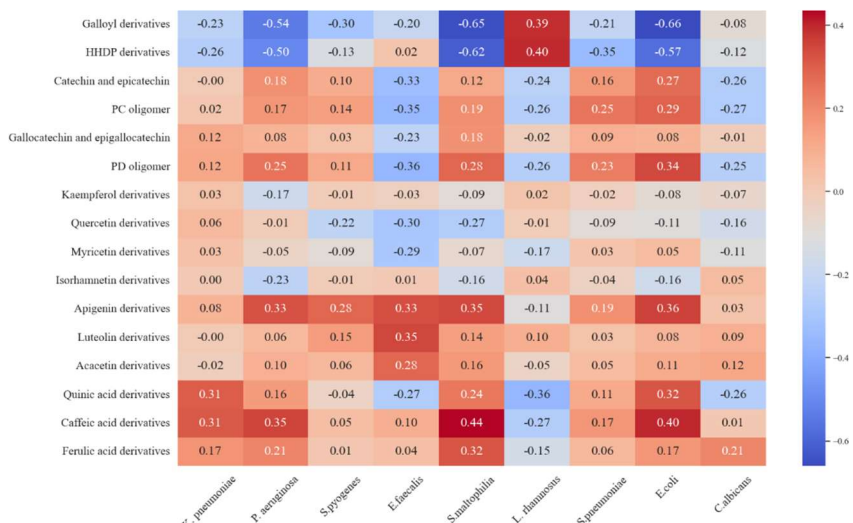
The main aim of this doctoral research is to investigate the antimicrobial potential of plant-derived polyphenols, with a focus on hydrolysable tannins. Specifically, the project aims to (i) identify antimicrobial activity patterns across a large collection of tannin-containing plant species, (ii) determine structure–activity relationships of purified tannins against clinically relevant microorganisms, and (iii) investigate molecular interactions between tannins and microbial metabolites using metabolomic approaches. These objectives are addressed by integrating large-scale plant screening, microbial assays, and mass spectrometry–based metabolomics to better understand how tannin chemistry modulates microbial growth and metabolism.

### Main results so far

The first phase of the project focuses on large-scale antimicrobial screening of approximately 800 tannin-containing plant species collected mainly from Finnish forests and the Botanical Garden of the University of Turku. Screening is performed using a high-throughput microbial assay developed during my MSc research, which allows systematic evaluation of plant extracts and their SPE-fractions against a panel of clinically relevant microorganisms.

Preliminary results show that plant extracts display diverse and microbe-specific activity patterns (Figure 1). Correlation analyses between polyphenol fingerprints and microbial growth responses indicate that extracts rich in hydrolysable tannins, particularly galloyl and hexahydroxydiphenoyl (HHDP) derivatives, tend to exhibit strong antimicrobial effects against pathogenic bacteria. Interestingly, several tannin-rich extracts simultaneously promote the growth of the probiotic bacterium *Lactobacillus rhamnosus*, indicating a potentially beneficial selective effect on probiotic bacteria rather than broad toxicity.

Initial testing of purified tannins further supports the hypothesis that antimicrobial activity depends on tannin structure and microbial identity. Ongoing work will expand these results through minimum inhibitory concentration (MIC) measurements and metabolomic profiling to characterize microbial responses to tannin exposure.



**Figure 1.** Spearman correlation matrix illustrating the relationships between polyphenol fingerprints of ~80 plant extracts and their effects on microbial growth. Each cell represents the Spearman correlation coefficient ( $\rho$ ) between the relative concentration of a specific polyphenol group and the observed microbial growth response. Positive (red) correlations indicate that higher compound levels are associated with increased microbial growth, while negative (blue) correlations suggest antimicrobial effects.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

This research strengthens the integration of natural product chemistry, microbiology, and metabolomics within the Natural Chemistry Research Group and the Institute of Biomedicine at the University of Turku. By combining advanced polyphenol characterization with microbial testing, the project expands the group’s ability to investigate biological functions of plant metabolites.

More broadly, the research addresses a major gap in natural product antimicrobial discovery by systematically linking plant metabolite composition with microbial activity and metabolomic responses. The results will provide new insights into structure–activity relationships of hydrolysable tannins and help identify plant-derived compounds with potential antimicrobial applications.

In addition, the systematic investigation of tannin-rich plant species, including many native to Finnish forests, highlights plant biodiversity as a potential source of future antimicrobial compounds. Together, the findings contribute to the development of new strategies for addressing antimicrobial resistance and advancing sustainable natural product research.

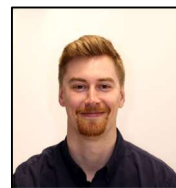
### Papers to be included in the PhD thesis

There are no publications yet to be included in the PhD thesis.

## DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF NOVEL GROUP-SPECIFIC ANALYTICAL TOOLS FOR BIOACTIVE NATURAL COMPOUNDS

Ville Fock

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



ville.a.fock@utu.fi

**Research Director:** Prof. Juha-Pekka Salminen

**Supervisor(s):** Prof. Juha-Pekka Salminen and Dr. Marica Engström

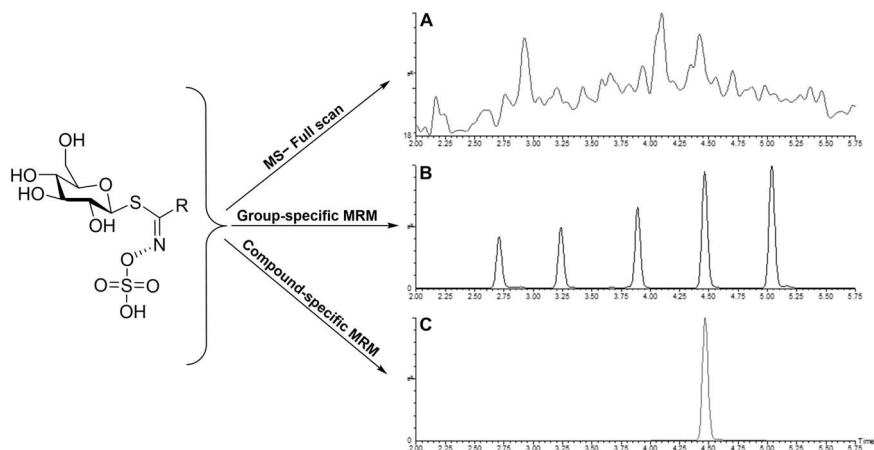
**Funding:** Silvateam, Department of Chemistry, Magnus Ehrnrooth Foundation

**Estimated time of PhD dissertation:** 12/2026

### Main aims of the PhD research

The doctoral thesis aims to develop and optimize sensitive and selective tandem mass spectrometric (MS/MS) methods for group-specific analysis of cardenolides and glucosinolates (Figure 1B). These methods enable rapid and accurate screening of compound groups, providing a deeper understanding of their distribution across diverse plant species and families. However, to efficiently analyze large datasets, it is first necessary to establish a method capable of precise detection and quantification of the target analytes. Additionally, to evaluate the novel methods advantages and limitations, a comparative assessment against corresponding compound-specific tools should be conducted.

Furthermore, the study aims to apply these novel MS/MS methods to screen the plant kingdom to quantitatively and qualitatively analyze target compound groups from large datasets. These discoveries can provide deeper insights into plant defense mechanisms, chemical ecology, and potential applications in medicine and agriculture, reinforcing the vital connection between analytical chemistry, ecological and medicinal research.



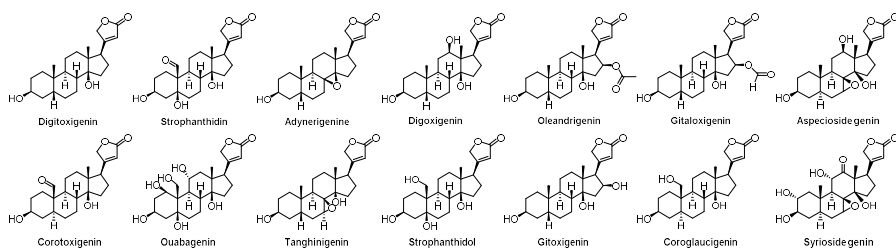
**Figure 1.** Illustration of the LC-MS detection for glucosinolates in negative ionization mode: full scan total ion chromatogram (A), group-specific MRM chromatogram (B), and compound-specific MRM chromatogram (C).

## Main results so far

Group-specific MS/MS methods for cardenolides and glucosinolates have been successfully developed and validated [1, 2]. These methods demonstrate exceptionally low limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ). Comparative analyses reveal only minor or no differences between compound-specific and group-specific approaches, underscoring the advantages of the novel group-specific methods.

For cardenolides, the group-specific multiple reaction monitoring (MRM) methods enable the detection of 31 different genin types (Figure 2), encompassing hundreds of individual compounds [1]. For glucosinolates, the group-specific MS/MS methods enable the detection of all glucosinolates and their categorization into subgroups based on transition ratios. Unexpectedly, the results demonstrated that the MRM approach established for TQ-MS outperforms the parallel reaction monitoring (PRM) method implemented on a Q-Orbitrap instrument, despite PRM being developed for a high-resolution mass spectrometer [2].

Currently, the investigation of different *Asclepias* species utilizing group-specific MRM is underway, where an extensive dataset enables the detailed qualitative and quantitative assessment of cardenolide distribution across different species and organs. This study is expected to provide new perspectives on the chemical diversity of *Asclepias*, offering valuable insights for chemical ecologists, especially those studying plant–herbivore interactions involving *Asclepias* species and monarch butterflies [3].



**Figure 2.** Representative cardenolide genins detected utilizing group-specific MRM.

## The significance of my research for the research group and the whole research field

The development of novel group-specific analytical techniques for studying plant metabolites expands the ability to screen both well-documented and previously unexamined plant species. This progress holds significant implications for biodiversity conservation, particularly in the face of accelerating deforestation and habitat loss. Many plant species, some with entirely uncharted chemical profiles, are on the brink of extinction, potentially disappearing completely before their ecological roles or biochemical properties are fully understood. This loss not only threatens global biodiversity but also diminishes the potential discovery of bioactive compounds with pharmaceutical, ecological, and agricultural significance. Additionally, the diversity and abundance of glucosinolates and cardenolides generated through these methods provide deeper insights into their evolutionary patterns, ecological functions, and distribution across the plant kingdom.

## Papers to be included in the PhD thesis

1. Fock, V.; Agrawal, A.; Salminen, J.-P., *Talanta* **2026**, *298*, Part A, 128867.
2. Fock, V.; Luntamo, N.; Salminen, J.-P., *J. Chromatogr. A*, submitted.
3. Fock, V.; Rubiano-Buitrago, P.; Agrawal, A.; Salminen, J.-P., manuscript under preparation.

## DEVELOPMENT AND UTILIZATION OF SAPOGENIN-SPECIFIC MRM METHODS FOR PROFILING SAPONIN FINGERPRINTS ACROSS THE PLANT KINGDOM, WITH IMPLICATIONS FOR IMPROVING POLYPHENOL ACTIVITY

Jaakko Huiatti



javhui@utu.fi

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku

**Research Director:** Prof. Juha-Pekka Salminen

**Supervisor(s):** Prof. Juha-Pekka Salminen and Doc. Maarit Karonen

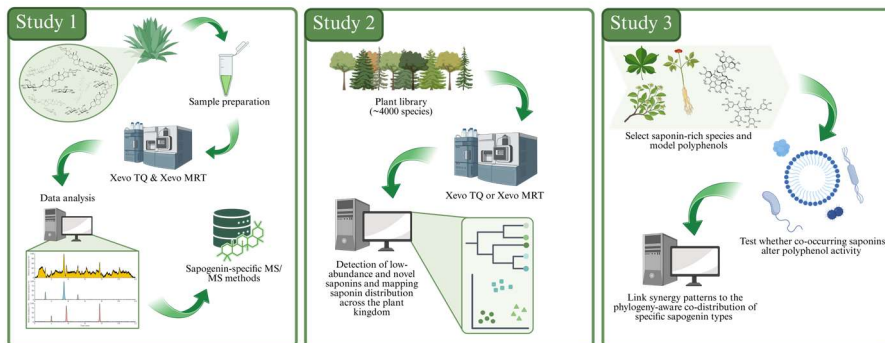
**Funding:** Department of Chemistry, Doctoral Programme in Exact Sciences (EXACTUS)

**Estimated time of PhD dissertation:** 2029

### Main aims of the PhD research

The main objective of this PhD research is to develop group-specific UHPLC-MS/MS methods for the analysis of saponins and to investigate the diversity, distribution, and functional roles of saponins across the plant kingdom. Saponins are plant specialized metabolites composed of hydrophobic triterpenoid or steroidal sapogenin cores linked to one or more hydrophilic sugar chains, giving these compounds amphiphilic properties. Variation in sapogenin structures, sugar composition, and glycosidic linkages generates extensive chemical diversity and contributes to their wide range of biological activities.

To address this diversity, the study will develop, optimize, and validate group-specific UHPLC-MS/MS methods for the detection of saponins and apply these methods across diverse plant lineages. Approximately 4000 plant species and different plant parts will be screened to generate comprehensive saponin fingerprints and identify saponin-rich species. Using the species identified during this screening, the project will further investigate how co-occurring saponins influence the properties of polyphenols. In particular, the work will explore how the amphiphilic and micelle-forming characteristics of saponins modify the behavior of well-characterized polyphenols. An overview of the three studies is presented in Figure 1.

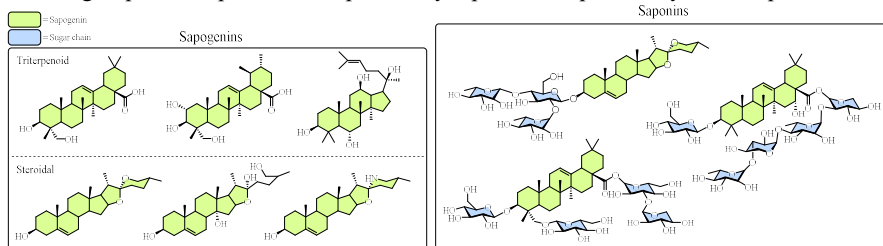


**Figure 1.** General overview of the three studies planned to be included in this PhD research (Figure created partly with BioRender.com).

## Main results so far

The group-specific MRM methods for selected triterpene and steroidal saponin cores have been developed, and validation will be completed after the validation data have been analyzed. MRM methods have been established for triterpenoid-type saponin cores, including oleanane, ursane, and dammarane types, as well as steroidal saponin cores including spirostanol, furostanol, and spirosolane types (Figure 2). To evaluate their performance, the methods have been tested using a representative set of plant extracts to ensure their functionality.

Detailed fragmentation patterns of the saponin cores have been characterized, and characteristic fragmentation pathways have been proposed to support reliable compound identification. These developed group-specific MRM methods enable rapid and efficient screening of plant samples for both previously reported and potentially novel saponins.



**Figure 2.** Overview of saponin diversity. Six representative sapogenins (left) illustrate the diversity of differences between triterpenoid or steroidal sapogenin cores. Three representative saponins (right) highlight mono-, bi-, and the rarer tridesmosidic glycosylation patterns, where one, two, or three sugar chains are attached to the sapogenin.

## The significance of my research for the research group and the whole research field

The development of group-specific MRM methods for saponins will enable profiling of saponins from diverse botanical sources, improve their detection in complex mixtures, and provide new insight into their distribution. This research supports biodiversity conservation by improving the detection of metabolite-rich plant species, including those threatened by deforestation and habitat loss. The ability to systematically screen compound groups in both known and unstudied plants ensures that valuable metabolite profiles are not lost.

The Natural Chemistry Research Group is the inventor of the group-specific MS/MS methods and remains the only research group applying it to fingerprint subgroups of specialized metabolites from plant extracts. The MS/MS methods developed in this research will expand the research group's MS/MS method library and enable simultaneous detection of structurally related saponins. This approach offers high analytical efficiency, broader metabolome coverage, and robust portability across taxa, sample matrices, and instruments, making it possible to detect low-abundance or previously uncharacterized saponins. By transforming a challenging identification problem into a practical, target-informed screening at the compound-group level, this research advances plant metabolomics and supports natural products discovery, and quality control of plant-based products.

## Papers to be included in the PhD thesis

There are no publications yet to be included in the PhD thesis.

## ENHANCING LYME BORRELIOSIS DIAGNOSTICS WITH UHPLC–MS/MS-BASED METABOLOMICS AND MACHINE LEARNING

Ilari Kuukkanen

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



ilari.j.kuukkanen@utu.fi

**Research Director:** Prof. Juha-Pekka Salminen

**Supervisor(s):** Doc. Maarit Karonen and Prof. Jukka Hytönen

**Funding:** NoveLyme project funded by Research Council of Finland (2025-2026, project grant 326569, PI Jukka Hytönen), Sakari Alhopuro Foundation (2022-2023 & 2025, grants 20230181 and 20200177, PI Annukka Pietikäinen) and University of Turku Foundation (2024, grant 081451).

**Estimated time of PhD dissertation:** 5/2026

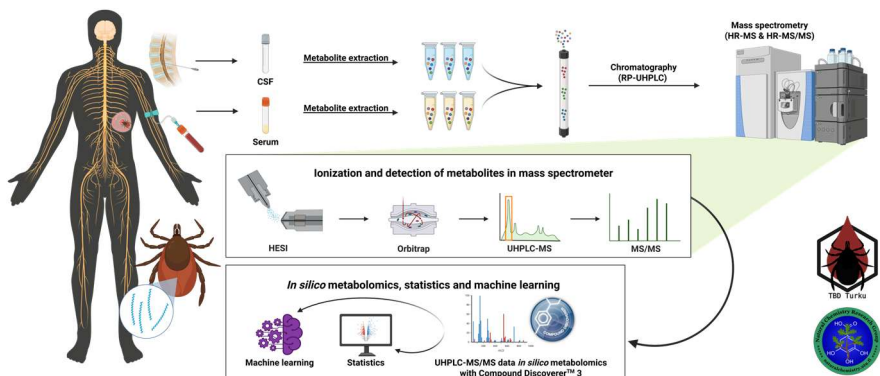
### Main aims of the PhD research

Lyme borreliosis (LB), caused by spirochetes of the *Borrelia burgdorferi* sensu lato complex and transmitted to humans by genus *Ixodes* ticks, remains the most significant tick-borne infection globally. Lyme neuroborreliosis (LNB), a disseminated manifestation involving the nervous system, is challenging to diagnose. Early LB diagnosis relies largely on clinical symptoms, whereas LNB diagnosis requires demonstration of intrathecal *Borrelia*-specific antibody synthesis from cerebrospinal fluid (CSF) obtained by lumbar puncture. To address limitations of current LNB diagnostics, this study developed and applied an untargeted ultrahigh-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (UHPLC–MS/MS) metabolomics workflow to low molecular weight metabolites (<1,500 Da). This approach was integrated with supervised machine learning (ML) classifiers to identify metabolic alterations and candidate molecular features (MFs) that could improve the diagnostics of LNB using serum and CSF samples. Methodological overview of the study is presented in **Figure 1**.

### Main results so far

A paired within-patient study design increased sensitivity to disease-related metabolic changes. In serum analyses, pretreatment LNB samples were paired with samples collected 12 months after treatment. In CSF analyses, pretreatment LNB samples were paired with samples obtained three weeks after treatment initiation. Age- and sex-matched serum *Borrelia* antibody-negative (non-LNB) controls were included in the ML cohort, whereas CSF analyses incorporated matched non-LNB controls and other laboratory-confirmed central nervous system (CNS) infections to assess disease specificity. In a serum cohort, untargeted *in silico* metabolomic analysis detected 26,978 promising MFs. In a separate serum cohort used for ML development, 32,768 MFs were detected, while the CSF cohort yielded 4,222 MFs. Across matrices, the most consistent metabolic alterations involved the tryptophan–kynurenine pathway, broad lipid signaling changes, and amino acid metabolism. Several MFs of CSF samples correlated with chemokine CXCL13 concentrations, supporting an association with neuroinflammatory activity. Serum-based ML classifiers achieved robust discrimination across pairwise comparisons. Serum ML models separated acute LNB from

previously treated infection and from non-LNB controls. Interestingly, even after treatment, the LNB serum profiles still differed from those of non-LNB controls, and overlapping discriminatory features across classifiers suggest that this pattern likely arises from biological processes linked to the infection itself, rather than treatment-driven signal.



**Figure 1.** General methodology overview of the study.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

My research, grounded in metabolomics and advanced UHPLC–MS/MS analytics, contributed to strengthening the analytical expertise for which the Natural Chemistry Research Group is recognized. Conducted in close collaboration with the Institute of Biomedicine at the University of Turku, this work represented strong interdisciplinary co-operation. The primary aim was to improve diagnostics for LB/LNB by developing metabolomics-based MF panels integrated with supervised ML classifiers. These approaches showed promise as complementary tools to conventional diagnostics when interpreted alongside routine laboratory findings and clinical data. Rather than replacing existing serology-based methods, this strategy aimed to expand the diagnostic framework and improve the timeliness and reliability of detection. Earlier and more accurate identification of LB and LNB could enable faster treatment initiation, potentially reducing disease burden and associated healthcare costs. In addition, the analytical and computational framework developed in this research has broader applicability and can be extended to studies of other infectious and inflammatory diseases in the future.

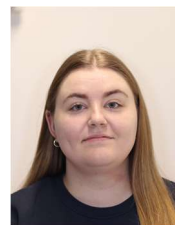
### Papers to be included in the PhD thesis

1. Kuukkanen, I.; Pietikäinen, A.; Rissanen, T.; Hurme, S.; Kortela, E.; Kanerva, M.; Oksi, J.; Hytönen, J.; Karonen, M. *Sci. Rep.* **2025**, *15*, 8442.
2. Kuukkanen, I.; Geraldson, M.; Klisura, Đ.; Kortela, E.; Pietikäinen, A.; Lahti, L.; Hytönen, J.; Karonen, *ACS Omega* **2026**, accepted.
3. Kuukkanen, I.; Pietikäinen, A.; Rissanen, T.; Hurme, S.; Kortela, E.; Hytönen, J.; Karonen, M. (submitted manuscript)

# NOVEL GROUP-SPECIFIC UHPLC-MS/MS METHODS FOR THE SCREENING OF CAFFEIC ACID DERIVATIVES AND THEIR RELATED OXIDATIVE ACTIVITIES IN THE PLANT KINGDOM

Alisa Mäntylä

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



alsman@utu.fi

**Research Director:** Prof. Juha-Pekka Salminen

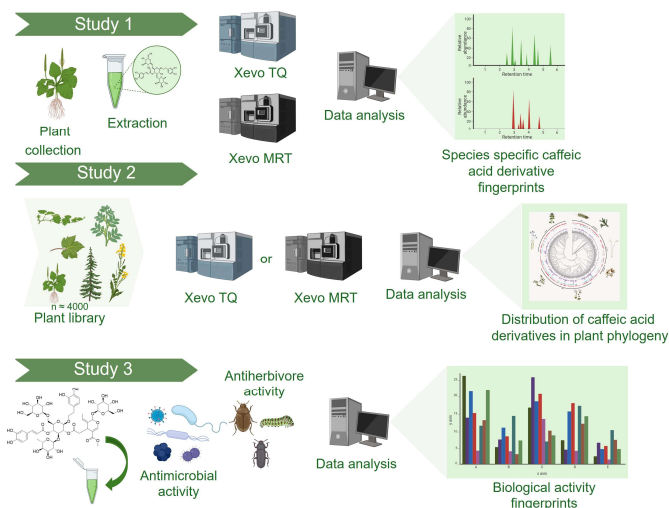
**Supervisor(s):** Prof. Juha-Pekka Salminen and Doc. Maarit Karonen

**Funding:** Department of Chemistry

**Estimated time of PhD dissertation:** 2029

## Main aims of the PhD research

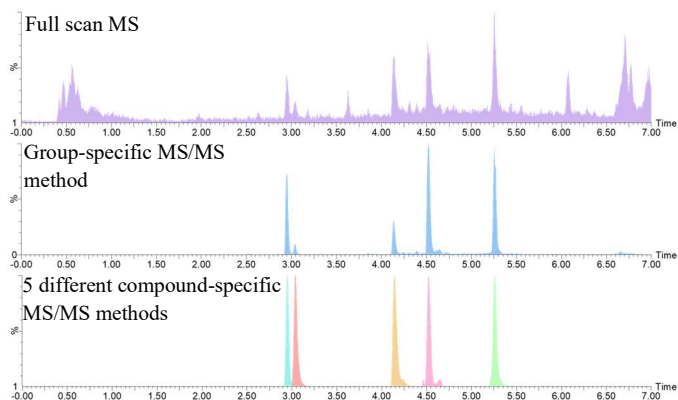
Caffeic acid derivatives are plant specialized metabolites that are widely distributed across the plant kingdom, although their precise distribution remains unknown. They are susceptible to alkaline and enzymatic oxidation that are two key defense mechanisms of plants against plant-eating animals. The aim of this PhD work is to create several fully functional compound group-specific UHPLC-MS/MS methods for rapid detection of caffeic acid derivatives. The methods will be used to screen these metabolites in a selected set of species of the 4000 species library of our research group. A variety of structures will then be purified and different activities studied such as oxidative, antiherbivore and antimicrobial activities. This way the structure-activity relationships of even new types of caffeic acid derivatives can be revealed. The general overview for the studies is shown in Figure 1.



**Figure 1.** General overview of the three studies planned to be included in this PhD research (Figure created partly with BioRender.com).

### Main results so far

The group-specific MS/MS methods for caffeic acid derivatives as well as ferulic and coumaric acid derivatives have been developed and validated. The methods have been thoroughly tested with a group of plant extracts to ensure functionality and specificity. With these methods the screening for already known and even new type of compounds from plant samples will be more rapid and efficient. The function of the group-specific method compared to compound-specific methods is demonstrated in Figure 2.



**Figure 2.** Chromatograms obtained by full scan MS, one of the group-specific methods and five different compound-specific methods to showcase the efficiency of a group-specific method.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Considering the known high abundance and structural diversity of caffeic acid derivatives in the plant kingdom, it is highly likely that new metabolites of this class are still to be found, e.g. in the endangered species of the tropics or those conserved in botanical gardens. Finding such new compounds with potential bioactivity would increase our knowledge of the species chemical diversity and could aid in conserving the unique species and their chemistry for the future. This research is intended to broaden and strengthen the knowledge on caffeic acid derivatives and their significance in plant chemistry, particularly in relation to their structures, distribution, and biological activities.

To date, caffeic acid derivatives have not been studied collectively in this manner and the findings could open up many new avenues for future research. The Natural Chemistry Research Group have conducted groundbreaking work with the idea and development of group-specific methods. This research will build upon those achievements and continue contributing its own significant impact in the scientific community.

### Papers to be included in the PhD thesis

There are no publications yet to be included in the PhD thesis.

## FOREST METABOLOMIC RESPONSES TO ANTHROPOGENIC INFLUENCE AND ASSOCIATED ANTI-MRSA EFFECTS

Isabel Möller

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



Isabel.moller@utu.fi

**Research Director:** Prof. Juha-Pekka Salminen

**Supervisor(s):** Prof. Juha-Pekka Salminen and Prof. Teppo Hiltunen

**Funding:** Academy of Finland, Department of Chemistry

**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

### Main aims of the PhD research

This PhD project aims to investigate how plant chemical diversity in Finnish forests responds to human disturbance while identifying natural antimicrobial compounds effective against drug-resistant bacteria, addressing both fundamental ecological questions and urgent medical needs. Utilizing advanced LC-MS/MS metabolomics on nearly

1,400 plant samples spanning over 100 species from 150 forest sites across Finland's boreal zones—ranging from century-old undisturbed forests to recently managed areas—the research will characterize species-specific chemical "fingerprints" comprising four classes of tannins, three classes of flavonols, and quinic acid derivatives, to determine different defense investment strategies. Figure [1] provides a schematic overview of the harvesting sites. A critical objective is to quantify forest management effects on plant chemistry and test whether these effects are uniform across species or mediated by tissue longevity, hypothesizing that evergreen species integrating environmental signals over multiple seasons will show distinct chemical shifts between managed and unmanaged forests while deciduous species remain largely unaffected. With this comprehensive chemical dataset, the project will evaluate antimicrobial potencies of over 800 forest plant extracts through high-throughput screening against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA), a globally critical pathogen characterized by resistance to nearly

all major antibiotic classes and representing an urgent threat due to the severe lack of effective medical defense strategies. By systematically correlating chemical profiles with antimicrobial screening results, the research will identify which of the above-mentioned compound classes drive antibacterial efficacy, enabling prediction of antimicrobial properties from chemical fingerprints alone and revealing structural features responsible for anti-MRSA activity. To facilitate future discovery, the project will establish INSBACT.com, a platform combining chemical databases with predictive tools enabling rapid determination of antimicrobial properties in unknown samples by matching chemical profiles against the comprehensive tested library.

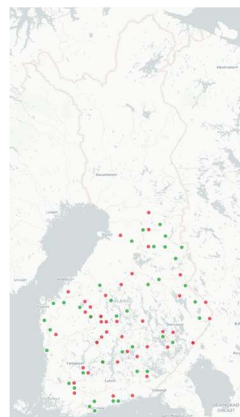


Figure 1. Sampling sites in Finland with various utilization backgrounds.

## Main results so far

At present, all samples have been prepared and analyzed using the anticipated methodologies, unveiling distinct bioactivities while elucidating the chemical fingerprints of each plant sample. Collectively, these findings paint a comprehensive picture of the chemical landscape across the investigated plant species. Since this dataset addresses numerous hypotheses and conceptual questions, one key approach is the comparative analysis of related plant species and their respective chemical compositions under varying environmental conditions. Figure [2] illustrates a comparison of three species within the *Vaccinium* genus, highlighting that members of the same genus do not necessarily exhibit identical patterns of compound expression. Figure [3] reveals another striking pattern demonstrated via an exemplary plant species: forest management history significantly influences plant bioactivity, with managed patches producing notably stronger antimicrobial compounds

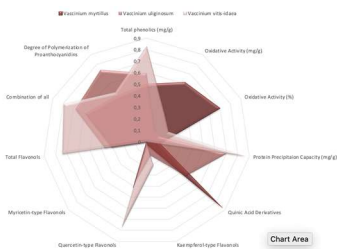


Figure 2. Comparison of different *Vaccinium* species based to their chemical profile

than their unmanaged counterparts. Addressing the second objective of this PhD—evaluating antimicrobial potential—MRSA screening further confirms the remarkable chemical complexity of forest plants. Extracts exhibit a wide spectrum of antimicrobial responses, with some compounds strongly suppressing bacterial growth while others surprisingly stimulate it. These findings are currently being connected with the exact chemical fingerprint and are being evaluated using the homemade analysis tool INSBACT.com.



Figure 3. Comparison of different bioactivity responses to forest management history

## The significance of my research for the research group and the whole research field

Both objectives of this PhD thesis—the evaluation of anthropogenic alterations in plant chemical profiles and the assessment of antibacterial activity in plant extracts—will generate extensive datasets. These data will be systematically curated and organized into comprehensive databases designed for accessibility, scalability, and adaptation to specific research needs. The resulting resources will not be restricted to members of the research group or university affiliates but are intended for eventual dissemination to the broader scientific community. While the successful completion of the project does not depend on external collaboration, its framework enables the integration of complementary methodologies. For example, the development and implementation of novel multiple reaction monitoring (MRM) methods could be incorporated to enhance analytical depth and expand the overall scientific impact of the work.

## Papers to be included in the PhD thesis

There are no papers yet to be included in this PhD thesis.

## A TANNIN BY ANY OTHER NAME: THE SEARCH FOR OPTIMAL STRUCTURES AND PROPERTIES OF HYDROLYSABLE TANNINS IN THE PLANT KINGDOM

Hilla Nieminen

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



hianie@utu.fi

**Research Director:** Prof. Juha-Pekka Salminen

**Supervisor(s):** Prof. Juha-Pekka Salminen and Dr. Marica Engström

**Funding:** Doctoral Programme in Exact Sciences (EXACTUS)

**Estimated time of PhD dissertation:** 2029

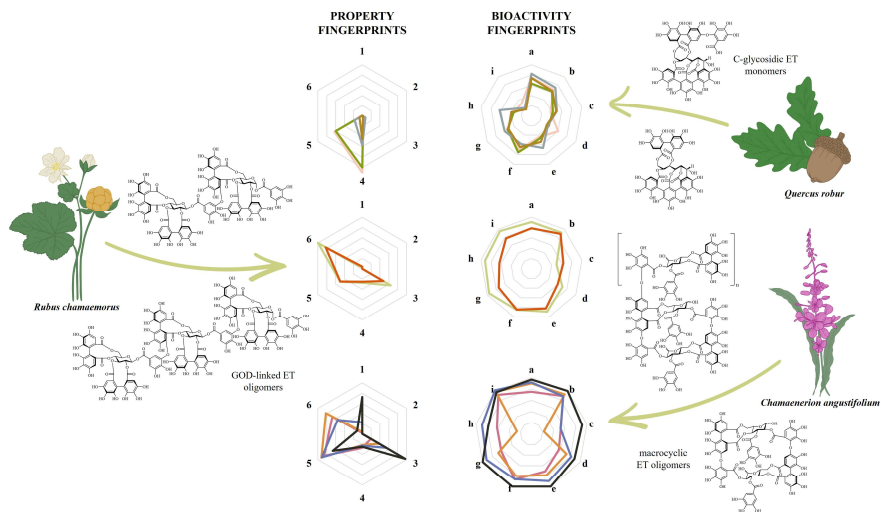
### Main aims of the PhD research

This PhD project aims to establish a comprehensive structure-property-bioactivity fingerprint library for hydrolysable tannins (HTs) to enable the prediction of their bioactivities from their key properties at the level of pure compounds and plant extracts. First, the library of property and bioactivity fingerprints will be created for a structurally diverse set of tens of model HTs representing all the major biosynthetic branches. The library will be used to identify key traits that determine biologically relevant activities, including those against priority pathogens as well as mammalian and insect herbivores. Second, the framework will be expanded to a phylogenetic scale by integrating comparative data from over 3700 plant species to map the distribution of more than 400 HTs and explore how their structural diversity is linked to plant evolution. Finally, the predictive power of the fingerprints will be tested through HT-HT interactions in mixtures that mimic different evolutionary scenarios, to assess whether the current HT composition of a given plant species outperforms man-made evolutionary options for the future, and how the carefully controlled interactions generate emergent properties not predictable from single-compound measurements.

### Main results so far

To widen the scope and maximize the resolution of the library of fingerprints, a novel method mimicking tannin-protein interactions was developed. This rapid approach was integrated with established techniques, including polyethylene glycol (PEG) and bovine serum albumin (BSA) well plate assays designed for tannin-macromolecule affinity measurements, and three types of liquid-liquid extractions measuring tannin lipophilicity indices. Several existing protocols were further optimized to meet the specific requirements of the research framework and ensure comparability across methods.

As a results, the project has already produced first predictive models that correlate calculated and experimentally measured activities. These models provide a shortcut for estimating properties and bioactivities using complete or partial fingerprint data, reducing the need for resource-intensive compound-by-compound testing. Preliminary analyses also reveal significant correlations between specific properties and antimicrobial activities of HTs (Figure 1), providing a foundation for upcoming phylogenetic studies.



**Figure 1.** Example property and bioactivity fingerprints of the major tannins from three plant species, each representing a different HT biosynthetic pathway. Measured properties: (1) lipophilicity measurement 1, (2) lipophilicity measurement 2, (3) amount of HT-BSA complexation, (4) oxidative activity, (5) amount of HT-macromolecule complexation modelled with the new method and (6) amount of HT-PEG complexation. Microbes used in the bioactivity tests: (a) *K. pneumoniae*, (b) *P. aeruginosa*, (c) *S. pyogenes*, (d) *E. faecalis*, (e) *S. maltophilia*, (f) *L. rhamnosus*, (g) *E. coli*, (h) *C. albicans* and (i) MRSA.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

The project establishes a robust fingerprint library and comprehensive correlations between properties and bioactivities, hopefully enabling reliable prediction of diverse biological effects from HT structures and especially from their selected, key properties. This significantly improves the accessibility of HT research by reducing the need to purify and fully characterize individual compounds. At the same time, the work builds directly on the pioneering efforts of our research group in the predictive modelling and structure-activity studies of tannins, while introducing a new complementary dimension to this research line.

Beyond methodological advances, the work improves our understanding of the chemical basis of the plant efficacy and provides tools for optimizing tannin composition of plant-derived products. By linking HT chemical diversity to ecological strategies such as herbivore defense, the research clarifies the evolutionary roles of tannins and helps identify promising yet unexplored plant lineages as sources of novel bioactive compounds, thereby advancing biodiversity research with a strong chemical and phylogenetic viewpoint.

### Papers to be included in the PhD thesis

There are no publications yet to be included in the PhD thesis.

## NEW ERA OF BIOPOLYMERS: NOVEL METHODS FOR SEPARATION, PURIFICATION AND MS/MS DETECTION OF RARE TYPES OF PROANTHOCYANIDINS

Sofia Rihko

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



scrihk@utu.fi

**Research Director:** Prof. Juha-Pekka Salminen

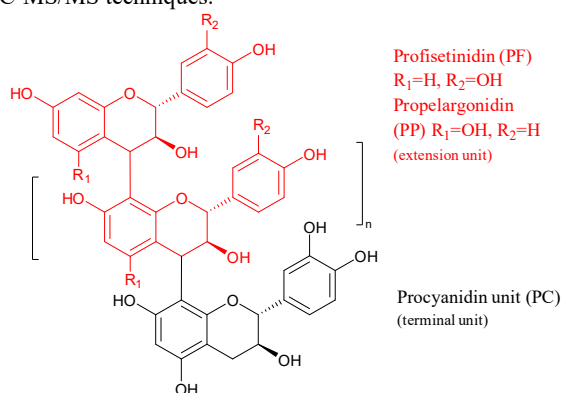
**Supervisor(s):** Prof. Juha-Pekka Salminen, Dr. Maarit Karonen

**Funding:** Department of Chemistry

**Estimated time of PhD dissertation:** 2029

### Main aims of the PhD research

The aim of this PhD work is to develop new types of selective, sensitive and highly informative compound group-specific ultrahigh-performance liquid chromatography-mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) tools for both propelargonidins (PPs) and profisetinidins (PFs) (Fig. 1). In addition, it aims to use the created methods for gaining better understanding of the chemical properties of various types of proanthocyanidins (PAs) and their effects against insect pests and selected set of microbes found in the WHO priority pathogens list. This approach increases our understanding of how the structural and compositional diversity of plant-derived PAs influences their chemical properties and corresponding ecological and medicinal functions, while expanding the chemical and bioactivity knowledge base that will guide future research of all tannin scientists into a more desired direction. This approach is the very first to reveal the bioactivity properties of PFs and PPs type of PAs using eloquent group-specific LC-MS/MS techniques.

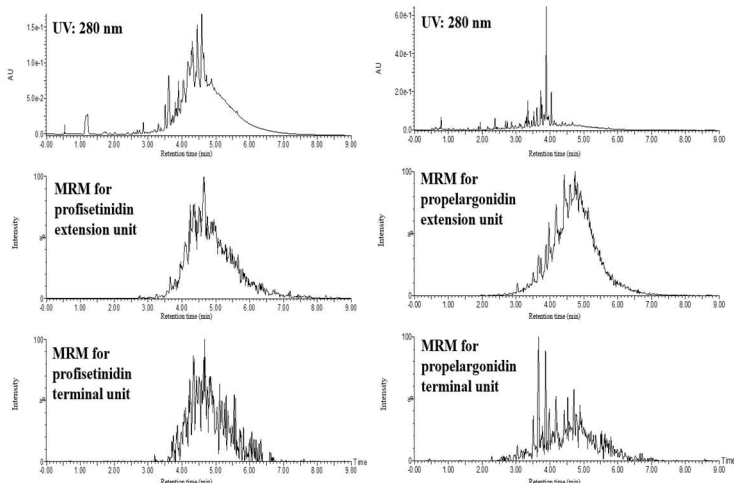


**Figure 1.** An example of proanthocyanidin polymer structure, procyanidin as terminal unit and profisetinidin or propelargonidin as extension units.

### Main results so far

I have purified several model compounds for both PPs and PFs by the help of Sephadex LH-20 gel chromatography and semipreparative HPLC. I developed a novel group-specific

quantitation method for PPs and PFs by optimizing a selection of precursor ions and corresponding product ions together with their specific cone voltages and collision energies for the Xevo TQ triple quadrupole mass spectrometer. Examples of results obtained with the developed group-specific methods can be seen in Fig. 2. In addition to PA types, this method is designed to detect their sizes as well. For this method to be fully functional and tested, validation needs to be completed in the near future. After validation the method will be supplemented by the use of Xevo MRT and size-exclusion chromatography.



**Figure 2.** Group-specific MRM methods reveal the specific distribution of profisetinidins (left) and propelargonidins (right) in plant extracts. This allows their true quantitation and determination of their mean degree of polymerization in any given plant sample.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

For many years, people have relied on natural products to treat diseases. In addition, they can also be found in food products like vegetables, nuts, fruits, spices and beverages. Safety, quality and efficacy are the key concerns of natural products. Developing new chromatographic methods is essential with analysis of natural products and are important for characterizing these products. Plant proanthocyanidins are especially challenging to analyze chromatographically since they are typically present in plants as mixtures of even hundreds of oligomers and polymers. Therefore new tools for chromatographic separation and MS detection are needed.

This research aligns with the Natural Chemistry Research Group's goal with developing analytical methods and understanding the diversity and chemistry of the plant kingdom. It will widen the LC-MS/MS toolkit for quantification and identification of compound groups, and will direct all tannin scientist to a more desired direction.

### Papers to be included in the PhD thesis

There are no publications yet to be included in the PhD thesis.

## NOVEL POLYMERIC ELLAGITANNINS: SEPARATION, DETECTION, ANTIMICROBIAL AND ANTIHERBIVORE ACTIVITY, AND DISTRIBUTION IN THE PLANT KINGDOM

Emmi Tuomi

Natural Chemistry Research Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



emmtuo@utu.fi

**Research Director:** Prof. Juha-Pekka Salminen

**Supervisors:** Prof. Juha-Pekka Salminen and Doc. Maarit Karonen

**Funding:** ACE-Forest Centre of Excellence (Research Council of Finland), Doctoral Programme in Exact Sciences (EXACTUS)

**Estimated time of PhD dissertation:** 2029

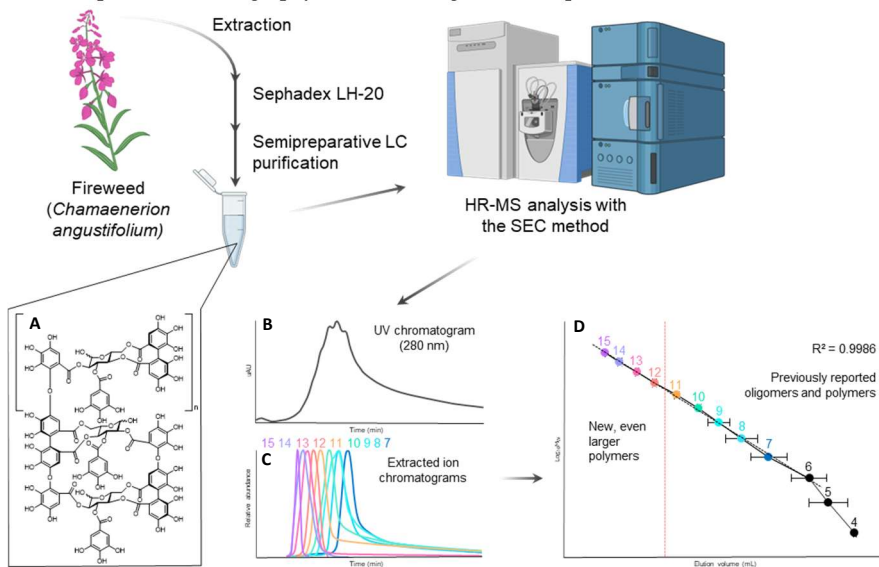
### Main aims of the PhD research

This PhD research focuses on novel polymeric ellagitannins and their separation, detection, antimicrobial and antiherbivore activities, and distribution in the plant kingdom. The rising resistance to antimicrobials is a threat to humans and animals and climate change is driving the northward expansion of previously southern insect pest species, threatening Finnish forests. Plants defend themselves by producing specialized metabolites, e.g. ellagitannins, that have antimicrobial and antiherbivore activities that improve with increasing oligomerization. During my Master's degree, I discovered from fireweed (*Chamaenerion angustifolium*) and common evening primrose (*Oenothera biennis*) a pentadecameric ellagitannin that was three times larger than any ellagitannin found by other research groups, along with novel polymeric ellagitannins ranging from a dodecamer to a tetradecamer. It is thus obvious that plants contain still much more complex types of specialized metabolites than ever expected or detected and quantified. Therefore, in this PhD, this knowledge gap will be addressed by developing novel size-exclusion chromatographic (SEC) tools for separating ellagitannin oligomers and polymers, coupled with two high-resolution mass spectrometers optimized for their detection and identification. Known ellagitannin-containing species will be screened for large ellagitannins using this SEC method to reveal their presence and distribution in the plant kingdom and plant phylogeny. The most promising novel ellagitannins will be purified from their best plant sources to determine their key chemical properties. Finally, these ellagitannins will be used together with 10 microbes to determine their antimicrobial properties and with three important insect pests of Finland to verify their efficacy as hidden plant defenses.

### Main results so far

A SEC method for polymeric ellagitannins has been developed and optimized. This new SEC method coupled with high-resolution mass spectrometry enabled the separation, detection and characterization of completely novel, previously unobserved, tellimagrandin I-based polymeric ellagitannins from dodecamer to pentadecamer (Figure 1) from *Chamaenerion angustifolium* and *Oenothera biennis*. These polymeric ellagitannins have not been previously reported to be found in any plant species. The hydrodynamic calibration curve (Figure 1D) for this method was linear ( $R^2 = 0.9986$ ) in the molecular range of 4,700–11,800 Da. By utilizing this calibration curve, this new method enables the discovery of the world's largest ellagitannin polymers by UV detection alone. This method was also used to purify oligomers

larger than heptamer, up to nonamer. Previously, the largest ellagitannin purified using reversed-phase chromatography was a tellimagrandin I heptamer.



**Figure 1.** The work flow of the first paper to be included in the PhD thesis. The structure of tellimagrandin I-based oligomers and polymers, n indicates the number of monomer units attached (A). The UV chromatogram (280 nm) (B) and the extracted ion chromatograms (C) of oligomeric and polymeric ellagitannins separated by the size-exclusion chromatography method from ellagitannin rich fraction of *Chamaenerion angustifolium*. The degree of oligo- or polymerization is indicated by the number above the peak. Hydrodynamic calibration curve obtained for the new size-exclusion chromatography method (D). (Some elements of this figure were created using BioRender.com)

### The significance of my research for the research group and the whole research field

After the discovery of the first polymeric ellagitannin in our research group, research into polymeric ellagitannins stalled for almost 15 years – this research now advances the field with major steps forward. This breakthrough reflects our research group’s long-term dedication to advancing ellagitannin analyses. This method development and its public distribution will make it possible also for others to separate and detect these largest ellagitannins of the plant kingdom. This is of crucial importance for the development of the international ellagitannin chemistry, since other research groups still work with pentamers at their most.

### Papers to be included in the PhD thesis

There are no papers yet to be included in the PhD thesis.

# MATERIAALIKEMIAN TUTKIMUSRYHMÄ

## MATERIAALIKEMIA – MODERNIN TEKNOLOGIAN PERUSTA

Prof. Carita Kvarnström, yliopisto-opettajat Dos. Pia Damlin ja Dos. Mikko Salomäki

*Materiaalikemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, 20014 Turun yliopisto*




<https://mcrgr.utu.fi/>

s-posti: [carita.kvarnstrom@utu.fi](mailto:carita.kvarnstrom@utu.fi)



*Kuva 1. Osa materiaalikemian tutkimusryhmästä.*

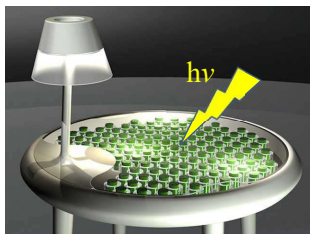
Toiminnalliset materiaalit, jotka arkikielessä tunnetaan ”älykkäinä materiaaleina”, reagoivat ympäristössä tapahtuviin fyysikaalisiin tai kemiallisiin ilmiöihin esimerkiksi muuntamalla ominaisuuksiaan kuten sähkönjohtavuutta tai väriä. Materiaalikemian tutkimusryhmässä <https://mcrgr.utu.fi/> tutkittavat materiaalit ovat sähköä johtavia, valoherkkiä, ionierkkiä tai katalyyttisesti aktiivisia. Yhteistä niille on, että niiden ominaisuuksia voidaan säädellä ulkoisin keinoin tai materiaalit itse mukautuvat kulloiseenkin fyysikaaliseen ja kemialliseen ympäristöönsä. Tutkittavat materiaalit ovat orgaanisia materiaaleja, kuten johdepolymeerejä, polyelektrolyyttejä ja hiilen uusimpia allotrooppeja fullereeneja ja grafeenia sekä näiden materiaalien komposiitteja. Ryhmässä kehitetään paitsi uusia materiaaleja myös uusia valmistus- ja analyysimenetelmiä materiaaleille.

	<b>Materiaalien synteesi</b>	<b>Analysimenetelmät</b>	<b>Käytännön sovellukset</b> 
	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 2D materiaalit</li> <li>▪ Komposiitti- ja hybridimateriaalit</li> <li>▪ Sähkö- ja fotokatalyyttiset materiaalit                             <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Johdepolymeerit</li> <li>▪ Ioniset nesteet</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ <i>In situ</i>-spektrosähkökemiat</li> <li>✓ FTIR- ja Raman</li> <li>✓ UV-Vis</li> <li>✓ Sähkönjohtavuus</li> <li>✓ Sähkökemiat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aurinkokennot ja energian varastointi                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Veden puhdistus</li> </ul> </li> <li>• Sähkökromiset ikkunat ja näytöt                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensorit ja katalyysi</li> </ul> </li> <li>• CO<sub>2</sub> hyödyntäminen uusiutuviissa polttoaineissa                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vedyn tuotanto</li> </ul> </li> </ul>

## Aurinkokennot ja energian varastointi

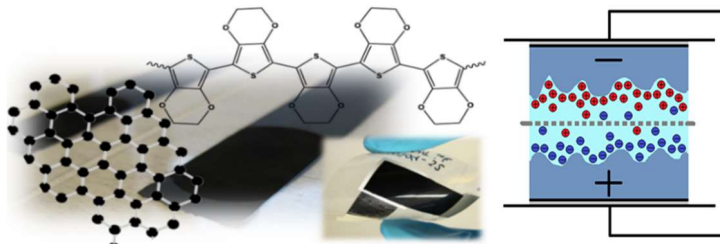
Aurinkokenno on laite, joka pystyy muuttamaan auringon säteilyn sähköenergiaksi. Arjesta tutut siniset aurinkokennot ovat ensimmäisen sukupolven aurinkokennoja ja niiden toiminta perustuu epäorgaaniseen piihin. Toisen ja kolmannen sukupolven aurinkokennot perustuvat orgaanisiin tai orgaanis-epäorgaanisiin hybridimateriaaleihin ja ne voivat olla ohuita ja taipuisia. Materiaalikeskeisen tutkimusryhmällä on pitkät perinteet toisen ja kolmannen sukupolven aurinkokennoihin soveltuviin materiaalien tutkimuksessa. Tutkimuksemme on keskittynyt lähinnä johdepolymeereihin sekä fullereenien johdannaisiin. Johdepolymeerit koostuvat konjugoituneesta hiilivetyketjusta. Konjugoitunut rakenne tarkoittaa, että ketjussa yksinkertaiset ja kaksinkertaiset sidokset vuorottelevat (Kuva 3). Konjugoituneen rakenteensa ansiosta johdepolymeerien sähköjohtavuutta voidaan muuttaa ulkoisen sähköpotentiaalilla eli lisäämällä tai riistämällä rakenteesta elektroneja. Aurinkokennoissa johdepolymeerit toimivat elektronin luovuttajina. Fullereenien tutkimus keskittyy C<sub>60</sub>-fullereenien johdannaisiin. Nämä johdannaiset sisältävät kompleksoivia ja itsejärjestymistä edesauttavia toiminnallisia ryhmiä. Fullereenijohdokset toimivat aurinkokennoissa elektroninvastaanottajina.

Bioaurinkokennot ovat energiatuotantoteknologia jossa käytetään hapettuvia fotoautotrofisia organismeja, kuten levää tai syanobakteereja, vihreän sähkön tuottamiseen. Kun vesi hajoaa yhteytymisreaktiossa, muodostuu hyvin energettisiä elektroneja, jotka on mahdollista siirtää ulkoiseen virtapiiriin. Bioaurinkokennon toiminnalle välttämätöntä on bioyhteensopiva ja läpinäkyvä elektronisiirtomateriaali kuten esimerkiksi orgaaninen johdepolymeeri poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni (PEDOT) (Kuva 3). Tämä teknologia tuo mukanaan kustannustehokkaan vaihtoehdon synteettisille valoenergiansiirtotekniikoille, kuten piipohjaiselle aurinkosähkölle. Tutkimustyö tehdään yhteistyössä Turun yliopiston molekulaarisen kasvibiologian ryhmän kanssa.



**Kuva 2.** Biopohjainen aurinkokenno tuottaa sähköä fotosynteesillä.

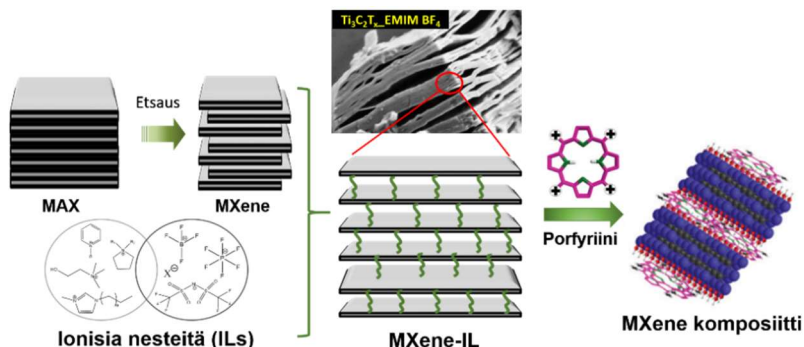
Ryhmässämme tutkitaan paitsi energian muuttamista valosta sähköenergiaksi myös sähköenergian varastoinnista. Autoilu on yksi merkittävimmistä kasvihuonekaasupäästöjen lähteistä, mutta sähköautojen määrä on kuitenkin edelleen hyvin alhainen. Yksi syy tähän ovat raskaat perinteiset akut, joiden vuoksi sähköautojen tehokkuus on heikko, ja joiden lataaminen kestää pitkään. Superkondensaattorit ovat yksi ratkaisu. Ne ovat energianvarastointisovelluksia, joiden toiminta perustuu sähkökemiallisen kaksoiskerroksen muodostumiseen elektrodin pinnalle, minkä vuoksi ne voidaan ladata nopeasti ja niiden elinikä on huomattavasti pidempi kuin akkujen. Ryhmässämme tutkitaan johdepolymeerien ja grafeenin komposiitteja aktiivisina komponentteina kevyissä ja taipuisissa superkondensaattoreissa (Kuva 3).



**Kuva 3.** Johdepolymeeri-grafeenikomposiitista (PEDOT-rGO) valmistettu joustava superkondensaattori ja sen toimintaperiaate.

Grafeeni on saavuttanut merkittävän aseman materiaalitutkimuksessa, koska se on erinomainen sähkön- ja lämmönjohde sekä mekaanisesti kestävin tällä hetkellä tunnettu materiaali. Tuiki tavallinen grafiitti koostuu löyhästi toisissaan kiinni olevista yhden hiiliatomin paksuisista grafeenilevyistä. Grafeenia voidaan valmistaa grafiitista erottelemalla siitä yksittäisiä levyjä tai hapettamalla grafiitti grafeenioksidiksi, joka muodostuu irrallisista hapettuneista grafeenilevyistä. Grafeenioksidin eriste, joten useimpia sovelluksia varten se on pelkistettävä takaisin grafeeninkaltaiseksi. Tutkimme erityisesti grafeenin valmistusta suoraan grafiitista mekano-kemiallisin menetelmin, grafeenioksidin kemiallista ja sähkökemiallista pelkistystä sekä grafeenilevyjen muokkaamista ionisilla nesteillä.

MXene-materiaalit ovat uusi kaksi-ulotteisten materiaalien ryhmä, joka löydettiin 2011. Verrattuna muihin kaksi-ulotteisiin materiaaleihin, kuten grafeeniin, MXene-materiaaleilla on hyviä ominaisuuksia, kuten erinomainen sähkönjohtavuus, hydrofobisuus, helposti muokattava pintakemia sekä yksinkertainen prosessointi. Kerroksellisen rakenteensa ansiosta MXene-materiaaliin voidaan sijoittaa erilaisia ioneja, orgaanisia molekyyliä ja jopa johtavia polymeeriketjuja kerrosten väliin, mikä lisää käytettävissä olevaa pinta-alaa. Esimerkiksi sijoittamalla litium-ioneja MXene-levyjen väliin tekee niistä hyviä ehdokkaita litium-ioni-akkujen anodi käyttöön. Jos taas funktionalisoidaan MXene-materiaali porfyriineillä, saadaan parannettua materiaalin fototermisiä ominaisuuksia (Kuva 4).



**Kuva 4.** Kaaviokuva MXene synteesisistä käyttäen ionista nestettä ja materiaalin funktionalisointi porfyriinillä.

Ionisilla nesteillä on osoitettu olevan suuri vaikutus johdepolymerien rakenteeseen ja sähkökemialliseen aktiivisuuteen. Ioniset nesteet ovat suurikokoisia ja epäsymmetrisistä orgaanisista ja epäorgaanisista kationeista ja anioneista koostuvia suolasulua, jotka ovat huoneenlämmössä nestemäisiä (Kuva 5). Ioniset nesteet eivät haihdu, minkä vuoksi niiden käyttö on turvallisempaa kuin orgaanisten liuottimien. Viime vuosina on valmistettu myös useita koliinipohjaisia ionisia nesteitä, jotka on luokiteltu biohajoaviksi. Käytämme ionisia nesteitä sekä kalvojen valmistuksessa että elektrolyytin itse sovelluksissa kuten superkondensaattoreissa.

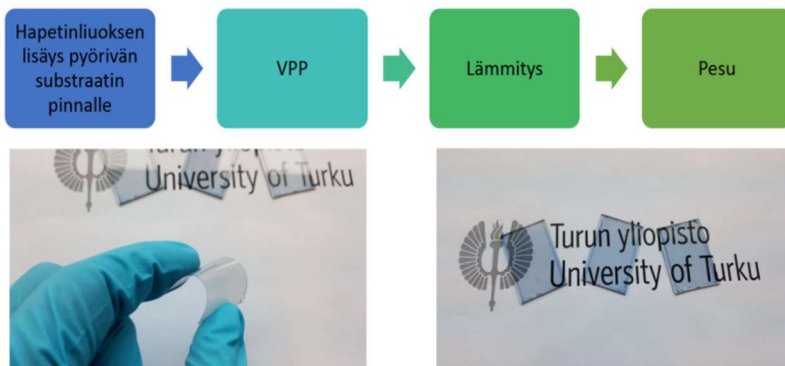


**Kuva 5.** Ionisia nesteitä

Sovelluksia varten on usein tarkoituksenmukaista valmistaa ohuita kalvoja. Ohutkalvoilla tarkoitetaan tässä yhteydessä kalvoja, joiden paksuus vaihtelee 1 nm – 1 µm. Ohutkalvoja valmistetaan ryhmässä usealla eri menetelmällä: itsejärjestäytyminen, vaihteittainen kerrostaminen, sähkökemiallinen polymerisaatio, höyryfaasipolymerisaatio sekä aerosoli- tai nebulisaatiopinnoitus. Sähkökemiallista polymerisaatiota käytetään erityisesti johdepolymeerikalvojen valmistuksessa. Tällä menetelmällä voidaan valmistaa kalvot suoraan sovellukseen käytettävään johtavaan pintaan hallitusti.

Vaihteittainen kerrostus on monipuolinen menetelmä, jolla voidaan muodostaa lähes mielivaltaisia eri komponentteja sisältäviä monikerroskalvoja lähes mille tahansa alustalle. Menetelmä voidaan käytännössä toteuttaa eri tavoin, mutta kaikissa peruserätyyppinä on kalvojen muodostaminen adsorboimalla pintaan vuorotellen positiivisesti ja negatiivisesti varautuneita molekyylejä. Aerosolipinnoituksessa pinnoitemateriaali sumutetaan paineilman avulla hienojakoisena aerosolina kalvoksi halutulle pinnalle. Usein menetelmässä käytetään pyörivää kohdepintaa homogeenisen kalvon aikaansaamiseksi. Aerosolipinnoituksella voidaan saavuttaa jopa nanometrimitaluokan tarkkuus kalvonkasvatuksessa. Nebulisaatiopinnoituksessa eli ultraääniväestöisessä pinnoitusmenetelmässä pinnoitemateriaalista muodostetaan hyvin hienojakoisen, silmälle näkymätön sumuvirtaus kohti pinnoitettavaa materiaalia. Kyseisellä menetelmällä voidaan minimoida arvokkaiden pinnoitemateriaalien kulutus jopa mikrolitratasolle.

Höyryfaasipolymerointi (vapour phase polymerization, VPP) on innovatiivinen menetelmä, jossa höyrystetty monomeeri on kontaktissa sopivalla hapettimella pinnoitetun substraatin kanssa (Kuva 6). Kyseisessä menetelmässä polymerointireaktio tapahtuu hapetinkalvo/höyryfaasi – rajapinnalla. VPP-menetelmällä on muutamia keskeisiä etuja verrattuna muihin käytössä oleviin polymerointimenetelmiin. Sen avulla voidaan valmistaa erittäin johtavia johdepolymeerikalvoja halutun substraatin pinnalle. Korkea johtavuus aiheutuu pääasiassa siitä, että VPP:ssä polymerointireaktio tapahtuu kiinteällä pinnalla, eikä liuoksessa, jossa liuoksen kuljetusominaisuudet johtavat usein tuotteen agglomeroitumiseen ja passiivisen materiaalin muodostumiseen. VPP:n avulla voidaan valmistaa myös hyvin läpinäkyviä johdepolymeerikalvoja, joita voitaisiin käyttää indiumtinaoksidin korvaajana esimerkiksi näyttösovelluksissa.

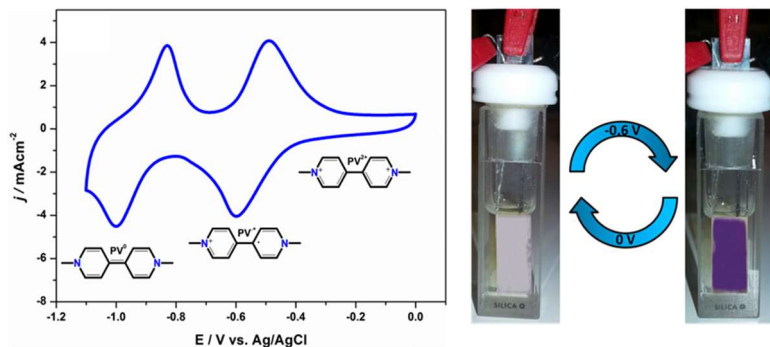


**Kuva 6.** Höyryfaasipolymerisaation vaiheet, reaktiokenno ja valmistettuja polymeerikalvoja lasi/PET substraateilla.

### Sähkökromiset ikkunat ja näytöt

Kuvittele ikkuna, jonka saat pimennettyä täysin nappia painamalla käyttämättä verhoja. Entä ikkuna, johon saat heijastettua kauniin kesäpäivän synkimpään kaamosaikaan, tai aurinkolasit, jotka vaihtavat väriä sen mukaan, kuinka paljon auringonvaloa niihin osuu. Sähkökromiset materiaalit vaihtavat väriään, kun niille asetetaan tietty potentiaali tai kun niissä tapahtuu hapetus-

pelkistysreaktio. Sähkökromisia materiaaleja ovat erilaiset metallien oksidit, johdepolymeerit, metallikompleksit ja viologeenit. Materiaalikemian tutkimusryhmässä tutkitaan viologeenien ja niiden erilaisten grafeeni- ja johdepolymeeriyhdistelmien sähkökromisia ominaisuuksia.

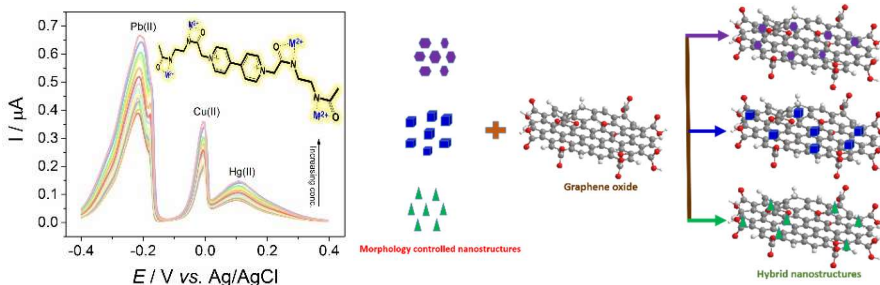


**Kuva 7.** Viologeenikalvot muuttavat väriään, kun niihin kohdistetaan negatiivinen jännite.

Viologeenit muodostetaan syanopyridiinimonomeereista sähkökemiallisella polymerisaatiolla suoraan johtavalle, läpinäkyvälle lasialustalle (Kuva 7). Viologeenikalvojen pysyvyyttä sekä värin vaihtumisen nopeutta on pystytty parantamaan muodostamalla komposiitteja grafeenin kanssa.

### Sensorit ja katalyysi

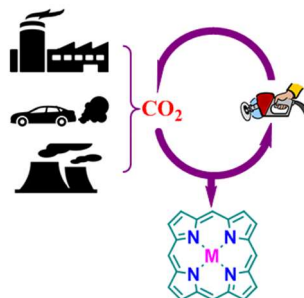
Paitsi että johdepolymeerejä ja grafeenia voidaan käyttää energian muuttamiseen ja varastointiin liittyvissä sovelluksissa, niitä voidaan hyödyntää myös erilaisissa antureissa. Ryhmässä on mm. valmistettu pelkistettyä grafeenioksidista paperin pinnalle kertakäyttöinen kaasuanturi, joka pystyy havaitsemaan 60 miljardisosan typpidioksidipitoisuuden. Myös viologeenikalvot voivat toimia antureina mm. erilaisille raskasmetalleille (Kuva 8). Ryhmässämme tutkittavilla materiaaleilla on lisäksi vielä katalyyttisiä ominaisuuksia. Viologeenien ja kultananopartikkelien on tutkittu katalysoivan 4-nitrofenolin pelkistymistä 4-aminofenoliksi. Grafeenioksidia voidaan myös hyödyntää katalyyttisissä sovelluksissa edullisena kantajamateriaalina. Pd- ja Pt-nanopartikkelit ovat mielenkiintoisia metallikatalyyttejä, mutta korkean hintansa vuoksi niiden soveltaminen käytännössä on hankalaa; kantajamateriaalia käyttäen katalyytin aktiivisuus saavutetaan huomattavasti pienemmällä määrällä metallia, mikä parantaa kustannustehokkuutta. Ryhmässämme tutkitaan pelkistettyä grafeenioksidia kantajana morfologialtaan erilaisille Pd- ja Pt-nanopartikkeleille. Näitä materiaaleja voidaan hyödyntää katalysin lisäksi antureissa.



**Kuva 8.** Viologeenikalvot soveltuvat raskasmetallien tunnistamiseen liuoksesta ja grafeenioksidia voi toimia edullisena kantajamateriaalina Pd- ja Pt-nanopartikkeleille.

## Hiilidioksidin hyödyntäminen uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa

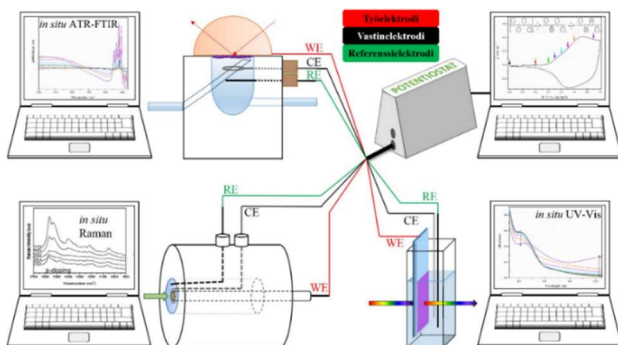
Uutena tutkimuskohteenaamme ovat makrosykliset metallikompleksit, porfyriinit, joita voidaan soveltaa hiilidioksidipäästöjen vähentämiseen. Porfyriineilla on monipuolinen molekyyilirakenne, jota voidaan räätälöidä selektiivisyyden parantamiseksi ja sähkökatalyyttisen tehokkuuden lisäämiseksi (Kuva 9). Tutkimuksemme pyrkii sekä uusien materiaalien valmistamiseen, että sähkökatalyyttisen reaktion kulun ymmärtämiseen yhdistämällä kehittyneitä karakterisointi-menetelmiä. Hiilidioksidin pelkistämiseen *in situ* menetelmät sopivat erityisen hyvin, koska syntyviä tuotteita ja reaktioiteitä pystytään näin karakterisoidaan. Tutkimuksen tulokset auttavat kehittämään lupaavia katalyyttimateriaaleja, joiden avulla hiilidioksidi voidaan muuntaa hyötypolttoaineiksi tai polttoaineen esiasteiksi. Sitomalla ilmastolle haitallista kasvihuonekaasua voidaan lieventää ilmaston lämpenemistä.



**Kuva 9.** Hiilidioksidin sähkökatalyyttinen pelkistus ja hyödyntäminen uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa.

## Analyysitekniikat: *in situ* spektrosähkökemiallisia

Jotta uutta materiaalia voidaan käyttää osana sovellusta, tulee sen ominaisuudet tuntea tarkasti. Materiaalikemian tutkimusryhmä keskittyy uusien materiaalien kehittämisen lisäksi uusien analyysimenetelmien kehittämiseen. Ryhmämme keskittyy pääasiassa menetelmiin, jotka yhdistävät spektroskooppisen rakennetutkimuksen sähkökemiallisten ominaisuuksien tutkimukseen. Näitä menetelmiä kutsutaan *in situ* –spektrosähkökemiallisiksi menetelmiksi, jotka suoritetaan liuosolosuhteissa. Tutkimme materiaaleja värähdysspektroskooppisten (FTIR, Raman, UV-Vis spektroskoopia) ja sähkökemiallisten menetelmien yhdistelmämenetelmillä (Kuva 10).



**Kuva 10.** Kaaviokuva ryhmässä käytetyistä *in situ* –spektrosähkökemiallisista tekniikoista.

## Tämänhetkiset projektit ja aiheet materiaalikemiallisia (<https://mcrg.utu.fi/researches/>):

- Energian varastointisovellukset: Elektrodimateriaalien ja erilaisten elektrolyyttien synteesi
- Veden puhdistus: 2D-materiaalien käyttö lääkeaineiden adsorptioon
- *In situ* spektrosähkökemiallisia: Materiaalien ominaisuuksien tutkiminen erilaisilla *in situ* -tekniikoilla
- Bio-aurinkokennomateriaalit: VPP menetelmällä valmistetut bioyhteensopivat johtavat polymeerit
- Katalyyttimateriaali: Funktionalisoidut porfyriinit funktionaalisen- ja älykkäänä materiaalina
- Vedyn tuotanto: 2D-materiaalien käyttö vedyn tuottamiseen

## HARTREE–FOCK–MENETELMÄ

Ella Haimakainen

Materiaalikemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



eehaim@utu.fi

Laskennallisen kemian modernit elektroniset rakennemenetelmät pohjautuvat useimmiten Hartree–Fock-menetelmään jollakin tavalla. Elektroniset rakennemenetelmät pyrkivät ratkaisemaan Schrödingerin yhtälön monielektronisille atomeille ja molekyyille, josta saataisiin tietoa niiden energiasta ja aaltofunktiosta [1]. Tämä on hyödyllistä, koska energian ja aaltofunktion avulla voidaan tutkia atomien ja molekyylien termokemialla, reaktioita ja spektroskopisia ominaisuuksia [1]. Schrödingerin yhtälöä ei voida kuitenkaan ratkaista eksaktisti monielektronisysteemeille, koska yhtälössä elektronien paikat ovat keskenään kytkeytyneet elektronien välisen repulsion takia [1].

Hartree–Fock-menetelmä tarkastelee tämän takia eksaktin repulsion sijaan keskimääräistä repulsiota [1]. Keskimääräisen repulsion laskemiseksi tarvitaan systeemin aaltofunktio, mutta koska sitä ei tiedetä, se arvataan esimerkiksi vedynkaltaisten atomiorbitaalien avulla, jotka voidaan määrittää eksaktisti [2]. Aaltofunktio koostuu spinorbitaaleista  $\varphi_i$ , joiden avulla muodostetaan Coulombin operaattorit  $\hat{J}_i$  ja vaihto-operaattorit  $\hat{K}_i$ , jotka antavat elektronien tunteman keskimääräisen repulsion [2]. Näiden operaattorien ja yhden elektronin Hamiltonin operaattorien avulla muodostetaan elektronien määrän verran Fockin operaattoreita  $\hat{F}_i$ , jotka muodostavat Schrödingerin yhtälöä vastaavat kaavan 1 Hartree–Fock-yhtälöt [1]. Yhtälöryhmän ratkaisu on uudet spinorbitaalit  $\varphi'_i$ , jotka minimoivat systeemin energian ja joukko yhden elektronin orbitaalienergioita  $\varepsilon_i$  [1].

$$\hat{F}_i \varphi'_i = \varepsilon_i \varphi'_i \quad (1)$$

Koska menetelmä alkaa aaltofunktion arvaamisesta, lopputulokseen päädytään iteratiivisesti muodostamalla uudesta aaltofunktiosta uudet operaattorit ja ratkaisemalla Hartree–Fock-yhtälöt uudestaan [1]. Toimenpidettä kutsutaan itseytyvän kentän menetelmäksi ja sitä jatketaan, kunnes aaltofunktiot eivät enää merkittävästi muutu iteraatiokierrosten aikana [2]. Systeemin elektroninen energia voidaan laskea lopullisten spinorbitaalien avulla kaavasta 2 [2].

$$E = \sum_i^{N_e} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_e} \left( \int \varphi_j'^* \hat{J}_i \varphi'_j \, d\tau - \int \varphi_j'^* \hat{K}_i \varphi'_j \, d\tau \right) \quad (2)$$

### Viitteet

- [1] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry. 3rd ed.; New York Academy of Sciences Series; John Wiley & Sons, Incorporated, 2017.
- [2] Atkins, P.; Friedman, R. Molecular quantum mechanics. 5th ed.; Oxford university press, 2011.

## VEDEN PUHDISTUS 2D-MXEENEILLA ( $Ti_3C_2T_x$ )

Jenny Lindgren

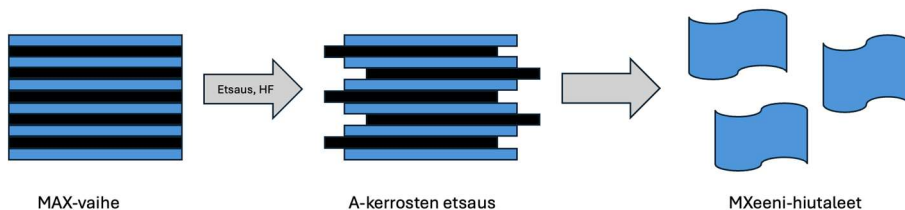


jenlin@utu.fi

Materiaalikemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Puhtaan ja juomakelpoisen veden tarve on kasvanut teollistumisen ja väestönkasvun myötä. Pintavesistöihin pääsee saasteita, kuten lääkeainejäämiä, raskasmetalleja ja orgaanisia väriaineita, esimerkiksi jäteveden laskemisen välityksellä. Veden puhdistukseen tarvitaankin uusia keinoja ja materiaaleja, joilla näitä saasteita voidaan poistaa. MXeenit ovat epäorgaanisia 2D-materiaaleja, jotka on löydetty vuonna 2011 [1]. MXeeneilla on monia suotuisia ominaisuuksia veden puhdistukseen, kuten erinomainen adsorptiokyky, suuri aktiivinen pinta-ala, hydrofiilisyys, huokoisuus sekä kemiallinen stabiilius [2].

MXeenien syntetisoiminen tapahtuu vesiliuoksessa, jossa MAX-rakenteesta poistetaan A-kerrokset etsyamalla. MAX-rakenteen yleinen kaava on  $M_{n+1}AX_n$ , jossa M on siirtymämetalli, A on useimmiten pääryhmän 13 tai 14 alkuaine, X on hiili ja/tai tyypitomi ja n on kokonaisluku väliltä 1–3. Tutkielmassani on keskitytty  $Ti_3C_2T_x$ -rakenteeseen, joka syntetisoidaan poistamalla  $Ti_3AlC_2$ -rakenteesta alumiinikerrokset (kuva 1).  $T_x$  tarkoittaa funktionaalista pintaryhmää, joka synteessin yhteydessä saadaan muodostettua MXeenin pinnalle.  $T_x$  voi olla etsauksessa käytetyistä kemikaaleista riippuen esimerkiksi fluori, hydroksyyliiryhmä tai ketonihappi. Funktionaalinen pintaryhmä antaa MXeenille sen kemialliset ominaisuudet, minkä vuoksi etsauksessa käytettävät kemikaalit on valittava huolella. Etsauksessa käytetään usein vetyfluoridin vesiliuosta, mutta sen voimakas myrkyllisyys rajoittaa sen käyttöä ja siksi turvallisemmille synteesisen menetelmille on kysyntää. Etsauksen jälkeen MXeenia pestään eli delaminoidaan edelleen MXeeni-materiaaleiksi, kuten kalvomateriaaleiksi tai jauhemaisiksi materiaaleiksi [3].  $Ti_3C_2T_x$ -MXeenien rakenteen ja pintaryhmien hallittu valmistus on tärkeää, jotta voidaan optimoida niiden vedenpuhdistusominaisuuksia ja hyödyntää niitä tehokkaasti tulevaisuuden ympäristöteknologiasovelluksissa.



Kuva 1: MXeenin kemiallinen etsaus MAX-rakenteesta MXeeni-hiutaaleiksi

### Viitteet

- [1] Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. *Adv. Mater.*, **2011**, 23 (37), 4248–4253.
- [2] Nashim, A.; Parida, K. *Sustain. Mater. and Technol.*, **2022**, 32, e00439.
- [3] Wu, Y.; Li, X.; Zhao, H.; Yao, F.; Cao, J.; Chen, Z.; Huang, X.; Wang, D.; Yang, Q. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 418, 129296.

## SÄHKÖKATALYTTISET MENETELMÄT UUSIUTUVIEN NESTEMÄISTEN POLTTOAINEIDEN TUOTANNOSSA

Pauliina Tolvanen



pstolv@utu.fi

Materiaalikemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Sähkökatalyyttiset prosessit voivat hyödyntää uusiutuvalla energialla tuotettua sähköä stabiilien kemiallisten yhdisteiden muodostamiseen. Pitkällä aikavälillä sähkökatalyyttiset prosessit voisivat merkittävästi vähentää kemianteollisuuden kasvihuonekaasupäästöjä ja mahdollistaa fossiilisiin polttoaineisiin perustuvan tuotantoketjun sähköistämisen uusiutuvilla energianlähteillä.[1]

Nestemäinen ammoniakki on noussut yhdeksi mahdolliseksi tulevaisuuden polttoainevaihtoehdoksi. Ammoniakkia voidaan tuottaa sähkökemiallisesti pelkistämällä typpikaasua ( $N_2$ ) ammoniakiksi ( $NH_3$ ). Ammoniakin tuottaminen sähkökemiallisesti voidaan tehdä uusiutuvilla energianlähteillä, mikä luo korvaavan vaihtoehdon nykyisin käytetylle Haber-Bosch-prosessille, joka vaatii korkean lämpötilan ja paineen sekä aiheuttaa merkittäviä kasvihuonekaasupäästöjä.[2]

Sähkökatalyyttisen hiilidioksidin pelkistyksen avulla hiilidioksidia voidaan muuntaa erilaisiksi kemikaaliksi raaka-aineiksi tai polttoaineiksi. [1]

### Viitteet

- [1] De Luna, P.; Hahn, C.; Higgins, D.; Jaffer, S. A.; Jaramillo, T. F.; Sargent, E. H. *Science*, **2019**, *364* (6438), eaav3506.
- [2] MacFarlane, D. R.; Cherepanov, P. V.; Choi, J.; Suryanto, B. H. R.; Hodgetts, R. Y.; Bakker, J. M.; Ferrero Vallana, F. M.; Simonov, A. N. *Joule*, **2020**, *4* (6), 1186–1205.

## GO BASED MEMBRANES FOR REMOVAL OF PHARMACEUTICALS FROM WASTEWATER.

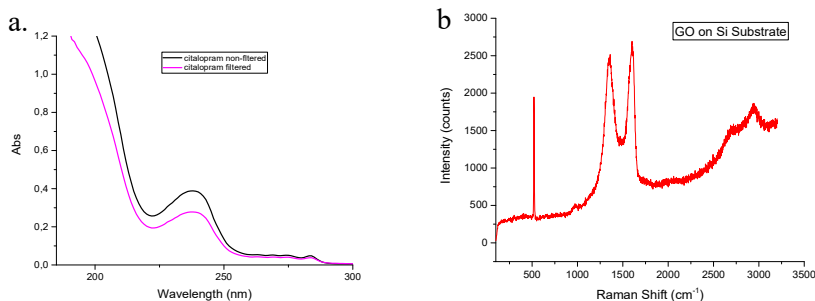
Chidimma Sophia Eberinwa<sup>1\*</sup> Joonna Huopalainen<sup>1</sup> Roni Hentula<sup>1</sup> and Prof. Carita Kvarnström<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materials Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



cseber@utu.fi

Pharmaceutical compounds are emerging contaminants frequently detected in wastewater, groundwater, and drinking water [1] due to incomplete metabolism and resistance to biodegradation, posing risks to human health and ecosystems. Conventional wastewater treatment plants are not specifically designed to remove these micropollutants, allowing their persistence in water bodies. Graphene oxide (GO)-based membranes have gained significant attention in water purification due to their high permeability and excellent selectivity. In this study, GO was synthesized at a concentration of 5 mg/mL using the Hummers method [2]. GO membranes were fabricated on a commercial PVDF support using the vacuum filtration technique. The resulting PVDF/GO membranes were evaluated for the removal of selected pharmaceutical compounds from aqueous solutions. Raman spectroscopy confirmed the successful synthesis of graphene oxide (GO), exhibiting characteristic D (~1350 cm<sup>-1</sup>) and G (~1580 cm<sup>-1</sup>) bands and the Si peak of 532 nm. UV-Vis spectroscopy showed a strong absorption peak at 230–235 nm with a weaker shoulder around 300 nm, confirming the formation of GO. Additionally, UV-Vis analysis of pharmaceutical solutions before and after filtration through the membrane indicated an observable decrease in the concentration after filtration.



**Fig 1.** (a) UV-Vis spectra of citalopram before and after filtration through PVDF/GO based membrane, (b) Raman Spectra of GO.

### References

- [1] Kümmerer, K. *J. Environ. Manage.*, **2019**, *90*, 2354–2366.
- [2] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339–1339.

## RAUDAN INDUSOIMA DOPAMIININ HAPETTUMINEN POLYDOPAMIINIKSI

Sofia Karivieri<sup>1\*</sup>, Majid Al-waeel<sup>1</sup> ja Mikko Salomäki<sup>1</sup>

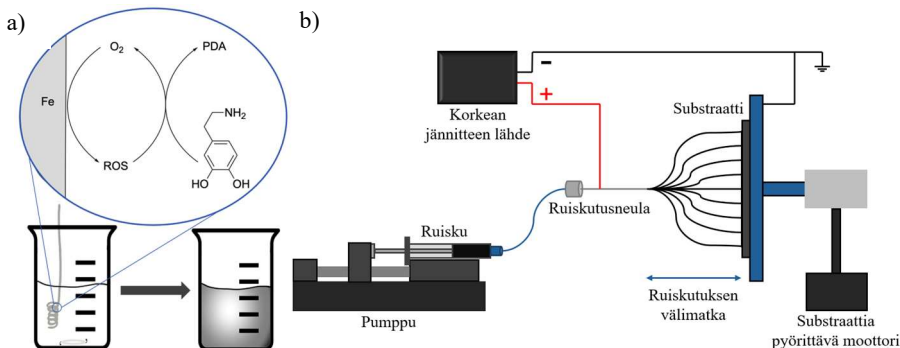
<sup>1</sup>Materiaalikemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



soekar@utu.fi

Keskushermoston välittäjäaineesta dopamiinista voidaan polymerisoida hapettamisprosessilla polydopamiinia (PDA), joka on edullinen ja luonnonmukainen materiaali. PDA:n erinomaisten kiinnittymisominaisuuksien vuoksi sillä voidaan pinnoittaa useita eri substraatteja. [1] Tavanomaisesti PDA:n synteesi toteutetaan emäksisissä olosuhteissa dopamiinin hapettuessa itsestään ilmassa olevan hapen avulla, mutta spontaani hapettuminen aiheuttaa kontrolloimattoman reaktion. Tässä työssä pyritään saavuttamaan edullinen, toistettava ja skaalautuva menetelmä syntetisoimalla PDA:a rauta-avusteisesti ilman lisättyjä kemikaaleja (kuva 1a). Tavoitteena on tutkia raudan vaikutusta PDA:n ominaisuuksiin samalla ymmärtäen synteessin mekanismeja. Lisäksi PDA-liuoksesta valmistetaan pinnoittamalla johtavia kalvoja, joiden sähkökemiallisia ominaisuuksia tarkastellaan.

Siirtymämetallien ionit edistävät kelatoivien biomolekyylien hapettumista [2]. Metallin ja dopamiiniliuoksen rajapinnalla muodostuu reaktiivisia happiradikaaleja, jotka toimivat ensisijaisena hapettavana tekijänä PDA:n synteessissä [3]. EPR:n (elektroparamagneettinen resonanssi) ja kumariiniin perustuvan fluoresenssimäärittelyksen avulla havaitaan hydroksyyliiradikaalin konsentraation kasvua rautalangan ollessa upoksissa dopamiiniliuoksessa. PDA:n onnistunut synteesi on varmistettu FTIR- ja XPS (röntgenfotoelektronispektroskopia)-analyyseilla. Hyödyntämällä elektrosuihkupinnoitusta (kuva 1b) PDA-liuosta on ruiskutettu eri substraateille, mutta ruiskutuksen parametreja pyritään vielä optimoimaan.



Kuva 1. a) Työssä käytetty synteessimetelmä b) Havainnollistus ruiskutussysteemistä.

### Viitteet

- [1] Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith P. B. *Science*, **2007**, *318*, 426–430.
- [2] Miller, D. M.; Buettner, G. R.; Aust, S. D. *Free Radic. Biol. Med.*, **1990**, *8*, 95–108.
- [3] Al-waeel, M.; Lukkari, J.; Kivelä, H.; Salomäki, M. *Langmuir*, **2024**, *40*, 20133–20148.

## EXPLORING SOLUTION-PROCESSED OLED DEVICE FABRICATION

Akseli Korkeamäki<sup>1\*</sup>, Hassan Qureshi<sup>2</sup>, Mikko Salomäki<sup>1</sup> and Konstantinos Daskalakis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Materials Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku

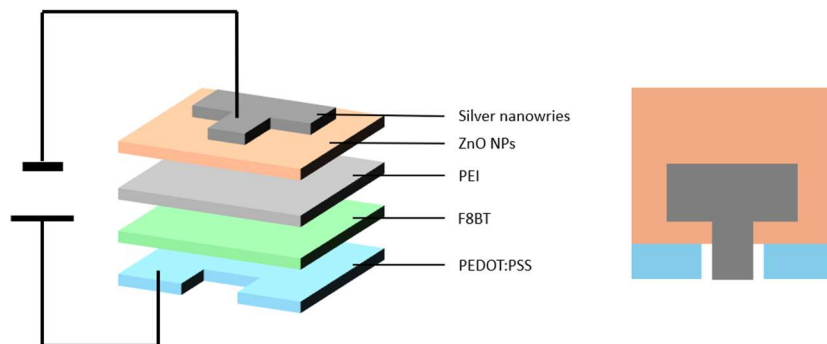
<sup>2</sup>Luminous Materials and Devices Group, Department of Mechanical and Materials Engineering, University of Turku



Solution-processable organic light-emitting diodes (OLEDs) are of significant interest for optoelectronic devices such as screens and lighting because they can enable low-cost and scalable manufacturing, especially in large areas and flexible substrates. Conventional OLEDs are typically fabricated with vacuum deposition which increases the cost and complexity of manufacturing. Developing OLED architectures that can be fabricated from solution and without the need for vacuum or highly costly equipment is of interest given the wide use of OLEDs. [1]

The aim of this work is to investigate the fabrication of a fully solution processable OLED device and explore the possible limitations and hurdles of this approach and the used layers. Even in the possible absence of fully functional devices, this work will provide insight into film formation, layer compatibility and fabrication measures in solution processable OLEDs.

A small emphasis is placed on the electrodes. The anode is PEDOT:PSS that is already utilized as a hole transport layer in conventional OLEDs. Given its high optical transparency, electrical conductivity and ability to enhance it, and ease of processing, it also fits well as an electrode in an OLED device. The top electrode is a network of silver nanowires deposited by spray coating. Other layers – F8BT, PEI, ZnO NPs - are deposited by spin coating.



**Figure 1.** The OLED device stack visualized from the side (left) and from the top (right)

### References

- [1] Woo, J. Y.; Park, M.-H.; Jeong, S.-H.; Kim, Y.-H.; Kim, B.; Lee, T.-W.; Han, T.-H. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2207454.

## KARHENNETUT PEDOT-ANODIT BIOAURINKOKENNOISSA: KOHTI PAREMPAA VIRRANTUOTTOA

Riku Kovanen<sup>1</sup>, Pulmu Eloranta<sup>1</sup> ja Pia Damlin<sup>1</sup>



[rskova@utu.fi](mailto:rskova@utu.fi)

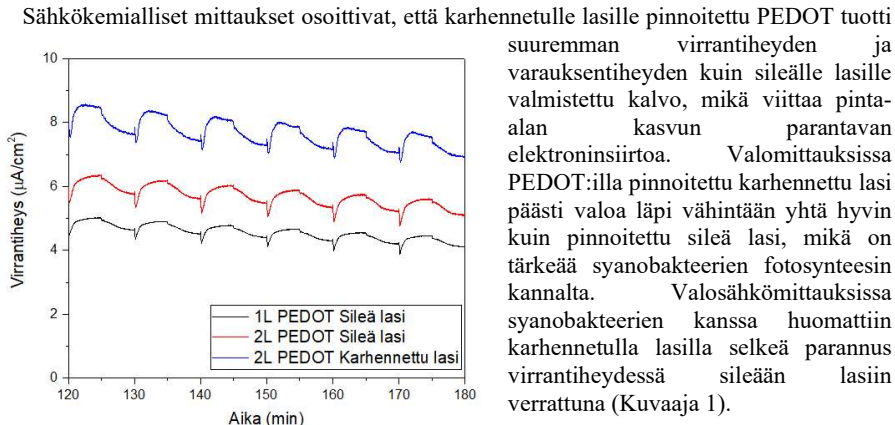
<sup>1</sup>Materiaalikemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Bioaurinkokennot hyödyntävät fotosynteettisiä mikro-organismeja muuntamaan auringonvaloa sähköksi. Elektronit, jotka karkaavat solusta fotosynteesin aikana, voidaan kerätä anodille, minkä vuoksi anodimateriaalin pintaominaisuudet ovat ratkaisevia kennon suorituskyvyllle. [1]

Projektissa käytetty anodimateriaali oli lasisubstraatille ohutkalvona pinnoitettu johtava polymeeri poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni (PEDOT). Se on läpinäkyvä, sinertävä kalvo, joka täten mahdollistaa auringonvalon läpäisyn syanobakteereille sen pinnalla. PEDOT pinnoitettiin höyryfaasipolymerisaatio-menetelmällä sekä sileille että mekaanisesti karhennetuille lasisubstraatille, jotta voitiin arvioida karhennuksen vaikutusta kalvon sähköisiin ja optisiin ominaisuuksiin.



**Kuva 1.** Havainnekuva siitä, miten bakteerien kontakti pinta-ala PEDOT-kalvoon kasvaa karhennetussa lasissa verrattuna sileään lasiin.



**Kuvaaja 1.** Valosähkämittauksia, jossa syanobakteerit altistettiin 4 tunnin ajan PEDOT-kalvon päällä valkoiselle valolle sykleissä, 5 minuuttia valo päällä, 5 minuuttia valo pois päältä.

### Viitteet

- [1] Wey, L. T.; Bombelli, P.; Chen, X.; Lawrence, J. M.; Rabideau, C. M.; Rowden, S. J. L.; Zhang, J. Z.; Howe, C. J. *ChemElectroChem.*, **2019**, *6*, 5375–5386.

## LÄÄKEAINEIDEN POISTAMINEN VESISTÄ MXENE-HYBRIDIKALVOJEN AVULLA

Nicola Nurmi, Joonas Huopalainen, Roni Hentula, Pia Damlin ja Carita Kvarnström

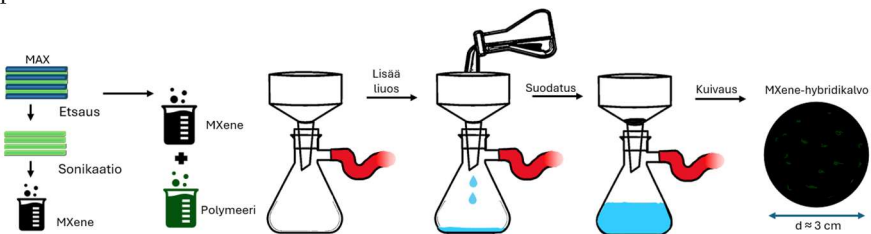


nrnurm@utu.fi

Materiaalikemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Lääketeollisuuden kasvaessa suuren kysynnän vuoksi lääkkeitä päätyy vesiin yhä enemmän. Tutkimuksen mukaan vesien lääkeainepitoisuudet voivat nousta jopa kymmeniin tuhansiin ng/L, mikä uhkaa vesisysteemien toimintaa ja voi edistää lääkeresistanssin kehittymistä. [1] Taustalla on lääkkeiden helppo saatavuus ja lisääntynyt käyttö, joiden seurauksena teollisuuden, eläinlääkityksen ja ihmisen erityyppisen kautta pieniä pitoisuuksia lääkkeitä päätyy vesiin. [1] EU:n uusi jätevesidirektiivi velvoittaa vähentämään lääkkeitä sisältäviä vesissä tulevia vuosikymmeninä [2], mikä korostaa tarvetta uusille tehokkaille puhdistusmateriaaleille.

Yksi mahdollisista ongelmanratkaisijoista voisi olla MXene-hybridikalvot. MXene ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) on kerroksellinen epäorgaaninen 2D-nanomateriaali, joka on joustava, muokattava ja helppo prosessoida sen hydrofiilisuuden vuoksi. [3] MXene:stä voidaan valmistaa kalvoja kuvan 1 mukaisella menetelmällä. Pelkästä MXene:stä valmistetussa kalvossa MXenehiutaleiden keskinäiset vuorovaikutukset ovat kuitenkin rajalliset, mikä aiheuttaa kalvon hajoamisen vedessä. Jotta kalvosta saadaan soveltuvampi vedenpuhdistukseen, lisätään rakenteeseen polymeerejä. Polymeerit ovat orgaanisia ja yleisesti myrkyttömiä, joiden ominaisuuksiin lukeutuvat erinomainen stabiilisuus, mekaaninen kestävyys ja muokattavuus. [3] Näistä materiaaleista valmistetut hybridikalvot ovat suuren pinta-alan omaavia, minkä seurauksena lääkkeitä adsorptio on tehokkaampaa. Hybridikalvojen kehittäminen tarjoaa lupaavan reitin kohti selektiivisiä, tehokkaita ja skaalautuvia ratkaisuja lääkkeitä poistamiseen vesistä.



Kuva 1. Kalvonmuodostus imusuodatuslaitteistolla.

### Viitteet

- [1] Wilkinson, J.; Boxall, A.; Kolpin, D. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2022**, *119*, e2113947119.
- [2] Directive (EU) 2024/3019 -Urban wastewater treatment, **2024**.
- [3] Assefa, H.; Subramaniam, S. K.; *Sci. Rep.*, **2025**, *15*, 34065.

## ELECTROPOLYMERIZATION AND LOW-TEMPERATURE ANALYSIS OF CONDUCTING POLYMERS FOR QUANTUM INTERFACE APPLICATIONS

Katariina Varpio<sup>1\*</sup>, Matilde Tubal<sup>2</sup>, Arvind Kumar<sup>2</sup>, Juho Luomahaara<sup>2</sup>, Pia Damlin<sup>1</sup>, Mika Prunnila<sup>2</sup>, Renan Loreto<sup>2</sup> and Carita Kvarnström<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materials Chemistry Research group, Department of Chemistry, University of Turku

<sup>2</sup>Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy, 02150 Espoo

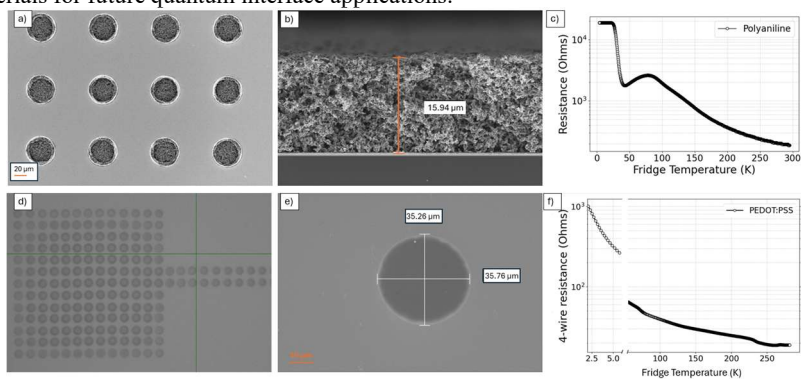


Conductive polymers are emerging as promising materials for integration and compatibility with back-end-of-line (BEOL) processing for superconducting devices and quantum technology interfaces. This thesis studies how polyaniline (PANI) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) can be incorporated for 3D integration of cryogenic and superconducting circuits.

In the first part of the study, PANI was electropolymerized and its conductivity studied after gold etching, and redoping steps for full BEOL process flow integration. I-V measurements at room temperature reveal that PANI can be produced and patterned for integration with circuits, and we have shown that its electrical resistance decreased during the designed workflow, indicating improved charge transport. Scanning electron microscopy (SEM) imaging revealed uniform films with good substrate adhesion (figure 1a and b), while low-temperature electrical measurements and micro-Raman spectroscopy provided insight into structural and electronic changes during the processing.

In the second part, PEDOT:PSS was patterned via inkjet printing using water-based PEDOT:PSS ink on several substrates, where printability and pattern uniformity was strongly influenced by drop spacing, substrate wetting, and post-bake treatment. SEM imaging showed stable printing and high uniformity for single-dot patterns (figure 1e). Optical profilometer was used to characterize topography of the printed structures and electrical resistance was measured from 300 K down to 4 K to evaluate low-temperature behaviour.

These studies give insights into PANI and PEDOT:PSS processing compatibility, patterning behaviour and low-temperature conductivity, supporting their potential use as materials for future quantum interface applications.



**Figure 1.** a) SEM images of PANI patterned in 50-micron diameter bumps b) SEM image of PANI cross section c) PANI resistance as a function of temperature d) microscope image of PEDOT:PSS pattern e) SEM image of PEDOT:PSS 4-layer drop f) PEDOT:PSS resistance as a function of temperature

## ELECTROSPRAY OF BIO-INSPIRED POLYDOPAMINE FILMS

Majid Al-waeel

Materials Chemistry Research Group, Department of  
Chemistry, University of Turku



maalwa@utu.fi

**Research Director:** Prof. Carita Kvarnström

**Supervisors:** Dr. Mikko Salomäki and Prof. Jukka Lukkari

**Funding:** M-ERA.NET, The University of Turku Graduate School (UTUGS) Doctoral Programme in Exact Sciences (EXACTUS), and The Turku University Foundation.

**Estimated time of PhD dissertation:** 2026

### Main aims of the PhD research

My research focuses on promoting sustainable chemistry by developing new, green, and efficient alternatives to conventional technologies. This is achieved through the use of carbon-based materials, particularly the catecholamine dopamine and its polymeric form, polydopamine (PDA). PDA is a unique and versatile material with strong adhesive properties. Its adhesive nature enables it to coat a wide range of substrates, including metals, ceramics, and other polymers, thereby enabling diverse surface modification applications. In addition, this research aims to establish electrospray deposition as a scalable technique for producing uniform PDA coatings with minimal material waste.

### Main results so far

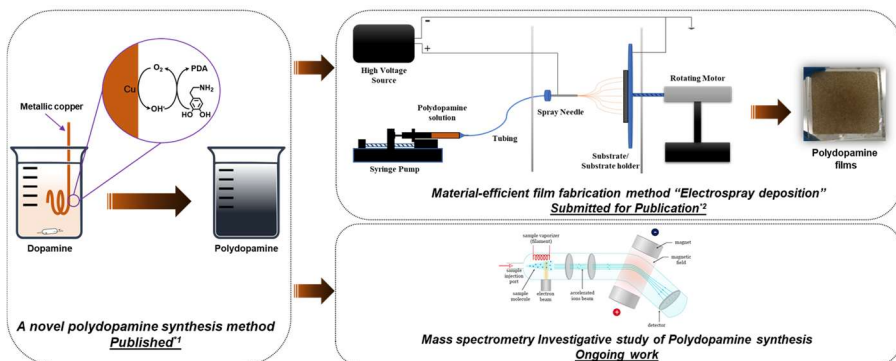
Although PDA is a versatile polymer, several challenges hinder its widespread application. One of the main limitations lies in its synthesis method. While conventional PDA synthesis is relatively simple, it typically requires either a chemical oxidant or an alkaline buffer to initiate the polymerization of dopamine to PDA. Once polymerization begins, however, the process is difficult to control or stop.

To address these challenges, this research introduces a new method for synthesizing PDA from dopamine. The proposed method is simple, easily controllable, and most importantly, sustainable. It relies on the spontaneous generation of reactive oxygen species on a metallic copper surface, which act as effective oxidizing agents to initiate the polymerization of dopamine. This novel oxidation approach has been reported in a peer-reviewed scientific publication.[1]

The second major challenge related to PDA concerns the deposition methods. Conventional film formation techniques, such as dip-coating, involve immersing substrates in PDA solutions. While this method can produce relatively uniform films, it is highly inefficient and results in significant material waste. Another commonly used film fabrication technique is drop-casting, which suffers from inherent limitations in film uniformity.

To overcome these limitations, we employed electrospray deposition (ESD), a technique that uses an electric field to generate a fine spray of charged droplets from a liquid solution. Although ESD is a complex method that requires the optimization of several parameters, including the applied voltage, flow rate, and needle-to-substrate distance, it offers substantial control over film formation and morphology.[2]

The final part of my research focuses on the oxidation process of dopamine to PDA. The previously mentioned copper-assisted synthesis method offers a key advantage in that the reaction proceeds relatively slowly. This slow reaction rate allows the detection and identification of intermediate species throughout the polymerization process using mass spectrometry analysis.



**Figure 1.** Graphical abstract illustrating the progression of the PhD research and the associated publications.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

As a member of the Materials Chemistry research group, focused on energy storage materials, this research is dedicated to developing sustainable energy storage solutions by synthesizing biodegradable materials. The significance of this research stems from the unique adhesion properties of PDA, which can be tuned by adjusting the oxidant and deposition parameters, enabling it to be coated onto various substrates such as metals, ceramics, and polymers. Consequently, PDA offers a promising opportunity for integration with other materials, such as MXenes, which are also being investigated in the research group.

### Papers to be included in the PhD thesis

- [1]. Majid Al-waeel, Jukka Lukkari, Henri Kivelä, and Mikko Salomäki. Heterogenous Copper(0)-Assisted Dopamine Oxidation: A New Pathway to Controllable and Scalable Polydopamine Synthesis. *Langmuir* 2024 40 (38), 20133-20148. DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c02460
- [2]. Al-waeel, M.; Bodesheimer, R.; Zimmerer, C.; Lukkari, J.; Salomäki, M. Electrospayed Polydopamine Coatings: Uniformity and Adhesion at Low Material Cost. Submitted to *Langmuir* for publication.

## ENGINEERING HIERARCHICALLY STRUCTURED ELECTRODES OF HYBRID MATERIALS FOR BIOPHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Pulmu Eloranta

Material Chemistry Research Group, Department of Chemistry,  
University of Turku



phe1or@utu.fi

**Research Director:** Prof. Carita Kvarnström

**Supervisor(s):** Dr. Pia Damlin, Prof. Yagut Allahverdiyeva-Rinne and Dr. Laura Wey

**Funding:** Doctoral Programme in Exact Sciences (EXACTUS UTUGS), Research Council of Finland (Photo-*e*-mat)

**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

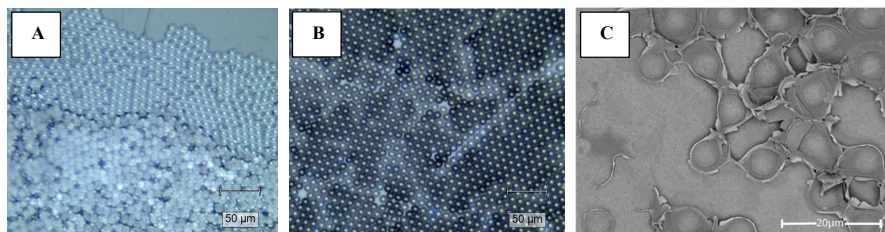
### Main aims of the PhD research

Conquering climate change is one of the greatest challenges of the modern world. For this goal, more sustainable, environmentally friendly and accessible solutions are needed across different research fields. Biological electrochemical systems called biophotovoltaic devices (BPVs) use oxygenic photoautotrophic organisms, such as cyanobacteria as biocatalyst, to convert sunlight into electricity. The driving biochemical reaction of BPVs is photosynthesis, whereby light catalyzes Photosystem II protein complex to perform water oxidation that releases electrons and oxygen as a by-product. The electrons from photosynthesis can exit the cells by exoelectrogenesis (also known as extracellular electron transfer) as a by-product of photosynthesis (called “photocurrent”). BPVs are a promising and green bio-inspired technology, however they require anode materials (electrode interfaced with the biocatalyst) that are renewable and biocompatible. Most BPVs use currently indium tin oxide (ITO) electrodes, which are highly conductive but costly and unsustainable. Thus, alternative, competitive and sustainable electrode materials are needed for these applications.

Atmospheric pressure vapor phase polymerization (AP-VPP) method can be used to polymerize organic conducting polymers (CPs) such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), on any substrate. These CP electrodes can compete with commercial ITO and be used as a more sustainable electrode material in BPV setup, since they are highly conductive, flexible, biocompatible and transparent. To enhance the performance of CP electrodes and to surpass the capabilities of ITO, different strategies can be utilized, such as nanoscale modification of anode surfaces. For this objective, complex electrode materials are fabricated by AP-VPP method. Hierarchical inverse opal (IO) PEDOT structures are created via sacrificial polystyrene (PS) bead template (3D structure) in addition to co-polymerizing metal alkoxide precursor tetraethyl orthosilica (TEOS) with organic monomer (EDOT) (2D nanoroughness). These electrodes will be further used in BPV system and evaluated with and without the model cyanobacteria *Synechocystis* sp. PCC 6803 under different dark and light cycles. Advanced bioelectrochemical methods, such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) rotating ring disk electrode (RRDE) and spectroelectrochemical (SEC) *in situ* methods can be used to study the biocatalyst-electrode interface and in this way to understand the mechanism of electron transfer.

### Main results so far

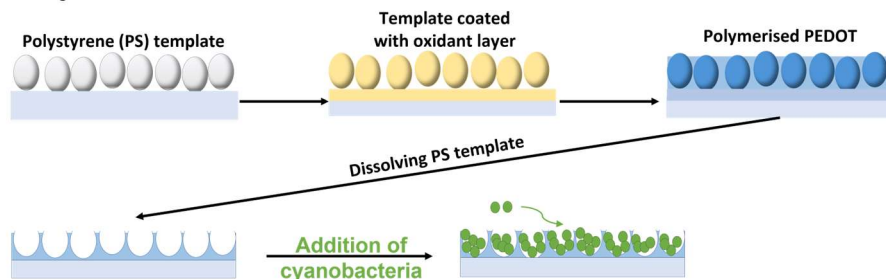
Until now the research has been aiming to fabricate the IO PEDOT and IO co-polymer electrode structures. Producing evenly spread PS bead templates on glass has been completed (**Figure 1A-B**).



**Figure 1.** PS template fabrication **A)** at the beginning of the project and **B)** at the moment. **C)** SEM-image of initial IO structure.

These PS templates have been successfully coated by polymerizing PEDOT or co-polymer (TEOS and EDOT co-polymerization) on top of a PS template using AP-VPP method (**Figure 2**). First the PS template is spin-coated with oxidant solution (iron(III) *p*-toluenesulfonate (tosylate) = FTS) and then placed into the AP-VPP chamber, where the polymerization of EDOT alone, or together with TEOS will occur. After polymerization, the sacrificial PS template is dissolved (**Figure 2**) with solvents like toluene or dichloromethane to obtain IO structures (**Figure 1C**). Last remaining trials dissolving the PS template are being currently performed.

Future work includes incorporating these electrode structures in a BPV setup to test their photoelectrochemical performance. In addition to IO electrodes, other electrode structures are being investigated.



**Figure 2.** Schematic representation of a possible hierarchical electrode structuring method.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Because of the current energy crisis and ongoing climate change, various biohybrid techniques and their popularity have been on the rise in recent years. The growing demand for sustainable energy solutions and materials has gathered a lot of interest. Studies on BPVs as a biocompatible and renewable electricity source is an important interdisciplinary research field. Our research group has already achieved success with our patented AP-VPP method by interfacing CPs with cyanobacteria. My ongoing research will open new developments and applications for the CP material by linking biology and materials chemistry, further enhancing the collaborative framework that also expands the expertise of the Materials Chemistry Research Group.

### Papers to be included in the PhD thesis

Manuscript is under preparation, focusing on inverse opal PEDOT and co-polymer electrode fabrication including comprehensive characterization and understanding of these materials.

## MXENE-BASED MATERIALS FOR REMOVAL OF PHARMACEUTICALS FROM WASTEWATER

Joona Huopalainen

Materials Chemistry Research Group,  
Department of Chemistry, University of Turku



jhuop@utu.fi

**Research Director:** Prof. Carita Kvarnström

**Supervisor(s):** Prof. Carita Kvarnström and Dr. Pia Damlin

**Funding:** Maa- ja vesiteknikan tuki, EXACTUS UTUGS, TOP-Säätiö

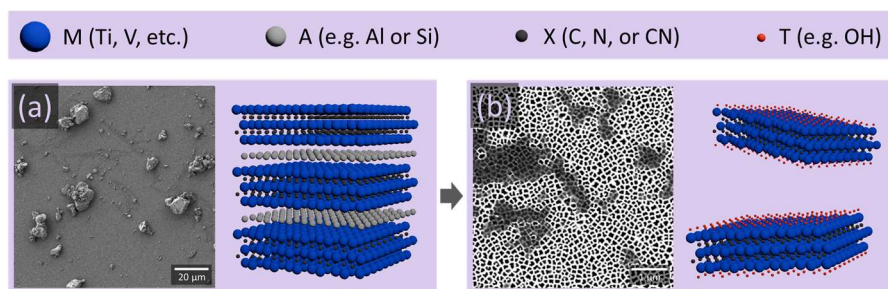
**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

### Main aims of the PhD research

In this research, we focus on finding solutions to the global problem of pharmaceutical pollutants. Wastewater remains one of the biggest emission pathways for pharmaceutical pollutants, since the current wastewater treatment methods are insufficient to remove the small pharmaceutical molecules. A class of 2D materials, called MXenes, have shown great potential to be used in water treatment. They have high surface area with tunable termination groups, which enables the efficient adsorption of pharmaceuticals. The high mobility of charge carriers in MXenes makes them great candidates for photo- and electrochemical water purification processes. Furthermore, the most used MXene,  $Ti_3C_2T_x$ , has been described as “practically nontoxic” and its precursors are abundantly available.

### Main results so far

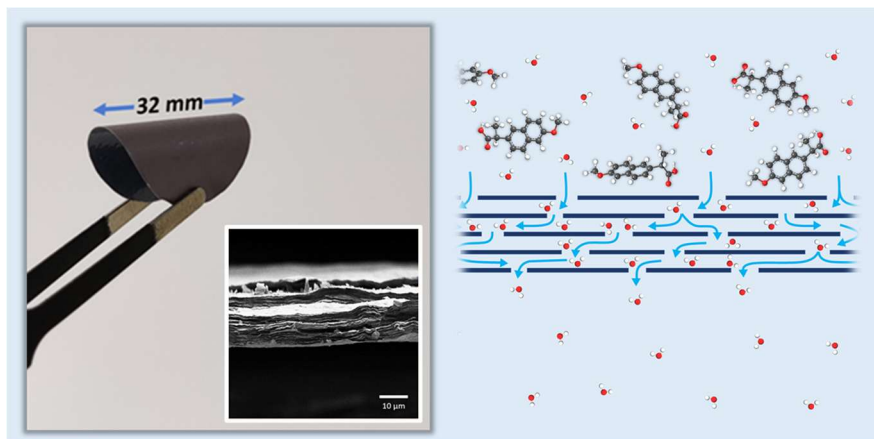
Delaminated MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) flakes have been obtained in the form of an aqueous dispersion by first etching the Al layers of MAX ( $Ti_3AlC_2$ ) using LiF/HCl solution followed by multiple washing cycles. (Figure 1)



**Figure 1.** Etching the A layer of MAX (a) to get delaminated MXene flakes (b).

Vacuum filtration of the resulting dispersion produces flexible, free-standing MXene membranes (Figure 2). By incorporating additional components into the dispersion prior to filtration, MXene-based membranes with enhanced properties can be fabricated. The lamellar structure and hydrophilic surface of these flexible membranes makes them promising

candidates to be used e.g. in forward osmosis. Our upcoming experiments aim to explore this potential further.



**Figure 2.** MXene membrane prepared by using vacuum filtration method.

So far, inconsistent behavior of the prepared  $Ti_3C_2T_x$  in the presence of aqueous solutions of pharmaceuticals have limited the progress. Currently, the research is focused on the reasons behind this inconsistency.

### **The significance of my research for the research group and the whole research field**

Composite and 2D materials have been a major research focus in our group, particularly in applications including solar cells, supercapacitors, electrochromic devices and  $CO_2$  reduction. However, the above-mentioned materials have also shown great properties to be used in water purification. Due to my research project and the recent research work done in our group, we are widening our expertise across various applications. Furthermore, it should provide more comprehensive understanding of the materials, which we are studying. With expertise in Materials Chemistry Research Group and in the whole University of Turku, we will provide high-quality research work to fight against the pharmaceutical pollution.

### **Papers to be included in the PhD thesis**

1. Huopalainen, J., Hentula, R., Hewavitharana, S., Damlin, P., Kvarnström, C., **2026**, Freeze-Drying-Induced Self-Crosslinking of MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) – Influence on Adsorption of Pharmaceuticals. (manuscript under preparation)

## NEW SUSTAINABLE IONIC PHASES FOR PERFORMANCE IMPROVEMENT OF BIODEGRADABLE SUPERCAPACITORS

Atte Kudjoi

Materials Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



atvaku@utu.fi

**Research Director:** Prof. Carita Kvarnström

**Supervisor(s):** Dr. Mikko Salomäki, Dr. Henri Kivelä and Prof. emeritus Jukka Lukkari

**Funding:** Fortum and Neste Foundation, Doctoral Programme of Exact Sciences.

**Estimated time of PhD dissertation:** 2027

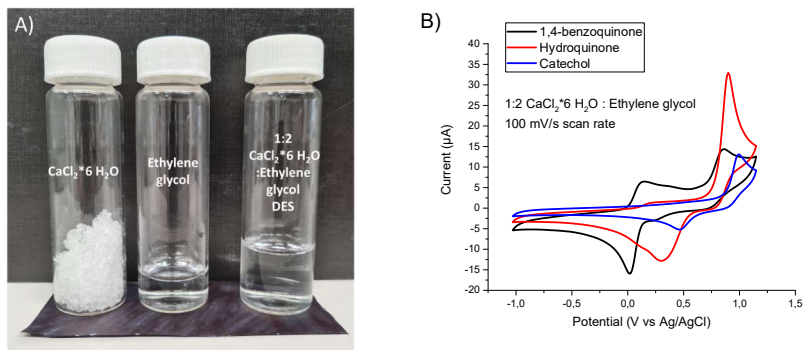
### Main aims of the PhD research

In this project we will study novel Type IV deep eutectic solvents (DES, which are eutectic mixtures of Brønsted or Lewis acids that are liquid at room temperature) to be used as sustainable and biodegradable ionic phases for biodegradable supercapacitors. The project consists of three parts: (1) preparation and physicochemical characterization of new type IV DESs. Then, (2) the electrochemical and dynamic studies of the selected systems are performed to further characterize the systems and it will help in choosing of the preferred systems to final phase. In the final phase (3), the selected systems are employed and studied as a part of a biodegradable supercapacitor device.

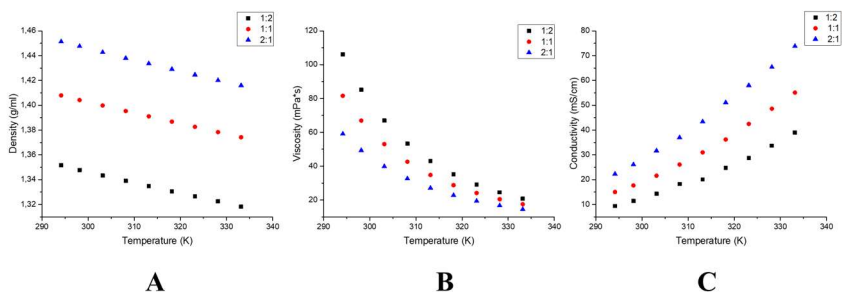
### Main results so far

For further characterization systems consisting of calcium chloride hexahydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) and ethylene glycol (EG) have been selected with molar ratios of 1:2, 1:1 and 2:1 of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}:\text{EG}$ . These were subjected to basic physicochemical characterization, where their densities, viscosities and conductivities were measured as a function of temperature from 21 °C to 60 °C (Fig. 2). NMR-spectroscopy measurements are used to study the molecular scale dynamics of the DESs and their overall water content.

Electrochemical characterization with cyclic voltammetry (CV) was done to determine the potential window of the selected DESs. Using 1,4-benzoquinone, hydroquinone and catechol, proton coupled electron transfer reactions have been studied (Fig. 1B). The pH of the DESs has been studied as it plays a critical role in the electrochemical reactions, and using several methods show that the DESs are acidic in nature.



**Figure 1.** A) The reagents and the product; left to right:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , ethylene glycol and the 1:2 molar ratio DES at room temperature. B) Electrochemical behavior of 10 mM 1,4-benzoquinone, hydroquinone and catechol in DES of 1:2-ratio of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ :EG using cyclic voltammetry with scan rate of 100 mV/s vs Ag/AgCl-reference electrode.



**Figure 2.** Behavior of A) density, B) viscosity, and C) conductivity as a function of temperature. Molar ratios presented as ratios of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ :EG.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Interest in biodegradable electronics has increased in the past years the amount of electronic waste increases (~40 metric tons per year) and the impact on health for humans and the environment is severe. As such, these devices need a power source which is also biodegradable, both the electrode materials and the ionically conducting phase. As the idea of using DESs as these ionically conducting phases is quite novel, this study will help furthering the knowledge on using them as ionically conducting phases. The study also connects with other projects in our research group, where these sustainable electrode materials for supercapacitors are prepared.

### Papers to be included in the PhD thesis

Two manuscripts are under way, one focusing on physicochemical characterization of the DESs and other one focusing on the electrochemistry of quinone-species in them.

## NEW MATERIALS FOR HYDROGEN PRODUCTION: COATING TECHNIQUE EFFECTS ON HYDROGEN BUBBLE DYNAMICS IN ALKALINE WATER SPLITTING

Vinh Nguyen

Materials Chemistry Research Group, Department of  
Chemistry, University of Turku



tnguy@utu.fi

**Research Director:** Prof. Carita Kvarnström

**Supervisor(s):** Prof. Carita Kvarnström and Doc. Dr. Mikko Salomäki

**Funding:** Doctoral Programme in Exact Sciences (EXACTUS) Foundation, Real Estate Foundation.

**Estimated time of PhD dissertation:** 12/2028.

### Main aims of the PhD research

Hydrogen is widely recognized as a key energy carrier in the transition toward low-carbon energy systems. When produced using renewable electricity through water electrolysis, hydrogen provides a pathway for carbon-neutral energy storage and enables the decarbonization of sectors that are difficult to electrify directly, including heavy industry and long-duration energy storage. As a result, electrochemical water splitting has become a central focus in sustainable energy research and is considered a promising technology for large-scale hydrogen production in future energy systems.

A central bottleneck in hydrogen evolution efficiency is gas bubble management at the electrode surface. Persistent bubble adhesion blocks active sites, restricts mass transport, and elevates effective overpotential. The morphology, porosity, and wettability of the catalyst coating layer directly govern these bubble dynamics. All three are shaped by how the coating is deposited.

The current objective of this PhD research is therefore to investigate how catalyst deposition methods influence hydrogen bubble dynamics during electrochemical water splitting. The study focuses on NiCo layered double hydroxide (NiCo-LDH) catalysts deposited onto conductive electrodes using several coating techniques, including electro-spraying, sonication-assisted spraying, spin coating, and dip coating. By systematically comparing these approaches, the research aims to determine how variations in catalyst morphology affect bubble formation and detachment during hydrogen evolution.

### Main results so far

NiCo-LDH has been successfully synthesized via co-precipitation, and a compatible binder system has been identified that maintains firm catalyst adhesion on the electrode substrate under highly aggressive conditions, 3 M KOH electrolyte with continuous stirring. Identifying a stable binder at this alkaline concentration was a critical prerequisite, as most conventional binders delaminate rapidly under such conditions, rendering the electrode inactive. This result confirms that the electrode preparation protocol is robust enough to support reliable electrochemical testing.

The next phase of the project will deploy high-speed camera imaging to monitor gas bubble behavior in real time during the hydrogen evolution reaction (HER). Key parameters to be

extracted include bubble nucleation site density, growth rate, detachment frequency, and surface coverage ratio across the four coating techniques. Correlating these optical observations with simultaneous electrochemical data will reveal how coating morphology directly governs gas-management efficiency, and ultimately which deposition method delivers the best hydrogen production performance.

### **The significance of my research for the research group and the whole research field**

This work introduces *in situ* optical bubble diagnostics as a complementary tool alongside standard electrochemical methods, giving the group a new mechanistic window into electrode-interface behavior that goes beyond overpotential metrics alone. The comparative dataset across four coating techniques provides a directly actionable basis for future electrode fabrication decisions within the group.

For the wider field, the project addresses a gap that electrocatalysis literature routinely overlooks: how deposition technique — not just catalyst composition — determines gas-management behavior and therefore hydrogen throughput. The methodology is transferable to other LDH and transition-metal systems, and the findings are expected to inform electrode design guidelines for scalable alkaline electrolyzers targeting industrial hydrogen production.

### **Papers to be included in the PhD thesis**

1. Modified Titanium Carbides as Different Dimensional Catalysts (1D, 2D and 3D) for Hydrogen Production – In review.
2. Coating Technique Effects on Hydrogen Bubble Dynamics in Alkaline Water Splitting – Under preparation

# RADIOFARMASEUTTISEN KEMIAN TUTKIMUSRYHMÄ

## RADIOFARMASEUTTINEN KEMIA: PET RADIOLÄÄKKEIDEN TUTKIMUS JA KEHITYS

Prof. Anu Airaksinen, Apulaisprof. Xiang-Guo Li ja Prof. emer. Olof Solin

*Radiofarmaseuttisen kemian tutkimusryhmä, Lääkekehityksen kemia, Kemian laitos,  
Valtakunnallinen PET-keskus, 20014 Turun yliopisto*  
s-posti: [anu.airaksinen@utu.fi](mailto:anu.airaksinen@utu.fi), [xiali@utu.fi](mailto:xiali@utu.fi) ja [olof.solin@utu.fi](mailto:olof.solin@utu.fi)  
Kotisivut: <https://turkupetcentre.fi/research-strategy/pet-radiochemistry-research/>

Positroniemissiotomografia (PET) on tärkeä diagnostinen kuvantamismenetelmä, jota hyödynnetään paljon myös lääketutkimuksessa ja -kehityksessä. PET kuvantaminen perustuu potilaalle annostellun kohteeseensa kertyvän radiolääkkeen havaitsemiseen kehon ulkopuolelta PET kameralla. PET kuvauksessa käytettävät radiolääkkeet on leimattu radionuklidilla, joka hajotessaan emittoi positronin. Kun positroni kohtaa kehossa elektronin, tapahtuu annihilaatio. Tällöin syntyy kaksi saman energistä ja vastakkaisiin suuntiin kulkevaa gammakvanttia, jotka voidaan rekisteröidä potilaan ympäröivällä PET kameralla. PET kuvauksen käyttötarkoituksen määrää annosteltava radiolääkemolekyylisi; sen jakauma ja sitoutuminen kohdeproteiiniinsa. Tämän vuoksi menetelmää kutsutaan myös molekyylikuvantamiseksi. Radiolääkeainemolekyylin radiokemialliset ominaisuudet, sitoutumisen spesifisyys ja muut farmakokineettiset ominaisuudet puolestaan vaikuttavat merkittävästi siihen, mikä PET kameralla rekisteröidyn kuvan diagnostinen arvo on. Radiofarmaseuttisella kemialla on siten hyvin keskeinen rooli PET kuvantamisessa.

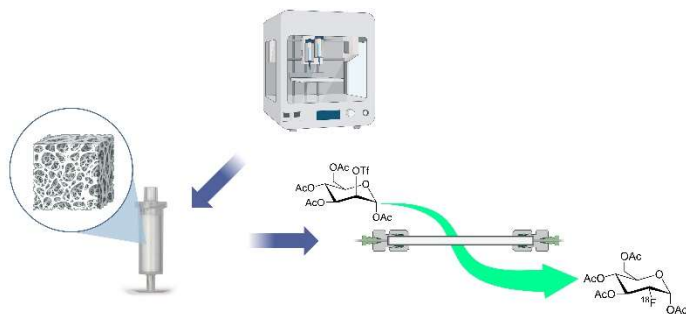


**Kuva 1:** Radiolääkkeen valmistus potilaan kuvausta varten

PET kuvantamisessa käytettävät radionuklidit ovat lyhytikäisiä ja niistä useimmat tuotetaan hiukkaskiihdyttimellä eli syklotronilla lähellä radiosynteisilaboratoriota. Yleisimmin käytettyjä radionuklideja ovat:  $^{15}\text{O}$  ( $T_{1/2} = 2.0$  min),  $^{13}\text{N}$  ( $T_{1/2} = 10.0$  min),  $^{11}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 20.4$  min),  $^{68}\text{Ga}$  ( $T_{1/2} = 67.7$  min) ja  $^{18}\text{F}$  ( $T_{1/2} = 109.8$  min). Radiolääkkeiden kliinisessä tuotannossa syklotronilla tuotettu radionukklidi kuljetetaan automatisoidusti puhdistilassa sijaitsevaan lyijykaappiin, jossa radiolääkeaineen synteesi, puhdistus ja radiolääkkeen formulointi tapahtuvat automatisoidusti hyvien valmistustapojen (Good Manufacturing Practices, GMP) mukaisesti. Lopputuotteesta otetaan näyte, josta tehdään laadunvarmistus ennalta määrättyjen kriteerien mukaisesti. Jos laatuvaatimukset täyttyvät, radiolääke vapautetaan käyttöön ja se voidaan annostella potilaalle (Kuva 1). PET keskuksen radiolääkkeiden kliinisestä tuotannosta vastaavat dosentit Sarita Forsback ja Anna Kirjavainen.

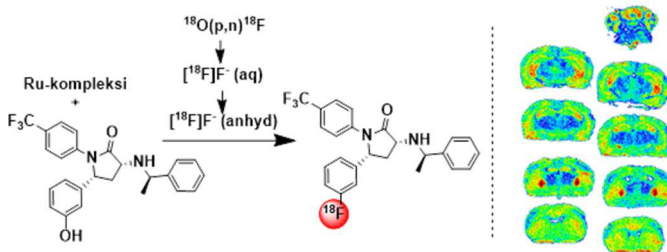
PET kuvantaminen perustuu potilaalle annostellun kohteeseensa kertyvän radiolääkkeen havaitsemiseen, ja PET kuvan diagnostinen hyöty riippuu radiolääkemolekyylin radiokemiallisista ja farmakologisista ominaisuuksista. Radiolääkeainemolekyylin rakenteen tai synteisimenetelmän optimoinnilla voidaan PET kuvan laatua parantaa. Radiolääkeaineiden rakenteen ja

synteesimenetelmien optimointi ovatkin merkittäviä tutkimuskohteitamme. Tutkimusryhmässämme radiolääkekandidaatteja kehitetään myös uusiin sitoutumiskohteisiin mahdollistaen täysin uusien diagnostisten PET menetelmien kehitystyön.



**Kuva 2.** 3D-tulostettu funktionaalinen materiaali fluori-18 konsentroidiin radiosynteesireaktorissa.

Viime aikaiset merkittävät edistysaskeleet materiaalikemian ja 3D-tulostimien kehityksessä ovat luoneet uusia mahdollisuuksia radiosyntetiikassa tarvittavien reaktorien kehitykseen. Mahdollisuudet tulostaa kemikaaliresistenttejä ja termisesti kestäviä muoveja mahdollistaa monimutkaisten virtausreaktorien valmistuksen. Haasteena funktionaalisten materiaalien kannalta on niiden terminen stabiilius korkeissa tulostus lämpötiloissa. Selektiivinen Laser-sintraus, missä muovipartikkeleita sulatetaan toisiinsa tehokkaalla laserilla, antaa mahdollisuuden kehittää huokoisia reaktio kanavia ja samalla sitoa funktionaalisia materiaaleja itse reaktorikanavan pintaan. Ryhmässämme pyrimme kehittämään uusia virtauskemian menetelmiä ja funktionalisoituja 3D-tulosteisia virtausreaktoreita radiosyntetiikan tarpeisiin (PI Savela).

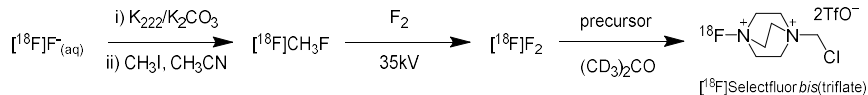


**Kuva 3.** Vasemmalla kuvassa  $[^{18}\text{F}]$ FPATPP merkkiaineen synteesi rutenium-välitteisesti. Oikealla merkkiaineen jakautuminen terveän hiiren aivoleikkeissä. Lahdenpohja et al. ACS Chem Neurosci (2020) 11, 2009.

Erinomainen esimerkki uusien pienimolekyylisten merkkiaineiden kehitystyöstä on kannabinoidi-1 (CB1) reseptoriin sitoutuva  $[^{18}\text{F}]$ FPATPP.  $[^{18}\text{F}]$ FPATPP merkkiaineen synteesissä elektronirikkaan aromaattisen aseman leimaus saatiin toteutettua nukleofiilisellä  $^{18}\text{F}$ -fluoridilla rutenium-välitteisesti. Merkkiaineella voidaan kuvantaa CB1-reseptorien jakaamaa elimistössä.

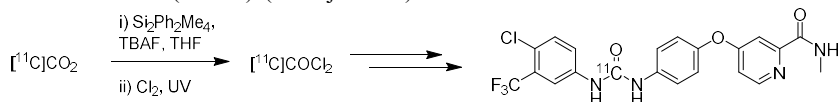
Kyseinen merkkiaine on kehitetty ryhmässämme (PI Kirjavainen) ja olemme tutkineet sen sitoutumista ja jakautumista prekliinisesti (Kuva 3).

Nukleofiilinen leimausreaktio on yleisimmin käytetty  $^{18}\text{F}$ -fluorausmenetelmä. Kaikkia rakenteita ei voida kuitenkaan leimata nukleofiilisesti, minkä vuoksi tarvitaan elektrofiilistä  $^{18}\text{F}$ -fluorausta. Turun PET-keskus on kansainvälisesti tunnettu edelläkävijä elektrofiilisten leimausreagenssien, kuten  $^{18}\text{F}]\text{F}_2$ ,  $^{18}\text{F}]\text{Selectrofluorin bis(triflaatti)}$  ja  $^{18}\text{F}]\text{NFSI:n}$ , valmistuksessa ja tutkimuksessa (Kuva 4). Tutkimus keskittyy elektrofiilisten leimausreagenssien valmistusmenetelmien kehittämiseen sekä niiden käyttöön lääketieteellisesti mielenkiintoisten yhdisteiden radioleimauksessa.



**Kuva 4:** Sähköpurkauksen avulla tuotettu  $^{18}\text{F}]\text{F}_2$ ,  $^{18}\text{F}]\text{Selectrofluorin bis(triflaatti)}$

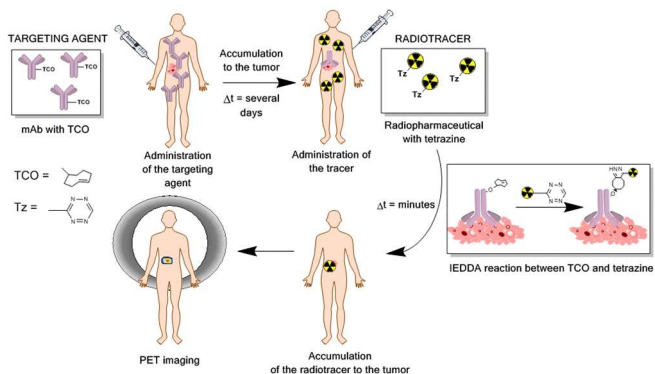
Hiili-11 on tärkeä ja paljon käytetty radionuklidi PET-merkkiaineiden leimauksessa. Sen avulla voidaan radioleimata yhdisteitä muuttamatta niiden rakennetta. Tyypillisimmät hiili-11 leimausmenetelmät ovat metylaatio käyttäen  $^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$  tai karboksylaatio  $^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ :lla. Radiokemialla on kehitetty uusi  $^{11}\text{C}]\text{fosgeenin}$  ( $^{11}\text{C}]\text{COCl}_2$ ) valmistusmenetelmä.  $^{11}\text{C}]\text{COCl}_2$  avulla  $^{11}\text{C}$ -karbonyyliryhmä voidaan liittää merkkiaineen metabolian kannalta vakaampaan kohtaan tehokkaasti (Kuva 5). (PI Kirjavainen)



**Kuva 5:**  $^{11}\text{C}]\text{sorafenibin}$  synteesi käyttäen  $^{11}\text{C}]\text{fosgeenia}$ .

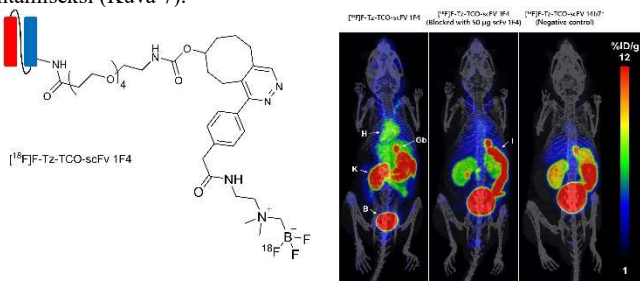
$^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTA-Siglec-9}$  on PET radiolääke, joka on kokonaan kehitetty Suomessa ja jonka kehitystyössä ryhmämme osaamisella on myös ollut merkittävä rooli (PI Li) (Kuva 6). Olemme kehittäneet merkkiaineen  $^{68}\text{Ga}$ -leimausmenetelmän sekä GMP-tuotantomenetelmän radiolääkkeen prekliinisiä ja kliinisiä tutkimuksia varten. Radiokemistimet ovat siten osallistuneet jokaiseen vaiheeseen tämän radiolääkkeen kehitysprosessissa  $^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTA-Siglec-9:n}$  kohde on verisuonen adheesioproteiini 1 (VAP-1), joka on inflammatoion indusoima tartuntamolekyyli. Koska inflammaatiota esiintyy monissa taudeissa,  $^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTA-Siglec-9:lla}$  on laajaa potentiaalista käyttöä kliinisessä PET diagnostiikassa. Merkkiaineen kehitystyö on tehty osana INFLAMES lippulaivan tutkimusohjelmaa (<https://inflames.utu.fi/fi/>).

**Kuva 6.** Radiolääke  $^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTA-Siglec-9}$  kehitetty Turun PET-keskuksessa. Käkälä et al., ACS Adv. (2018), 8, 8051; Viitanen et al., J. Nucl. Med. (2021), 62, 577.



**Kuva 7.** Esikohdennetun PET kuvantamisen periaate. Kohteeseensa kertynyt vasta-aine leimataan kehon sisällä hyödyntäen bio-ortogonaalista click-kemialla. Tämä mahdollistaa lyhytikäisten positronisäteilijöiden käytön hitaasti kohteeseen kertyvien makromolekyylien, kuten vasta-aineiden ja nanomateriaalien PET kuvantamisessa.

PET kuvantamisessa käytettävät radionuklidit ovat tyypillisesti hyvin lyhytikäisiä. Joskus pidempää radionuklidin puoliintumisaikaa tarvitaan, koska kohdentavan biologisesti aktiivisen molekyylin jakautuminen ja kohdentuminen elimistössä on hidasta. Tyypillisiä hitaasti jakautuvia kohdentavia molekyyliä ovat esim. vasta-aineet ja muut suurikokoiset makromolekyylit, joiden kertyminen kohteeseensa voi kestää jopa useita päiviä. Pitkäikäisen radionuklidin käyttö voi aiheuttaa kuvattavalle kuitenkin turhaa säteilyrasitusta, koska kuvattava altistuu elimistössä kiertävälle radioleimattulle molekyyliä koko sen jakautumisen ajan. Ryhmässämme kehitetäänkin menetelmiä, joiden avulla hitaasti kohdentuva molekyyli voidaan leimata lyhytikäistä positronisäteilevää radionuklidia kantavalla pienmolekyyllillä kehon sisällä vasta sen jälkeen, kun jakautuminen ja kohdentuminen ovat jo tapahtuneet (PI Airaksinen). Tämä on mahdollista hyödyntämällä nopeita bio-ortogonaalisia reaktioita, kuten käänteisesti elektronivajaata Diels-Alder reaktiota (IEDDA). Tällaista kaksivaiheista kuvantamista kutsutaan esikohdennetuksi PET-kuvantamiseksi (Kuva 7).



**Kuva 8.** Bio-ortogonaalisella reaktiolla leimatun GABA-A reseptorin  $\alpha_1$ -alatyypin sitoutuvan vasta-aineen rakenne. PET kuvauksella tutkittiin vasta-aineen sitoutumisen spesifisyyttä sydämen GABA-A reseptoreihin (H). Sitoutuminen voitiin onnistuneesti estää annostelemalla leimaamatonta vasta-ainetta. Negatiivinen kontrollirakenne ei osoittanut sitoutumista sydämeen. García de Lucas et al. *J. Med. Chem.*, 2026.

Bio-ortogonaalisia reaktioita voidaan hyödyntää myös erityisen herkkien rakenteiden radioleimauksessa. IEDDA-reaktio tetraziinin ja *trans*-syklo-okteenin välillä etenee nopeasti vesiliuoksessa, fysiologisessa pH:ssa ja hyvin alhaisissa konsentraatioissa. Olemme käyttäneet menetelmää mm. GABA-A reseptorin  $\alpha_1$ -alatyypin selektiivisen sitoutuvan vasta-aineen leimaamisessa (PI Airaksinen, Kuva 8).

Radiofarmaseuttinen kemia on tutkimusala, jossa hyödynnetään monipuoleisesti kemian eri osa-alueita, kuten radiokemiala, orgaanista synteetikemiala sekä analyttistä kemiala. Radiofarmaseuttisen kemian tutkimusta tehdään monitieteellisessä ympäristössä yhdessä lääkäreiden, biotieteilijöiden ja fyysikkojen kanssa. Tutkimustulosten sovellukset ovat hyvin lähellä tutkijaa ja tutkimuksen merkitys sairauksien diagnosoinnissa näkyvää, joka tekee tutkimustyöstämme poikkeuksellisen palkitsevaa.

# [<sup>18</sup>F]TRIFLUORIBORAMINOHAPOT PET-DIAGNOSTIIKASSA

Maiju Salmi

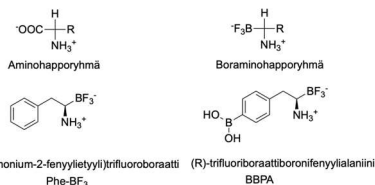
Radiofarmaseuttisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



maeevs@utu.fi

Aminohappokuljettajat (AAT) ovat solukalvon läpäiseviä kuljetusproteiineja, jotka mahdollistavat ravinteiden sekä välittäjäaineiden kuljetuksen soluun [1]. Aminohappokuljettajien lisääntynyt määrä on yhdistetty erilaisiin syöpätyyppeihin, koska ne mahdollistavat syöpäsoluille välttämättömien ravintoaineiden saannin. Radioleimatut aminohapot ovat ihanteellisia positroniemissiotomografiseen (PET) -kuvantamiseen, mutta haasteena on nopea metabolinen hajoaminen organismissa [1]. Boraminohapot (BAA) ovat trifluoriboraattijohdettuja aminohappoja, jotka jäljittelevät vastaavia aminohappoja [2]. Boraminohappojen rakenteessa on trifluoriboraattiryhmä (-BF<sub>3</sub><sup>-</sup>) aminohappojen karboksylaatin (-COO<sup>-</sup>) tilalla. Trifluoriboraattiryhmä ei hajoa yhtä nopeasti organismissa ja se voidaan merkitä helposti <sup>18</sup>F-fluoridilla [1].

Tällä hetkellä laajasti käytetty PET-merkkiaine on <sup>18</sup>F-radioisotoopilla leimattu fluorodeoksiglukoosi ([<sup>18</sup>F]FDG). Sen haasteina ovat kuitenkin kertyminen tulehdusalueille sekä terveeseen aivokudokseen [3]. <sup>18</sup>F-BAA-yhdisteet ovat osoittaneet korkeaa AAT-välitteistä kuljetusta sekä nopeaa poistumista normaaleista elimistä ja kudoksista [1]. Eläinkokeissa käytetty <sup>18</sup>F-Phe-BF<sub>3</sub> osoitti yhtä korkeaa kasvainkertymää kuin <sup>18</sup>F-FDG, mutta huomattavasti alhaisempaa taustakertymää normaalissa aivokudoksessa ja tulehdusalueella [1]. Trifluoriboraattiboronifenyylialaniini (BBPA) on osoittanut samankaltaisia tuloksia, ja tutkimukset ovat edenneet terveisiin vapaaehtoisin sekä aivokasvainpotilaisiin [2]. Tulevaisuudessa <sup>18</sup>F-BAA:t voivat korvata <sup>18</sup>F-FDG:n tiettyjen sairauksien havaitsemisessa [1].



**Kuva 1.** Aminohapporyhmän, boraminohapporyhmän, (1-ammonium-2-fenyyletyyli)trifluoroboraatin, sekä trifluoriboraattiboronifenyylialaniinin rakenteet.

## Viitteet

- [1] Liu, Z.; Chen, H.; Chen, K.; Shao, Y.; Kiesewetter, D. O.; Niu, G.; Chen, X. *Sci. Adv.*, **2015**, *1* (8), e1500694.
- [2] Li, Z.; Chen, J.; Kong, Z.; Shi, Y.; Xu, M.; Mu, B.-S.; Li, N.; Ma, W.; Yang, Z.; Wang, Y.; et al. *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*, **2024**, *51* (6), 1703–1712.
- [3] McConathy, J.; Goodman, M. M. *Cancer Metastasis Rev.*, **2008**, *27* (4), 555–573.

**NIASIININ LOPPUMETABOLIITIT 2PY JA 4PY**

Ella Virtanen

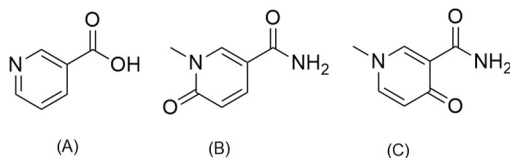
Radiofarmaseuttisen kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos,  
Turun yliopisto

ellavi@utu.fi

Niasiini tai b3 vitamiini eli tarkemmin nikotiinihappo (kuva 1) on elintärkeä ravintoaine. Se osallistuu kehossa nikotiiniamidi muodossa esimerkiksi nikotiiniamidiadeniinidinukleotidi (NAD) ja nikotiiniamidiadeniinidinukleotidifosfaatti (NADP) rakenteisiin, jotka toimivat kehossa muun muassa elektroninsiirtäjinä monissa hapetus-pelkistys-reaktioissa [1,2]. Niasiini voi metaboloitua monimutkaisten biosynteettisten reittien kautta loppu metaboliiteiksi N1-metyyli-2-pyridoni-5-karboksiamidiksi (2PY) ja N1-metyyli-4-pyridoni-3-karboksiamidiksi (4PY) [1].

2PY ja 4PY (kuva 1) ovat vesiliukoisia yhdisteitä ja poistuvat kehosta virtsan mukana [3]. On kuitenkin havaittu, että liiallinen määrä niasiinia voi aiheuttaa liiallisen määrän näitä metaboliitteja. Munuaisten vajaatoiminta voi myös aiheuttaa liiallisen määrän metaboliitteja. Tämän takia ne voivat jäädä verenkiertoon ja aiheuttaa epämieluisia yhteyksiä sydän- ja verisuonitauteihin. Erityisesti isomeeri 4PY on havaittu aiheuttavan tulehdustilan verisuonistossa. Tämä on vielä hyvin uusi havainto eikä vielä tiedetä, paljonko tätä esiintyy tai millainen yhteys tarkalleen on [1].

Esiintyvyyttä pystytään mittaamaan supernatanteista veriplasmanäytteistä esimerkiksi korkean erotuskyvyn käänteisfaasi nestekromatografialla. Sen erottelukyky perustuu näytteessä olevien aineiden hydrofobisuuteen. Se pystyy käsittelemään kompleksisia matriiseja sekä erottelemaan pieniä määriä analyttiä. Menetelmään sopii hyvin eri detektorit kuten ultravioletti detektori [4].



**Kuva 1.** (A) Nikotiinihapon (niasiini) rakennekaava, (B) N1-metyyli-2-pyridoni-5-karboksiamidin (2PY) rakennekaava, (C) N1-metyyli-4-pyridoni-3-karboksiamidin (4PY) rakennekaava.

**Viitteet**

- [1] Ferrell, M.; Wang, Z.; Anderson, J. T.; Li, X. S.; Witkowski, M.; DiDonato, J. A.; Hilser, J. R.; Hartiala, J. A.; Haghikia, A.; Cajka, T.; et al. *Nat. Med.*, **2024**, *30* (2), 424–434.
- [2] Xie, N.; Zhang, L.; Gao, W.; Huang, C.; Huber, P. E.; Zhou, X.; Li, C.; Shen, G.; Zou, B. *Signal Transduct. Target. Ther.*, **2020**, *5* (1), 227.
- [3] Lenglet, A.; Liabeuf, S.; Bodeau, S.; Louvet, L.; Mary, A.; Boullier, A.; Lemaire-Hurtel, A.; Jonet, A.; Sonnet, P.; Kamel, S.; et al. *Toxins*, **2016**, *8* (11), 339.
- [4] Basak, S.; Das, P. *J. Prev. Diagn. Treat. Strateg. Med.*, **2025**, *4* (2), 83–92.

## DEVELOPMENT OF A <sup>18</sup>F-LABELLED CARBORANE-PEPTIDE CONJUGATION FOR BORON NEUTRON CAPTURE THERAPY(BNCT)

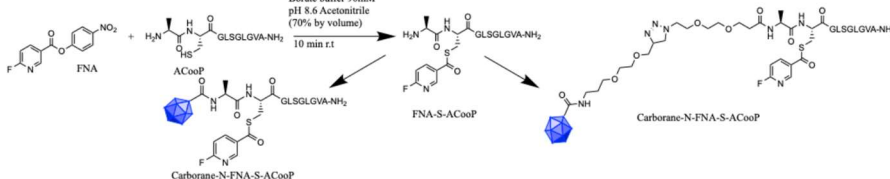
Asanka Narangoda<sup>1\*</sup>, Jesse Ponkamo<sup>1</sup>, Risto Savela<sup>2</sup> Xiang-Guo Li<sup>1</sup>, Anu J. Airaksinen<sup>2</sup>



amnaka@utu.fi

<sup>1</sup>Radiopharmaceutical Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku

Brain tumors notably high-grade gliomas, due to unregulated cellular proliferation, aggressive biological behavior, and significantly resistant to conventional treatments. Blood brain barrier (BBB) is one of a major challenge which substantially restrict the delivery of many diagnostic and chemotherapeutic agents to the central nervous system. BNCT [1] is a targeted therapeutic strategy that based on the selective accumulation of boron-10 compounds to the tumor cells. In this research the boron delivery agent is FNA-S-ACoOP [2] which is a novel peptide-based radiotracer and also binding to FABP<sub>3</sub> (fatty acid binding protein). The aim of this research was to develop a novel boron carrier, based on the ACoOP peptide and which can be radiolabelled with fluorine-18 for diagnostic purposes



**Figure 1.** Synthesis of FNA-S-ACoOP and investigated methods for carborane peptide-conjugation.

In the first reaction step fluoronicotinic acid-4-nitrophenyl ester was reacted with linear decapeptide ACoOP. The reaction was carried out under borate buffer with 70% of acetonitrile under 8.3 pH for 10 min and yielding FNA-S-ACoOP. First a direct carborane-peptide conjugation was investigated, but unfortunately the reaction did not result to correct product. As another approach, we decided to investigate conjugation of the carborane to the peptide by using a PEGylated linker. FNA-S-ACoOP was first reacted with Azido-PEG-NHS-ester to give FNA-S-ACoOP-N-PEG<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>. The azido functionalized peptide would then allow conjugation of the carborane to the peptide via copper catalysed 1,3-dipolar cycloaddition. FNA-S-ACoOP was successfully synthesized with 62.3% yield and characterized with HRMS and NMR. FNA-S-ACoOP-N-PEG<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> was synthesized and identified by HRMS, but due to the low yield was not successfully isolated in a pure form.

The synthesis procedure and the isolation and purification and characterization associated with considerable challenges. In conclusion, further optimization is needed in order to find optimal reaction conditions for conjugation of carborane to FNA-S-ACoOP peptide.

### References

- [1] Miyatake, S.-I.; Kawabata, S.; Hiramatsu, R.; Kuroiwa, T.; Suzuki, M.; Kondo, N.; Ono, K. *Neurol. Med. Chir. (Tokyo)*, **2016**, *56* (7), 361–371.
- [2] Dilleuth, P.; Lövdahl, P.; Karskela, T.; Ayo, A.; Ponkamo, J.; Liljenbäck, H.; Paunonen, S.; Kunnas, J.; Rajander, J.; Tynninen, O.; et al. *Mol. Pharmaceutics*, **2024**, *21* (8), 4147–4156.

## PIONEERING NOVEL TARGETING STRATEGIES FOR MOLECULAR IMAGING OF BRAIN TUMORS WITH PET

Pyry Dillemath



pmdill@utu.fi

Radiopharmaceutical Chemistry Research Group, Turku PET Centre, Department of Chemistry, University of Turku

**Research Director:** Professor Anu Airaksinen

**Supervisor(s):** Associate Professor Xiang-Guo Li and Professor Anu Airaksinen

**Funding:** Drug Research Doctoral Programme (DRDP), InFLAMES Flagship Programme, the Finnish Cultural Foundation, Turku University Foundation, Orion Foundation, Suomen Farmaseuttinen Yhdistys

**Estimated time of PhD dissertation:** 8/2026

### Main aims of the PhD research

This project aims to develop novel fluorine-18-labeled radiopharmaceuticals for preclinical brain tumor imaging using positron emission tomography (PET), with a focus on two distinct targeting strategies. Firstly, we are developing peptide-based radiotracers [ $^{18}\text{F}$ ]FNA-N-CooP and [ $^{18}\text{F}$ ]FNA-S-ACooP. CooP (H-CGLSGLGVA-NH<sub>2</sub>) and ACooP (H-ACGLSGLGVA-NH<sub>2</sub>) are targeting the fatty acid binding protein 3 (FABP3). FABP3 is expressed in tumor cells, making it a potential target for PET imaging. In this project, we investigate the feasibility of using [ $^{18}\text{F}$ ]FNA-N-CooP for PET imaging of brain metastases and glioblastoma. Secondly, we are investigating the blood-brain barrier (BBB) penetration of radiolabeled vitamin B3 analogue, 6- [ $^{18}\text{F}$ ]fluoronicotinic acid ([ $^{18}\text{F}$ ]FNA), mediated by monocarboxylate transporter 1 (MCT1), and assessing the ability of [ $^{18}\text{F}$ ]FNA to visualize patient-derived BT12 glioblastomas. In both subprojects, we use 6- [ $^{18}\text{F}$ ]fluoronicotinic acid 4-nitrophenyl ester as the key starting compound (Figure 1).

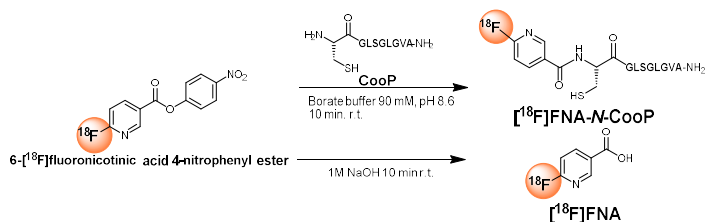


Figure 1: Radiosynthesis schemes of [ $^{18}\text{F}$ ]FNA-N-CooP and [ $^{18}\text{F}$ ]FNA.

### Main results so far

The synthesis methods for [ $^{18}\text{F}$ ]FNA and [ $^{18}\text{F}$ ]FNA-N-CooP were developed and the tracers were produced with good decay-corrected radiochemical yields of  $38.1 \pm 9.7\%$  ( $n = 9$ ) and  $15.2 \pm 1.9\%$  ( $n = 4$ ), and high radiochemical purity of  $99.7 \pm 0.6\%$  ( $n = 9$ ) and  $94.8 \pm 2.6\%$  ( $n = 3$ ), respectively. Molar activity was  $146.7 \pm 63.6$  GBq/ $\mu\text{mol}$  ( $n = 9$ ) and  $129.1 \pm 52$  GBq/ $\mu\text{mol}$  ( $n = 3$ ), and total synthesis time was  $112.5 \pm 9.2$  min ( $n = 9$ ) and  $175 \pm 5.8$  min ( $n = 3$ ), respectively. Interestingly, with ACooP, a highly chemoselective S-acylation of the free thiol group in the first cysteine was observed, rather than the expected outcome, N-acylation<sup>1</sup>.

In contrast, a highly chemoselective *N*-acylation was observed when using CooP (Fig. 1).<sup>2</sup> The tissue binding of [<sup>18</sup>F]FNA-*N*-CooP *in vitro* was evaluated in metastatic brain tissue sections from a patient with metastatic breast cancer (Fig. 2A). Using autoradiography, focal and intense binding of [<sup>18</sup>F]FNA-*N*-CooP was observed. Tissue radioactivity binding was reduced significantly when [<sup>18</sup>F]FNA-*N*-CooP binding was blocked by non-radioactive FNA-*N*-CooP peptide, confirming the target binding specificity. However, [<sup>18</sup>F]FNA-*N*-CooP is unstable *in vivo*, posing challenges for PET imaging.<sup>3</sup> PET imaging performance of [<sup>18</sup>F]FNA was evaluated in glioblastoma-bearing mice and healthy mice as controls (Fig. 2B).<sup>4</sup> Glioblastoma xenografts were clearly visualized with [<sup>18</sup>F]FNA. Liver and lung uptake were low, and [<sup>18</sup>F]FNA was excreted mainly from the kidneys. [<sup>18</sup>F]FNA showed excellent *in vivo* stability (97.5% ± 1.4, n = 4, at 60 min post-injection). Additionally, we confirmed that MCT1 mediates the transport of [<sup>18</sup>F]FNA across the BBB. In the presence of the MCT1 inhibitor, both tumor and healthy brain uptake significantly decreased, and glioblastoma was no longer visible.

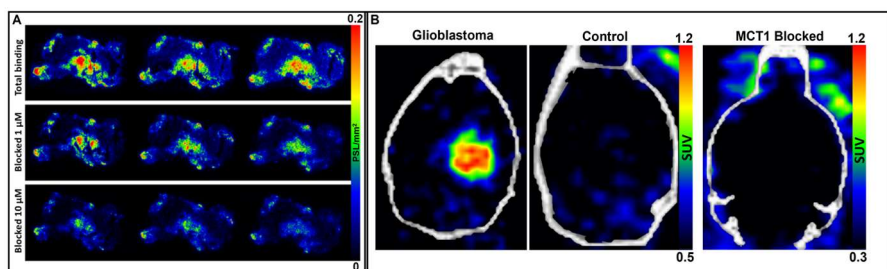


Figure 2 (A) Autoradiography of *in vitro* binding of [<sup>18</sup>F]FNA-*N*-CooP in breast cancer brain metastatic tumor tissue sections from a patient. Total binding and the binding in the presence of 1 µM and 10 µM of blocking agent FNA-*N*-CooP are presented. (B) [<sup>18</sup>F]FNA uptake *in vivo* in glioblastoma-bearing mice with and without MCT1 blocking, and in healthy control mice.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Brain tumors are difficult to treat, and molecular expression profiles among patients are heterogeneous and dynamic along with disease progression. Non-invasive molecular imaging provides valuable information for treatment planning and personalized patient care. My research develops novel approaches to profiling molecular diversity in brain tumors with nuclear imaging. The knowledge generated in this project will be useful for further developing the new PET imaging agents and provide insights in developing therapeutic agents for the corresponding targets. Additionally, this project has generated insightful knowledge on the use of <sup>18</sup>F-prosthetic groups for radiolabeling of peptides, which has impacts on the development of radiolabeling methodologies for biomolecules in the field.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Dillemath, P.; Karskela, T.; Ayo, A.; et al. *EJNMMI radiopharm. chem.*, **2024**, 9 (1), 16.
2. Dillemath, P.; Lövdahl, P.; Karskela, T.; et al. *Mol. Pharmaceutics*, **2024**, 21 (8), 4147–4156.
3. Dillemath, P.; Ayo, A.; Zhuang, X.; et al. *EJNMMI radiopharm. chem.*, **2025**, 10 (1), 40.
4. Dillemath, P.; Ayo, A.; Airenne, T.; et al. *Mol. Pharmaceutics*, **2025**, 22 (8), 4819–4830.

## 3D-PRINTED MICROREACTORS FOR CARBON-11 RADIO SYNTHESIS

Johanna Kiss

Radiopharmaceutical Chemistry, Turku PET Centre and  
Department of Chemistry, University of Turku



jokiss@utu.fi

**Research Director:** Prof. Anu Airaksinen

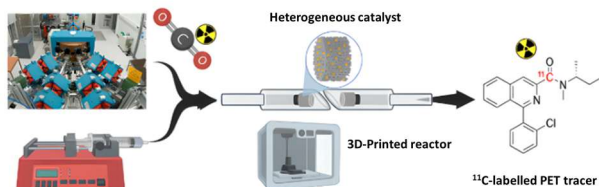
**Supervisor(s):** Prof. Anu Airaksinen and Dr. Risto Savela

**Funding:** EDUFI Fellowship, Finnish Cultural Foundation, Doctoral Programme in Exact Sciences.

**Estimated time of PhD dissertation:** 2028

### Main aims of the PhD research

Positron emission tomography (PET) is a powerful and minimally invasive medical imaging technique. One of the most utilized radioisotopes for PET is carbon-11, which is produced via irradiation of nitrogen gas with the addition of oxygen or hydrogen. The retrieved  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  or  $[^{11}\text{C}]\text{CH}_4$  is usually converted into more reactive species; however, the additional steps can consume the initial activity, consequently leading to lower molar activity PET-tracers. Therefore, the direct use of  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  or subsequently reduced  $[^{11}\text{C}]\text{CO}$  would be highly desirable, however, the sub-nanomolar amounts of these gases, their poor solubility in organic solvents and the purification from applied transition metal catalysts make their utilization fairly challenging. My doctoral research aims to address these challenges and improve methodologies for the direct use of  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  or  $[^{11}\text{C}]\text{CO}$ . First, to make the purification of  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  directly from cyclotron target gas more efficient, highly porous adsorbents, metal-organic frameworks (MOFs) will be developed and tested in an in-line system. For the confinement and separation of  $[^{11}\text{C}]\text{CO}$  from nitrogen carrier gas, highly selective MOFs and solid-supported metals would be applied and investigated in great detail. After positive initial results, the  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ -capturing MOFs and the  $[^{11}\text{C}]\text{CO}$  adsorbents will be combined into a single system, suitable for radiolabeling with both gases and equipped with highly porous, 3D-printed microreactors, further increasing the solubility of the gas molecules in the reaction mixture. Then, heterogeneous catalysts will be prepared for synthesizing cyclic ureas, carbamates and amides via  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  aminocarbonylation and  $[^{11}\text{C}]\text{CO}$  carbonylation. To minimize the possibility of metal leaching during the radiolabeling, the catalyst will be bound to a solid surface and further to the porous reactor wall. The goal is to utilize the developed method and system for synthesizing clinically relevant PET radiopharmaceuticals.



**Figure 1.** Schematic of a heterogeneously mediated radiolabeling using a 3D-printed reactor.

### **Main results so far**

To demonstrate a first-ever proof-of-concept utilization of metal-organic frameworks in the purification of  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  directly from cyclotron target gas, different type of anion pillared MOFs were selected based on their reported  $\text{CO}_2$  selectivity and capacity. After initial characterization, the materials were tested in capturing  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  from cyclotron target gas and retrieving it via temperature-swing desorption. The target gas contains only picomolar amounts of  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  in about 1 liter of gas mixture, which consists mostly of  $\text{N}_2$  and smaller amounts of other non-radioactive components, as well as radioactive impurities. These conditions are significantly different from those under which gas adsorption of MOFs is usually investigated. The initial results of the capturing tests, the radionuclidic purity of the captured and released gas and the stability of the materials through multiple adsorption/desorption cycles indicate high potential for the application of metal-organic frameworks as  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  trapping agent during radiosynthesis of carbon-11 PET tracers.

### **The significance of my research for the research group and the whole research field**

Current  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  purification and  $[^{11}\text{C}]\text{CO}$  confinement strategies often include cryogenic traps, high release temperatures, exchange to noble carrier gas or pressurized reaction vessels, which can complicate and increase the cost of the process. By employing highly selective solid adsorbents, which are effective even in small quantities at ambient conditions, better recovery of  $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$  and  $[^{11}\text{C}]\text{CO}$  could be achieved. This improvement could increase the yield and molar activity of the final product while simultaneously reducing production costs and time. Due to the significant toxicity of trace transition metal impurities, the application of metal-mediated radiosynthesis to clinical PET-tracer production has been very slow. This could be mitigated by binding the catalysts to a solid surface, thereby minimizing metal leaching. Only limited prior art on heterogeneously mediated radiolabeling strategies and 3D-printable microfluidic reactors exists to date in the field of radiochemistry. Thus, this research has the potential to yield scientific advancements, providing the foundation for 3D-printed highly porous microfluidic reactors that could pave the way for improved synthesis of carbon-11 PET tracers.

### **Papers to be included in the PhD thesis**

No publications yet.

## DEVELOPMENT OF NOVEL PRETARGETED PET RADIOPHARMACEUTICALS FOR THERANOSTIC APPLICATIONS (TheraPET)

Dominika Novotná

Radiopharmaceutical Chemistry, Turku PET Centre  
Department of Chemistry, University of Turku



donovo@utu.fi

**Research Director:** Prof. Anu J. Airaksinen

**Supervisor(s):** Prof. Anu J. Airaksinen, Prof. Anne Roivainen, Dr. Risto Savela

**Funding:** Research Council of Finland

**Estimated time of PhD dissertation:** 2029

### Main aims of the PhD research

The objective of this project is to develop novel pretargeted radiopharmaceuticals for theranostic applications to achieve more efficient therapy to treat cancer. The aims are to develop methods for efficient pretargeted delivery of boron carriers and other therapeutic radionuclides directly into tumour cells as well as to develop pretargeted diagnostic PET tracers to be able to quantify the therapeutic agents in the tumour and assess target engagement. The hypothesis is that the combination of pretargeted bioorthogonal chemistry with active transportation of therapeutic agents directly into tumour cells will improve the specificity and efficiency of cancer therapy compared to currently used methods.

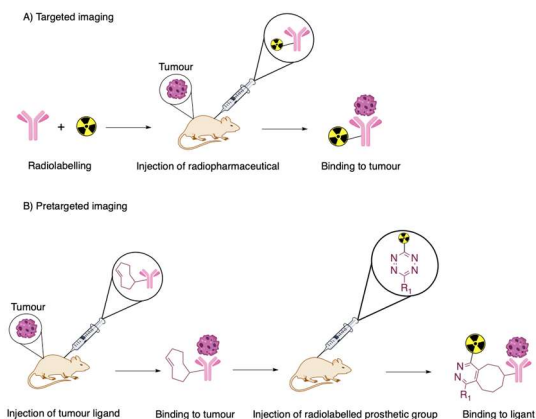
### Main results so far

Positron emission tomography (PET) is a medical imaging modality, which uses positron emitting isotopes in radiopharmaceuticals to detect diseases such as cancer. Recently, PET has shown strong potential as a diagnostic modality in theranostics, in which diagnostics and therapy are combined to personalise treatment [1].

In radiotherapy, therapeutic particles such as  $\alpha$ -particles and Auger electrons deliver high linear energy transfer (LET) and strong localised tumour damage. While targeted alpha therapy (TAT) is promising, toxicity to surrounding healthy tissue remains a limitation [2]. Boron neutron capture therapy (BNCT) is another form of radiotherapy which uses high LET  $\alpha$ -particles and lithium atoms which are produced *in vivo* via  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ , delivering localised radiotherapy to tumour cells. The efficiency of BNCT is determined by the concentration of boron-10 inside the cell within the tumour [3]. In order to assess the concentration of boron-10 within the cell and to allow the optimisation of individual treatment, it is required to develop a non-invasive method for the quantification of boron-10 inside the tumour.

Pretargeted strategies aim to overcome the off-site toxicity of radiotherapy and to provide a solution to the quantification of boron-10 within cells. Pretargeting is a two-step approach during which a tumour-targeting primary agent is given first, followed by a radiolabelled secondary agent that selectively binds to the former, reducing the radiation exposure of healthy tissue (Fig. 1). Inverse electron demand Diels-Alder (IEDDA) reaction between tetrazines and strained trans-cyclooctenes (TCO) has demonstrated a great potential for dual radionuclide theranostic pretargeting e.g. using [ $^{64}\text{Cu}$ ]Cu-SarAr-Tz, [ $^{177}\text{Lu}$ ]Lu-DOTA-PEG7-Tz, and a TCO-huA33 antibody [4].

As I am at the beginning of my PhD journey, having started in January 2026, my main tasks now are the construction of intracellularly targeting primary agents and the synthesis and characterisation of novel theranostic candidates. Next, I will evaluate these candidates *in vitro* to evaluate their intracellular target engagement, after which they will be evaluated *in vivo* for pharmacokinetics and radiometabolites, and possibly for pretargeted theranostics.



**Figure 1.** Principle of targeted and pretargeted approach.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

In Radiopharmaceutical Chemistry research group and PET centre, we are constantly working towards the improvement of the diagnosis and therapy of a variety of diseases. Using iEDDA bioorthogonal pretargeted chemistry, we will develop ways to assess the engagement and concentration of radiopharmaceuticals within tumour cells. This approach would enable direct targeted delivery of diagnostic and therapeutic agents into tumour cells, significantly improving the specificity of tumour cell uptake while minimising binding to non-target tissue. If successful, this approach could represent a major scientific breakthrough, providing more personalised diagnostic and therapeutic strategy to treat cancer.

### References

1. Bodei, L.; Herrmann, K.; Schöder, H.; Scott, A. M.; Lewis, J. S. *Nature Reviews Clinical Oncology*, **2022**, 19(8), 534-550.
2. Poty, S.; Carter, L. M.; Mandleywala, K.; Membreno, R.; Abdel-Atti, D.; Ragupathi, A.; Scholz, W. W.; Zeglis, B. M.; Lewis, J. *Clinical Cancer Research*, **2019**, 25(2), 868-880.
3. Wittig, A.; Michel, J.; Moss, R. L.; Stecher-Rasmussen, F.; Arlinghaus, H. F.; Bendel, P.; Mauri, P. L.; Altieri, R.; Hilger, R.; Salvadori, P. A.; Menichetti, L.; Zamenhof, R.; Sauerwein, W. A. G. *Critical reviews in oncology/hematology*, **2008**, 68(1), 66-90.
4. Keinänen, O.; Brennan, J. M.; Membreno, R.; Fung, K.; Gangangari, K.; Dayts, E. J.; Williams, C. J.; Zeglis, B. M. *Molecular pharmaceuticals*, **2019**, 16(10), 4416-4421.

## 3D-PRINTED MICROFLUIDIC REACTORS FOR <sup>18</sup>F-RADIOLABELING

Jesse Ponkamo

Turku PET Centre/Radiochemistry group, Department of Chemistry, University of Turku



jesse.v.ponkamo@utu.fi

**Research Director:** Prof. Anu Airaksinen

**Supervisor(s):** Dr. Risto Savela

**Funding:** Academy of Finland

**Estimated time of PhD dissertation:** 5/2027

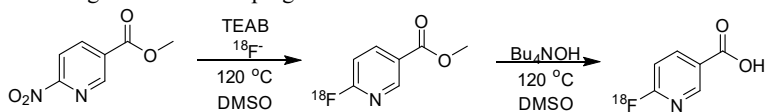
### Main aims of the PhD research

Positron emission tomography (PET) is a versatile and minimally invasive medical imaging technique which makes use of short-lived radioisotopes as an imaging probe, or a radiotracer. One of the most commonly used radioisotopes is fluorine-18 with a half-life of 109.8 minutes. Fluorine-18 labelled radiotracers are synthesized the day of their use, and are administered in shorter order. Much like the synthesis of any drug molecule it requires a non-trivial synthesis time, which ultimately affects the amount of available radioactivity at the end of synthesis. Radioactivity of the end product should be maximized and this can be accomplished by shortening synthesis times. One avenue for shortening synthesis times is through the use of flow chemistries wherein the reaction mixture is forced through tubing, allowing for better diffusion and faster temperature gradients when compared to batch chemistry. Furthermore, flow reactors could also be inexpensively prepared by 3D-printing and functionalized with functional materials such as metal organic frameworks (MOFs) or even heterogeneous catalysts. The ultimate goal is to incorporate fluorine-18 trapping, fluorine-18 release, and nucleophilic fluorination all into one reaction zone, though it would be possible to make these discrete zones in a reactor as well.

### Main results so far

In the beginning of our research, as a proof of concept, we investigated the feasibility of flow reactors in nucleophilic aromatic fluorination of a model substrate. The model substrate is an activated methyl 6-nitronicotinate ester as [<sup>18</sup>F]fluoronicotinate derivatives are a common prosthetic group for radiolabeling peptides. 6-[<sup>18</sup>F]fluoronicotinic acid has also recently been shown to be an effective imaging probe for glioblastomas. The flow reactor we assembled is quite simple but effective in studying the key parameters of the reactor. The reactor consists of a length of PTFE tubing wrapped around a machined aluminum core which can be integrated easily into our automated synthesis devices used for preparing radiopharmaceuticals, figure 1. The initial results were promising showing fast reaction and surprising tolerance for water content. Following this, parameters for length of reactor tubing, reactor temperature, and precursor loading were investigated by design of experiment modelling. From the data set collected we extrapolated the optimal conditions in our simple reactor system to maximize radiochemical purity and yield which we applied to the development of a method for the full radiosynthesis of 6-[<sup>18</sup>F]fluoronicotinic acid, scheme 1. Compared to the reported traditional batch method of preparation of 6-[<sup>18</sup>F]fluoronicotinic

acid we save over 50% time and use less precursor with the flow reactor while yielding comparable results in radiochemical yield, purity and molecular activity. Parallel to this research we have also investigated the application of MOF's for the purpose of trapping and concentrating fluorine-18, in which we have identified a suitable candidate MOF for this purpose. This MOF has been integrated into a 3D-printed filter plug which has been initially evaluated for the trapping of fluorine-18 from aqueous solution. The next avenues of inquiry are investigating the kinetics of the fluorination of the substrate in the reactor zone and evaluating the MOF filter plugs.



**Scheme 1.** Nucleophilic aromatic fluorination of methyl 6-nitronicotinate by in-situ generated tetraethylammonium fluoride and subsequent hydrolysis of the methyl ester to the corresponding acid.



**Figure 1.** Simple flow reactor, at left, and the reactor fitted into the heating mantle of a radiosynthesis device.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

The Turku PET Centre and radiochemistry research group is a broad based group of researchers who work in fundamental radiosynthetic chemistries, preclinical evaluation of radiotracers and other related fields. The findings we make is of great use to those who may want to shorten synthesis for a radiotracer that is already being studied and ultimately could be considered for a radiotracer in translation to clinic use or those planning a new radiotracer. In short this flow reactor could be applied to any commercially prepared fluorine-18 labelled radiotracer where saving time and precursor is of interest. One great goal would be that this method would yield access to new and previously unattainable tracers.

## RUTHENIUM- MEDIATED $^{18}\text{F}$ -LABELLING OF CB1 RADIOTRACER $[^{18}\text{F}]\text{FPATPP}$ - DEVELOPMENT AND AUTOMATION FROM TRACER TOWARDS RADIOPHARMACEUTICAL

Noora Rajala



naraja@utu.fi

Radiopharmaceutical Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku

**Research Director:** Prof. Olof Solin

**Supervisor(s):** Adj. prof. Anna Kirjavainen and Prof. Olof Solin

**Funding:** Turku PET Centre and Academy of Finland (project 334310)

**Estimated time of PhD dissertation:** 10/2026

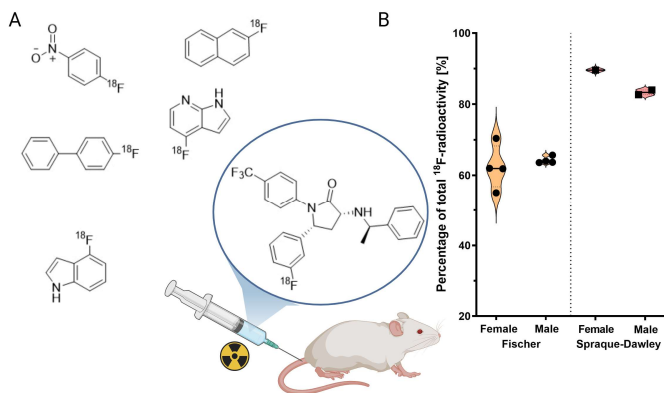
### Main aims of the PhD research

My work focuses on the development of ruthenium-mediated  $^{18}\text{F}$ -fluorination method and its application to produce a novel the central nervous system (CNS) bound radiotracers. In my initial work, I focused on exploring the scope of the possible structures that can be  $^{18}\text{F}$ -fluorinated with this method and what parameters influenced the radiochemical conversion and if they depended on the substituents in the aromatic ring.

The second aim was to use this method to label a hypothetically more biologically stable analog of clinically used cannabinoid receptor 1 (CB1R) radiotracer  $[^{18}\text{F}]\text{FMPEP-}d_2$ . CB1R is associated with various pathophysiological states in the brain and neurodegenerative diseases such as Alzheimer's disease. Currently used CB1R tracers such as  $[^{18}\text{F}]\text{FMPEP-}d_2$  suffer from defluorination and slow kinetics. The novel tracer  $[^{18}\text{F}]\text{FPATPP}$  has the same binding structure as  $[^{18}\text{F}]\text{FMPEP-}d_2$ , but the labelling position is in the aromatic ring instead of being at the end of the methoxy tail. Therefore, we hypothesized that  $[^{18}\text{F}]\text{FPATPP}$  could have superior radiotracer properties compared  $[^{18}\text{F}]\text{FMPEP-}d_2$ . The third aim was to automate and optimize the process to be usable in radiopharmaceutical research. The fourth aim was to understand more deeply the pharmacokinetics of the novel tracer and mainly its metabolism in preclinical settings.

### Main results so far

We were able to produce eight compounds with variety of substituents in the aromatic ring with the ruthenium-mediated  $^{18}\text{F}$ -deoxyfluorination (figure 1) in paper [1]. We tested four different approaches and discovered that the addition order and/or the pH of the reaction had an effect on the radiochemical conversion depending on the substituents in the phenol ring. In a paper [2] we successfully labelled  $[^{18}\text{F}]\text{FPATPP}$  with  $16.7 \pm 5.7\%$  decay-corrected radiochemical yield and  $>95$  GBq/ $\mu\text{mol}$  molar activity. The formulated tracer has a long shelf-life (6 h), low defluorination, and it showed high specific binding to CB1 receptors in the preclinical evaluation. In paper [3] the production of  $[^{18}\text{F}]\text{FPATPP}$  was successfully automated on a cassette-based synthesis device with  $34 \pm 2\%$  radiochemical yield and excellent radiochemical purity. The synthesis time was two times faster than published in the paper [2]. In paper [4], the preclinical study of rat strains showed interesting differences between different rat strains (Figure 1).



**Figure 1.** A) Examples of molecules labelled using Ru-mediated  $^{18}\text{F}$ -deoxyfluorination with the novel CB1 tracer  $[^{18}\text{F}]$ FPATPP circled in the middle. B) Brain metabolism of  $[^{18}\text{F}]$ FPATPP at 120 min post injection in two different rat strains. The image was created in BioRender <https://BioRender.com>.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

In the field of PET, there is a constant need for better and more efficient labelling methods to produce new radiopharmaceuticals. There is also increasing need for automation of methods to fit the tightening regulations set for radiopharmaceutical production. The possibility to use Ru-mediated  $^{18}\text{F}$ -fluorination method in an automated, cassette-based, and GMP (Good Manufacturing Practice) compliant system opens new potential molecule structures that is possible to synthesize in a clinically acceptable environment. The understanding of the optimal synthesis method options for the specific structures speeds up the development process and reduces the number of unsuccessful tests and therefore the waste of expensive materials mainly the needed batches of  $[^{18}\text{F}]$ fluoride that need to be produced. The preclinical study shows that the grounds of using a specific preclinical model in a study should be carefully considered for reliable results.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Rajala, N.; Lahdenpohja, S.; Kerminen, E.; Rajander, J.; Kirjavainen, A. *J. to be submitted*.
2. Lahdenpohja, S.; Rajala, N.; Helin, J.; Haaparanta-Solin, M.; Solin, O.; López-Picón, F.; Kirjavainen, A., *ACS Chem. Neurosci.*, **2020**, *11*, 13, 2009-2018
3. Rajala, N.; Kerminen, E.; Salo, S.; Väkiparta, M.; Kirjavainen, A., *J. Fluor. Chem.* **2025**, *283-284*, 110423.
4. Takkinen, J.; Rajala, N.; Lehtinen, P.; Kern, I.; Aarnio, R.; Haaparanta-Solin, M.; Solin, O.; López-Picón, F.; Kirjavainen, A. *to be submitted*

## HIGH MOLAR ACTIVITY <sup>11</sup>C-RADIOLABELLING

Saara Wahlroos

Radiopharmaceutical Chemistry Research group, Turku PET Centre, University of Turku



saara.wahlroos@utu.fi

**Research Director:** Prof. Olof Solin

**Supervisor(s):** Dr. Anna K. Kirjavainen

**Funding:** Turku PET Centre

**Estimated time of PhD dissertation:** 2029

### Main aims of the PhD research

One of my goals is to find facile radiolabeling methods suitable for GMP and automation. Production of, and advanced automation for <sup>11</sup>C-labelled radiotracers with high molar activity are developed in this work.

PET is a non-invasive functional and metabolic imaging technique that allows the quantification of specific biological and pharmacological processes in humans and animals *in vivo*. Processes such as oxygenation, blood-flow, energy metabolism and the functions of neurotransmitters in the central nervous system (CNS) can be studied by PET imaging. PET provides important information in drug development for understanding drug action and metabolism, as well as disease progression and possible treatment options.

### Main results so far

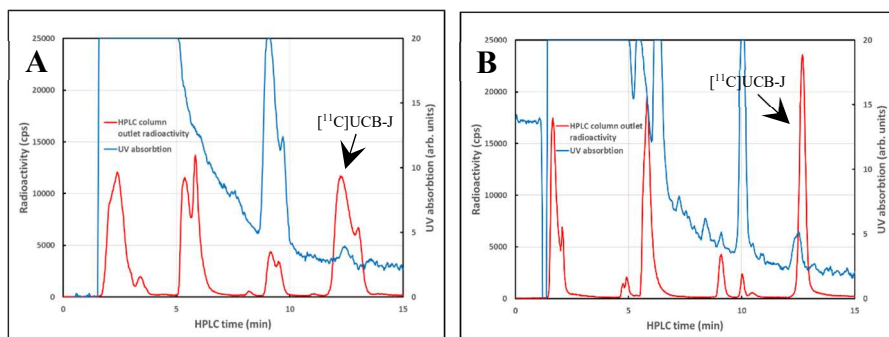
The radiotracer [<sup>11</sup>C]UCB-J provides the opportunity to visualize synaptic density *in vivo*, by targeting the synaptic vesicle protein 2A (SV2A). [<sup>11</sup>C]UCB-J has been shown to have excellent *in vitro* and *in vivo* properties for imaging SV2A. PET imaging of SV2A is used to measure brain expression of SV2A in various neurologic, neurodegenerative or psychiatric conditions in which SV2A may play a role. The radiotracer can also be used to measure drug binding to its target, and PET imaging of SV2A could be used to characterize binding of e.g. levetiracetam or other SV2A-targeting drugs.

Radiosynthesis of [<sup>11</sup>C]UCB-J involves the Suzuki–Miyaura cross-coupling of the 3-pyridyl trifluoroborate precursor with [<sup>11</sup>C]methyl iodide, which produces [<sup>11</sup>C]UCB-J in good yield and high chemical and radiochemical purity. The automated synthesis involves [<sup>11</sup>C]MeI production in the Synthra MeIplus Research -device and the labelling reaction and purification using an in-house built device. Precursor activation with HCl is a step carried out prior to the synthesis and precedes the oxidative insertion of Pd to the carbon-halide bond. The produced [<sup>11</sup>C]MeI is bubbled into the reaction solution containing a Pd catalyst (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>), P(o-tol)<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in DMF. Subsequently the precursor solution is added for the reaction. [<sup>11</sup>C]UCB-J is purified with preparative HPLC and a SPE cartridge, and formulated for injection. Quality control is performed before releasing the product for clinical use.

During clinical production of [<sup>11</sup>C]UCB-J for over four years, several problems have been encountered. The addition of the precursor to the reaction vessel is occasionally observed to cause a loss of activity. While a small loss is observed in almost all the syntheses, for some

of them the activity loss was up to 25 % of initial [ $^{11}\text{C}$ ]MeI activity. Next, because of the broadness of the product peak eluting from the radio-HPLC, and splitting into two distinct peaks the HPLC purification method did not allow for the collection of the whole product. Finally, it was noticed in occasional synthesis that if the product peak was collected for longer than 2 min, the concentration of the organic solvent was too high for loading onto a SPE cartridge and a portion of activity passed through the cartridge.

After these problems were identified, extensive work was done to find proper solutions for the preparation of both catalyst and precursor solutions and upgrading the purification protocol and SPE formulation. Also, a new HPLC purification method was developed (figure 1). A reproducible automated radiosynthesis of [ $^{11}\text{C}$ ]UCB-J has been achieved with high radiochemical yield and quality at end of synthesis, in compliance with GMP regulations.



**Figure 1.** Comparison of the two methods for the radioHPLC purification of the crude [ $^{11}\text{C}$ ]UCB-J product. (A) Method used in our early developmental studies. (B) Novel separation method developed by us.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

There is currently a great need for development and evaluation of new PET radiopharmaceuticals for the imaging of metabolic pathways affecting e.g. cardiac and neurological diseases. The aim of this study is to respond to this need and to develop production processes for these radiopharmaceuticals suitable for preclinical and clinical use.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Wahlroos, S.\*; Krzyczmonik, A.\*; Helin, S.; Rajander, J.; Solin, O. #; Kirjavainen, A. K. # *EJNMMI Radiopharm. Chem.* (\*:#Authors contributed equally) approved to be published

# SMART ENERGY MATERIALS RESEARCH GROUP

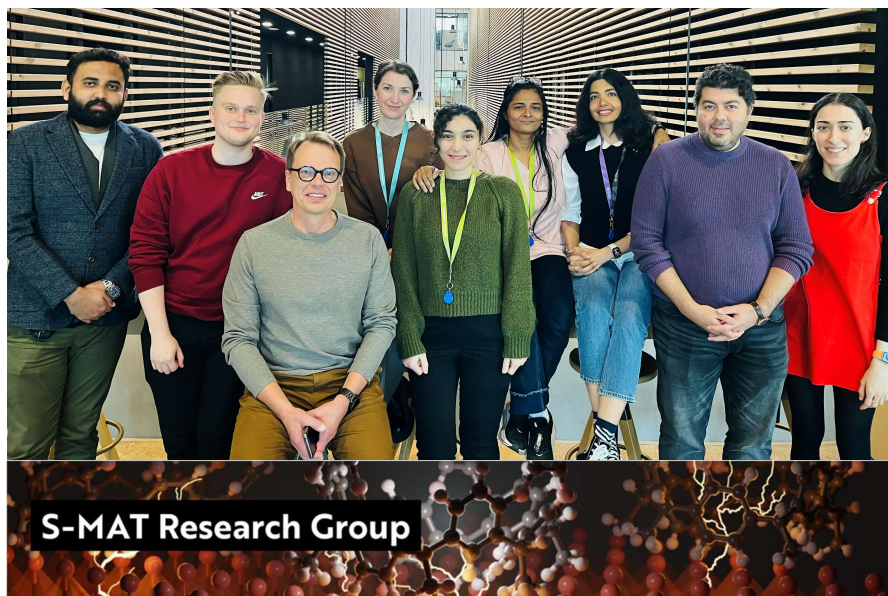


## S-MAT: SMART ENERGY MATERIALS

Prof. Jovana V. Milić

*Smart Energy Materials Research Group, Department of Chemistry, 20500  
University of Turku, Finland  
E-mail: [jovana.milic@utu.fi](mailto:jovana.milic@utu.fi)*

The Smart Energy Materials (S-MAT) group has been motivated by addressing global challenges through the development of smart materials and (nano)technologies that can respond to external stimuli and adapt to their operating conditions in functional devices. This involves a special focus on renewable energy technologies, such as solar energy in photovoltaics and brain-inspired computing, from molecular design to device application, at the interface of chemistry, material science, physics, and engineering for sustainable future.



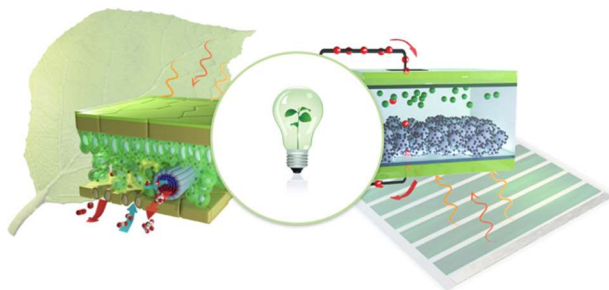
**Figure 1.** Smart Energy Materials (S-MAT) Team at the Aurum in Turku, December 2025. From left to right: Uzair Hafiz, Aki Frankberg, Vesa Hautala, Ceylan Doyranli, Pelin Karsili, Anamika Mishra, Maryam Ghasemi, Mohammad Reza Golobostanfard, and Mahsa Shahsavan. Photo by the Associate Professor Jovana V. Milić (supporting the team in the background).

**In our group, we value** scientific and research excellence, interdisciplinary research, creative and critical thinking, and the power of teamwork, with international collaborations and diversity at all levels, offering space for professional and personal growth with broad impact.

**We welcome researchers at all academic levels and across backgrounds** who are eager to learn, explore, and share their enthusiasm for cross-disciplinary science and research, innovation, international collaboration, and broad societal impact. Join our team!

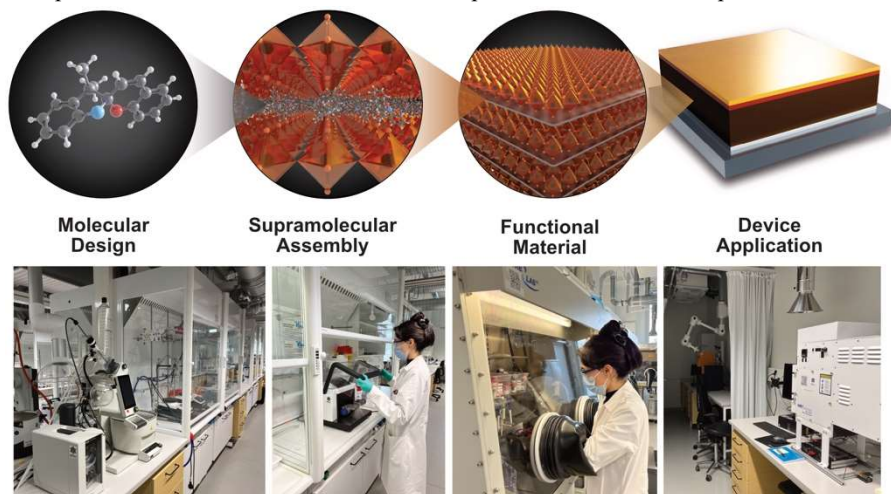
## Research Program

We are inspired by nature and biological systems, which have the ability to realize complex functions and adapt to various operating conditions in their environment. This often involves *supramolecular chemistry*, which enables dynamic interactions between complementary functional components that ensure adaptability. While natural systems inspired artificial technologies for energy conversion, as photosynthesis served as inspiration for solar cells, bioinspired supramolecular materials remain underexploited in modern (nano)technologies.



**Figure 2.** Nature as inspiration for smart energy materials: from photosynthesis to solar cells.

In our research, we rely on “supramolecular engineering” to translate bioinspired molecular-level design into functional materials and devices for energy technologies. This involves molecular synthesis and material fabrication and characterization, followed by incorporation into devices, such as solar cells in photovoltaics or brain-inspired memories.



**Figure 3.** Top: Schematic representation of our approach in developing functional materials and devices at S-MAT, from (supra)molecular design to material synthesis, analysis, and functional device integration for practical applications. Bottom: Representative research infrastructure at S-MAT, from molecular to material synthesis to device fabrication and analysis.

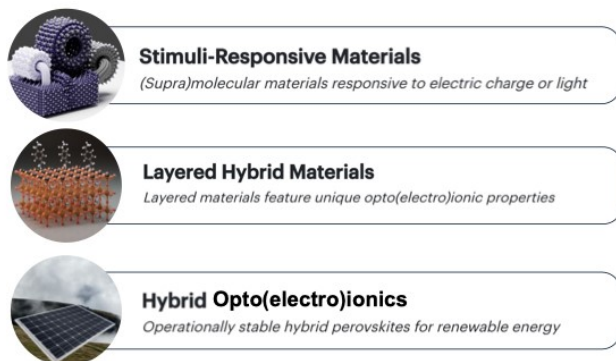
## Research Projects

Research projects in our group can be broadly classified into three interrelated categories.

(1) *Stimuli-responsive materials* focus on (supra)molecular design and synthesis of tailored molecular systems that assemble through various noncovalent interactions and respond to external stimuli, such as light in molecular switches and machines, of interest to smart nanotechnologies.

(2) *Layered hybrid materials* involve hybrid organic-inorganic materials incorporating functionalized and stimuli-responsive molecular systems into solid-state frameworks with unique characteristics, including structural, optical, optoelectronic, and mixed ionic-electronic properties.

(3) *Opto(electro)ionics applications* rely on functional hybrid materials in optoelectronic or optoionic devices, such as smart solar cells in photovoltaics that adapt to day-night cycles or brain-inspired memory elements and artificial synapses for energy-efficient neuromorphic computing.



**Figure 4.** Schematic representation of the research activities and projects at S-MAT.

The research projects rely on a combination of experimental techniques including molecular (organic) synthesis and characterization (such as using IR and NMR spectroscopy), solid-state material synthesis (such as mechanosynthesis of powders by ball milling or thin films by solution-processing as spin-coating) and analysis (such as by X-ray diffraction, solid-state NMR spectroscopy, and UV-vis absorption and photoluminescence spectroscopy), followed by multi-step device fabrication and characterization (as by using current-voltage characteristics and other). Students are supervised and mentored by our researchers and integrated within our research team, while engaged in an international collaborative network of more than 30 groups across disciplines.

**Our team is also supported by** our research coordinator (Vesa Hautala) and laboratory engineer (Mahsa Shahsavan), alongside senior researcher (Mohammad Reza Golobostanfard), postdoctoral researchers (Pelin Karsili, Anamika Mishra, Ceylan Doyranli), PhD students (Maryam Ghasemi), and undergraduate students (Aki Frankberg, Uzair Hafiz, Muhammad Usama, and Jui Rabeya).

**Project work with the S-MAT team** can be conducted on all above topics (Appendix). Students are also encouraged to propose their projects. For more information, please contact Jovana V. Milić ([jovana.milic@utu.fi](mailto:jovana.milic@utu.fi)). The topics are also detailed at <https://imc.utu.fi/courses/luk-harjoitustyt/>.

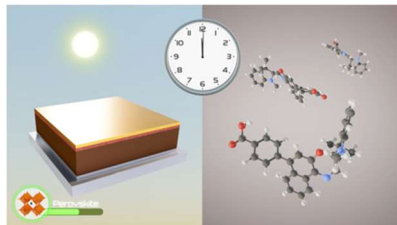
## Reference

**For more information on our research**, refer to our website and representative [publications](#).  
Twitter/X: @SmartEnergyMat. Website: <https://sites.utu.fi/smat/>. PI: [www.jovanamilic.com](http://www.jovanamilic.com).

## Appendix. Research Projects of the Year

The following research projects are available for the upcoming period of the year 2025–2026.

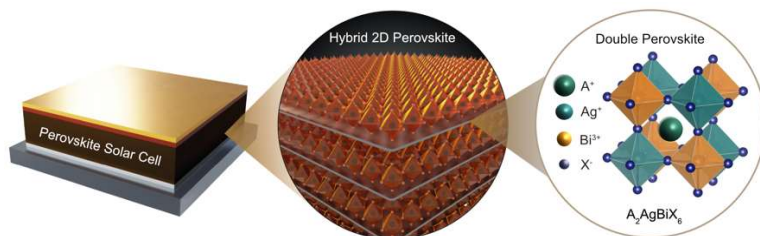
**1) Photochromic control in perovskite photovoltaics.** This project explores the role of photochromic systems that reversibly change their properties upon exposure to light in perovskite photovoltaics. Hybrid perovskite materials have emerged as one of the most promising semiconductors in optoelectronics. However, their instability under operating conditions of voltage bias and light due to accelerated ionic migration limits their application. The use of photochromic systems enables reversible interfacial changes that contribute to stabilization in response to voltage bias and light while enabling the development of smart solar cells that adapt to day-night cycles. During the project, the student will learn about (i) photochromic materials, (ii) perovskite photovoltaics, and (iii) solution-processing of thin films, followed by their optoelectronic analysis.



*Figure 5.1. Schematic representation of a smart solar cell adapting to day-night cycles.*

Supervisor: Ceylan Doyranli. Collaborations: CAE, France; AMI, Switzerland; PNU, South Korea.

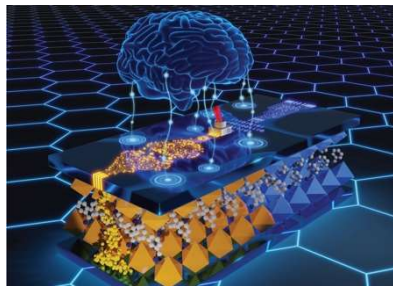
**2) Layered double perovskite materials in photovoltaics.** This project investigates the use of supramolecular engineering strategies in developing a new generation of so-called layered double perovskite materials. While perovskite materials have been one of the most effective semiconductors in new-generation photovoltaics, they are unstable under operating conditions and feature toxic lead components. To overcome this, supramolecularly engineered organic components that assemble into layered (2D) perovskite structures can be used to stabilize the resulting materials and solar cells. Moreover, Pb-based systems can be replaced with more environmentally friendly alternatives, such as Ag and Bi, which are used to replace divalent metals ( $M^{II}$ ) in double ( $M^I M^{III}$ ) perovskite architectures. We have recently discovered that these systems can be uniquely prepared by relying on solvent-free mechanochemistry approaches via ball milling, which remains to be exploited for solar cells. The development of such layered double perovskites would enable more sustainable photovoltaic technologies. During the project, the student will learn about (i) double perovskite and layered perovskite materials, (ii) supramolecular engineering strategies, and (iii) mechanochemistry for solar cells, using structural and optoelectronic characterization methods.



*Figure 5.2. Schematic representation of layered double perovskite material in photovoltaics.*

Supervisor: Pelin Karsili and Maryam Ghasemi. Collaboration: AMOLF, The Netherlands.

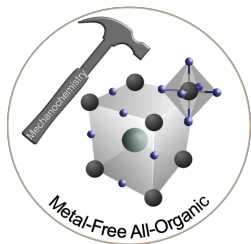
**3) Layered double perovskite materials in self-powered artificial synapses.** This project explores the use of layered double perovskite materials in the brain-inspired memory elements. Layered double perovskite materials recently emerged as a promising alternative for more sustainable perovskite optoelectronics. They have also demonstrated higher operational stabilities, which are associated with the control of their mixed ionic-electronic conductivity. While ionic motion can be detrimental to solar cell stability, it is relevant to developing more energy-efficient memory elements that mimic the operation of a human brain in so-called memristors or artificial synapses. This project will investigate layered double perovskites in self-powered resistive switching memories and artificial synapses based on solar cell architectures. During the project, the student will learn about (i) layered double perovskites, (ii) memristors and solar cells, and (iii) thin-film and device fabrication and analysis by relying on current-voltage characteristics and other.



*Figure 5.3. Schematic representation of a layered-perovskite-based artificial synapse.*

Supervisor: Mohammad Reza Golobostanfard. Collaborations: UTU; HMU, Greece; IITJ, India.

**4) Layered all-organic perovskites as emerging materials in optoelectronics.** This project investigates the formation of layered all-organic perovskites as a new material class for optoelectronics. Halide hybrid perovskites have become one of the leading materials in modern optoelectronics, yet their toxic metal components pose pressing environmental concerns. This stimulates the development of alternative materials, such as metal-free all-organic materials, which have recently shown outstanding ferroelectric characteristics. These systems are based on organic cations and ammonium salts replacing the conventional metal halides, leading to all-organic molecular perovskite structures. However, their material scope has been rather limited, and there is an increasing interest in broadening it by developing new methods, compositions, and dimensionalities. This project will explore the use of mechanosynthesis in accessing an entirely new generation of layered metal-free all-organic perovskites. This can provide the basis for modern optoelectronics and reveal new horizons, such as in energy-efficient memories, sensors, and spintronics. During the project, the student will learn about (i) all-organic molecular perovskites, (ii) layered perovskites, and (iii) using mechanosynthesis with structural and optoelectronic characteristics.



*Figure 5.4. Schematic representation of all-organic perovskites accessed mechanosynthetically.*

Supervisor: Mohammad Reza Golobostanfard. Collaborations: VUA, Netherlands; UT, Germany.

**5) Other projects.** There are opportunities to explore other variations of these projects and entirely new ones, which can be decided upon through discussion with the interested students. Reach out!

## Note

**These projects are supported by our research funding**, including the SUSMAT program, Research Council of Finland, and ERC Starting Grant, alongside other collaborative funding. For more information on our research, refer to our [website](#) and representative [publications](#).

## METAL-FREE MOLECULAR PEROVSKITE MECHANOSYNTHESIS FOR OPTOELECTRONICS

Aki Frankberg<sup>1</sup>, Mahsa Shahsavan<sup>1</sup>, Mohammadreza Golobostanfard<sup>1</sup>, and Jovana V. Milić<sup>1</sup>

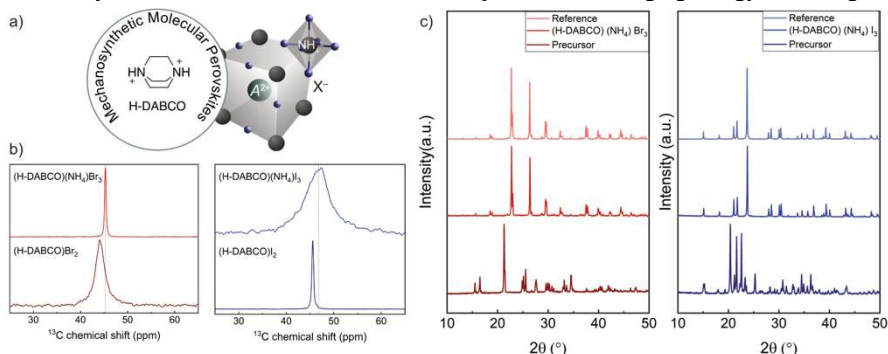
<sup>1</sup>Smart Energy Materials Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



The search for more sustainable and environmentally friendly options in optoelectronics has sparked recent interest in metal-free molecular perovskites (MOPs) as an alternative, as some have shown exceptional ferroelectric and optoelectronic properties [1]. Studies to date have focused on the slow evaporation of MOPs during conventional synthesis, which severely limits their applications and hinders a deeper understanding of their functionality [2].

We propose accessing these systems through mechanosynthesis, which has proven to be a more environmentally friendly approach [3]. There have been proofs of concept for incorporating MOPs into thin films and functional devices, yet additional research is required to fully realize their potential. The exceptional ferroelectric properties reveal that these systems can act as building blocks for optoelectronic applications, such as memory elements.

MOPs were synthesized via mechanosynthesis and fabricated into thin films via spin coating. The formation of the perovskite phase was confirmed through solid-state NMR spectroscopy and X-ray diffraction (XRD; **Figure 1**). Thin film formation during spin-coating was followed by in-situ X-ray scattering to identify the perovskite phase. Finally, scanning electron microscopy (SEM) was used to assess the film morphology, and UV-vis spectroscopy was applied to investigate their optoelectronic properties. In addition, ferroelectric properties were measured on single crystals as well as thin films. As a result, a new generation of mechanosynthetic MOPs has been identified with potential in emerging energy technologies.



**Figure 1.** a) Schematic representation of the structure of metal-free molecular perovskites (MOPs) with the corresponding b) <sup>13</sup>C MAS NMR spectra and c) XRD patterns of MOPs based on H-DABCO-X (X = Br, I) prepared mechanosynthetically. Reproduced from ref. [3]

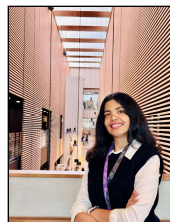
### References

- [1] Saidaminov M. I. *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 3535–3552.
- [2] Muscarella L. A.; Bravetti G.; and Milić, V. J. *Mater. Horiz.* **2025**, *12*, 6124–6132.
- [3] Bravetti G., Frankberg A. *et al. Helv. Chim. Acta.* **2026**, under review.

## SUPRAMOLECULAR ENGINEERING OF LAYERED DOUBLE PEROVSKITES IN PHOTOVOLTAICS AND BEYOND

Maryam Ghasemi

S-MAT Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



maryam.ghasemi@utu.fi

**Research Director:** Prof. Jovana V. Milić

**Supervisor(s):** Dr. Mohammad Reza Golobostanfard, Prof. Carita Kvarnström

**Funding:** Academy of Finland project grant “Supramolecular Engineering of Layered Double Perovskites for Sustainable Energy Conversion in Photovoltaics (SupraPV).

**Estimated time of PhD dissertation:** 2028

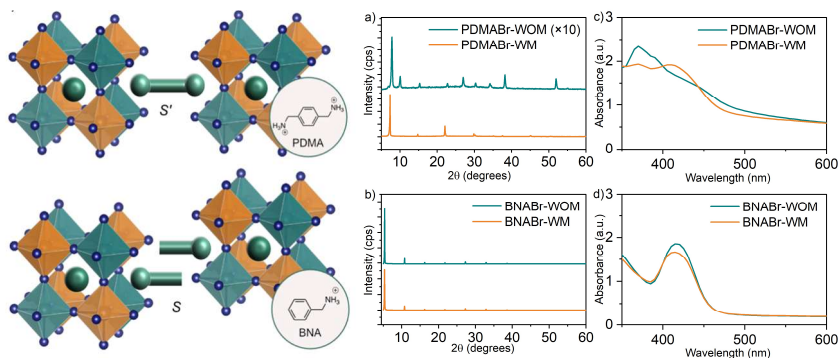
### Main aims of the PhD research

Hybrid halide perovskites with high efficiency and low processing cost have attracted attention in recent years, yet their toxicity and instability remain major barriers to commercialization. To overcome these challenges, layered (2D) halide perovskites have emerged, following the general formula  $S'_m A_{n-1} B_n X_{3n+1}$ , forming Ruddlesden-Popper ( $m = 2$ ) or Dion-Jacobson ( $m = 1$ ) phases, where organic spacer cations template perovskite layers. Supramolecular engineering of this emerging class of materials has the ability to enhance stability and environmental resilience by tailoring their noncovalent assemblies, making them promising candidates for next-generation photovoltaics. This research pioneers the development of supramolecularly engineered lead-free layered (2D) double perovskites (LDPs), replacing toxic divalent metal cations with monovalent (e.g.,  $Ag^+$ ) and trivalent (e.g.,  $Bi^{3+}$ ) alternatives in new low-dimensional perovskite framework materials.<sup>3</sup> Through molecular design, solid-state synthesis, and mechanosynthetic approaches, followed by device fabrication and analysis, this work optimizes material performance for photovoltaic applications while offering fundamental understanding of the structural and optoelectronic characteristics associated with their operation. As a result, this research aims to establish a novel material design framework for sustainable optoelectronics.

### Main results

The approach combines molecular design, solid-state synthesis, and mechanosynthesis, followed by deposition of thin films and fabrication of devices, in order to systematically optimize the materials' properties. Referencing RP and DJ systems incorporating benzylammonium (BNA) and 1,4-phenylenediammonium (PDMA) spacer cations, respectively, in Br systems, which enabled the first mechanosynthetic preparation of layered double perovskites. Advanced spectroscopic and structural characterization reveals faster crystallization of RP compared to DJ system with more preferential orientation. XRD patterns of films prepared with and without mechanochemical synthesis on FTO substrates (Figure 1) exhibit distinctive (h00) reflections, indicating the parallel alignment relative to the substrate. This was particularly pronounced in the BNA-based system, displaying a slightly higher level of crystallinity than the PDMA-based one. Both featured diffraction peaks at low angles of  $2\theta$  below  $10^\circ$ , which is associated with the (001) reflection and indicative of low-dimensional structures. The resulting crystallinity and phase formation are strongly dependent on both the

choice of organic spacer and the halide composition. The mechanochemical synthesis method allowed the synthesis of BNA and PDMA-based bromide layered double perovskite compositions. These findings illustrate the applicability of mechanochemical methods for achieving previously unexplored LDP compositions. The optical properties do not change significantly with different spacers, as they are primarily halide-dependent. Formation of layered double perovskite films with and without mechanochemical synthesis, providing insight into the role of pre-formed powders on crystallinity and orientation, and demonstrating the versatility of our synthetic approach.



**Figure 1.** PDMA- and BNA-based DJ (top) and RP (bottom) halide double perovskites. (a) XRD patterns of PDMABr and (b) BNABr based composition with and without mechanochemical synthesis. (c–d) UV–Vis absorption spectra of the corresponding systems on FTO substrates with  $E_g \approx 2.8$  for both systems prepared with and without mechanochemical synthesis.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

This work complements the ongoing efforts of developing functional materials by incorporating supramolecular design into lead-free low-dimensional perovskite materials in the Smart Materials Group at the Department of Chemistry of the University of Turku. Advanced control over the perovskite self-assembly is made possible by employing noncovalent interactions to control their crystallinity, phase stability, and optoelectronic properties. These advancements go beyond improvements in solar cell efficiency, paving the way for the scalable and sustainable fabrication of optoelectronics. By leveraging supramolecular engineering and tailored material design, this approach facilitates the development of a broad spectrum of next-generation optoelectronic devices, such as memories for neuromorphic computing systems, pushing the boundaries of functional materials and sustainable technologies. This contributes to more energy-efficient technologies, renewable energy systems, smart electronics, and future AI-driven applications.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. M. Ghasemi, P. Karsili, A. Mishra, M. R. Golobostanfard, J. V. Milić, *Adv. Energy Mater.*, **2025**, *15*, 2502693.
2. M. Ghasemi, G. Bravetti, M. Loizos, M. Tountas, G. AlSabeih, M. Kumar, E. Kymakis, K. Rogdakis, M. R. Golobostanfard, J. V. Milić, *ChemPhysChem*, Accepted.
3. M. M. Ganaie, M. Loizos, K. Rogdakis, R. M. Ansari, G. Bravetti, M. Ghasemi, M. R. Golobostanfard, M. Mohammadi, K. Kumar, S. Ahmad et. al. *Mater. Horiz.* Accepted.

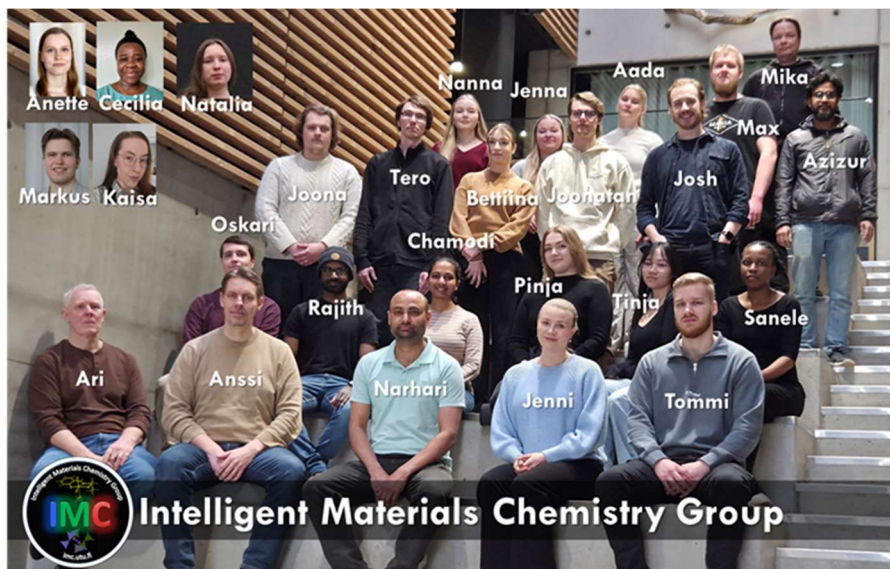
# ÄLYKKÄIDEN MATERIAALIEN KEMIAN TUTKIMUSRYHMÄ

## IMC: ÄLYKKÄITÄ KESTÄVÄN KEHITYKSEN MATERIAALEJA

Prof. Mika Lastusaari ja Dos. Ari Lehtonen

*Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, 20014 Turun yliopisto*  
*s-posti: mika.lastusaari@utu.fi ja ari.lehtonen@utu.fi*  
**imc.utu.fi**

Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmässä (**Intelligent Materials Chemistry research group, IMC**) tutkitaan ja kehitetään kestäväen kehityksen materiaaleja, joilla on kyky reagoida ulkoisiin ärsykkeisiin. Ryhmämme erikoisosaamiset ovat fotonisissa materiaaleissa sekä metalli-organaisessa kemiassa, ja niitä hyödyntämällä keskitymme pääteemoihimme: **älykkäät sensorit ja detektorit, älykäs kuvantaminen, älykäs katalyysi, älykäs valaistus, älykäs energia ja älykäs kierrätys**. Tutkimamme materiaalit ovat joko epäorgaanisia, orgaanisia tai hybridejä. Ryhmämme etsii jatkuvasti ratkaisuja yhteiskunnan materiaalitarpeisiin, ja sekä perustutkimuksemme että soveltava tutkimuksemme perustuu vahvaan koti- ja ulkomaalaiseen tieteidenväliseen yhteistyöverkostoon.

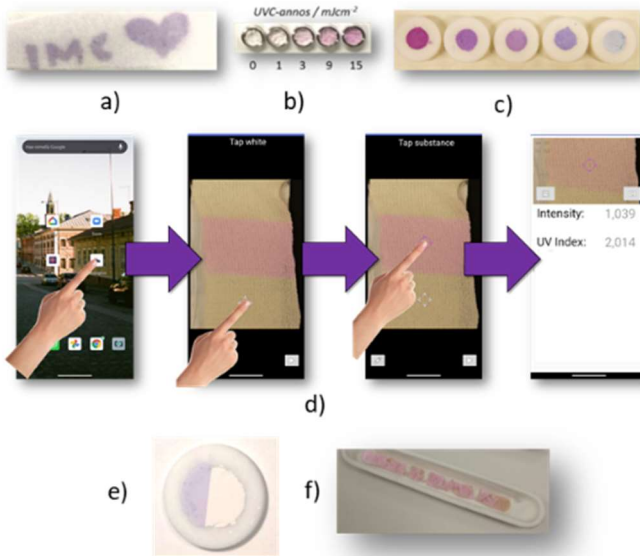


Kuva 1. IMC-ryhmä.

### ÄLYKKÄÄT SENSORIT JA DETEKTORIT

Sensorit ja detektorit ovat materiaaleja tai laitteita, jotka pystyvät havaitsemaan erilaisia asioita sekä määrittämään niiden määriä. Havaitseminen perustuu materiaalin jonkin ominaisuuden selkeään muutokseen. IMC-ryhmässä tutkitaan sensori- ja detektorimateriaaleja, jotka muuttavat väriään altistuessaan erilaisille säteilytyypeille. Nämä materiaalit ovat siis fotokromisia (Kuva 2) ja ne toimivat täysin ilman sähköä. Lisäksi materiaalit ovat kierrätettäviä ja myrkyttömiä.

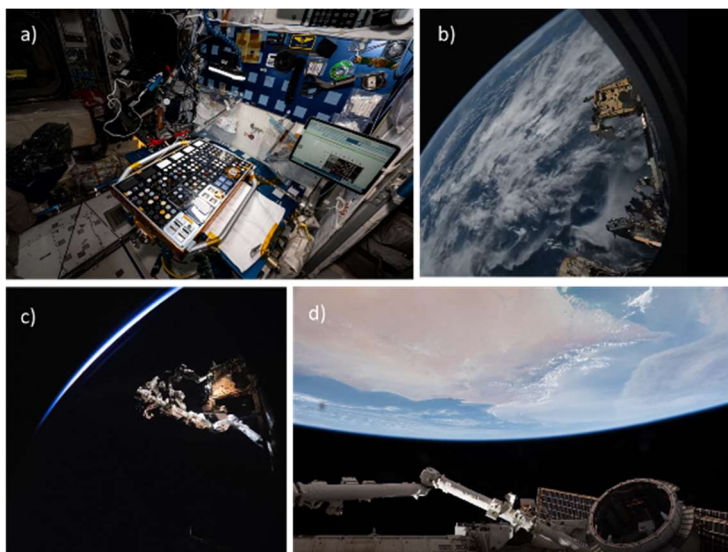
IMC-ryhmässä on kehitetty SensoGlow<sup>®</sup>-materiaaliperhe, joka havaitsee UV-, röntgen-, alfa-, beeta- ja gammasäteilyä sekä pystyy kvantifioimaan niistä saatavat säteilyannokset. Tätä varten on kehitetty myös Android-puhelimissa toimiva sovellus, jonka avulla voidaan esim. määrittää SensoGlow<sup>®</sup>-materiaalin värin voimakkuuden avulla auringon UV-indeksin arvo. Kuvassa 2d on esitetty UV-indeksin arvon määrittäminen kankaasta, joka on kudottu Aalto-yliopistossa kehitetystä Ioncell<sup>®</sup>-selluloosalangasta, joka sisältää IMC-ryhmän SensoGlow<sup>®</sup>-materiaalia.



**Kuva 2.** (a) Fotokromismilla kuvitettu pinta, (b) fotokromisen materiaalin värin voimakkuus eri UVC-säteilyannosten vaikutuksesta, (c) eriväristä fotokromismia ja (d) Android-sovellus auringon UV-indeksin määrittämiseen. Tässä kuvassa detektorina on kangas, joka on kudottu SensoGlow<sup>®</sup>-materiaaliamme sisältävästä Ioncell<sup>®</sup>-selluloosalangasta. e) ja f) LuK-työssä valmistettuja fotokromisia materiaaleja.

Vuoden 2022 lopussa IMC:llä päättyi Euroopan avaruusjärjestön (esa) rahoittama projekti, jonka tuloksena SensoGlow<sup>®</sup>-materiaali lähti vuoden 2024 lopussa Kansainväliselle Avaruusasemalle (International Space Station, ISS) passiiviseksi säteilymittariksi (Kuva 3). Lisätietoja tästä saa mm. Yliopiston uutisesta (<http://www.utu.fi/fi/ajankohtaista/mediatiedote/turussa-kehitettya-hackmaniittia-tutkitaan-kohta-kansainvalisella-iss>). Paluu Maahan on suunniteltu keväälle 2026.

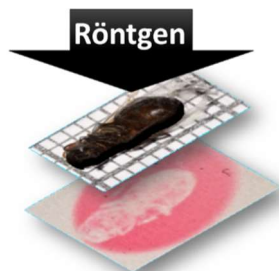
Väitöskirjatutkijat Cecilia Agamah, Pinja Tamminen ja Bettiina Muurinen sekä gradutyöntekijät Tinja Kylänpää, Rajith Perera ja Chamodi Wickrama Arachchige työskentelevät fotokromisten materiaalien parissa.



**Kuva 3.** (a) IMC:n materiaalin sisältämä paneeli tarkastuksessa ISS:n sisällä ennen asennusta. (b)-(d) Paneelin asennusta aseman ulkopuolella. (Kuvat: esa/NASA).

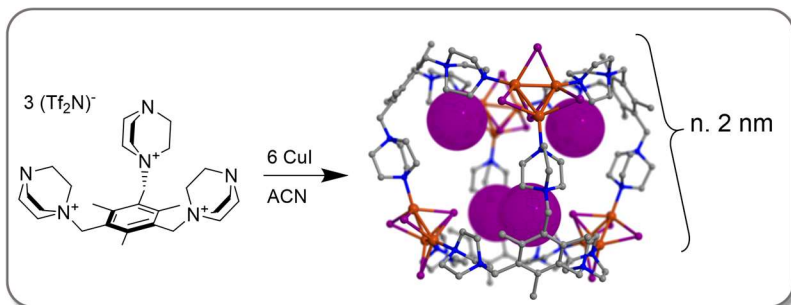
### ÄLYKÄS KUVANTAMINEN

IMC-ryhmässä on myös kehitetty fotokromismiin perustuva röntgenkuvantamismenetelmä. Toisin kuin perinteisessä röntgenkuvantamisessa, tässä menetelmässä ei tarvita kalliita detektoreja. Lisäksi tämän menetelmän materiaalit ovat kierrätettäviä ja myrkyttömiä. IMC:llä on meneillään Jane ja Aatos Erkon säätiön rahoittama kuvantamiseen liittyvä projekti, jossa työskentelee väitöskirjatutkija [Pinja Tamminen](#) sekä projekti I -työtään tekevä [Joonas Anttonen](#). Myös [Aada Puosi](#) tutki LuK-työssään röntgenkuvantamismateriaaleja.



**Kuva 4.** IMC-ryhmässä kehitetty fotokromismiin perustuva röntgenkuvantamismenetelmä.

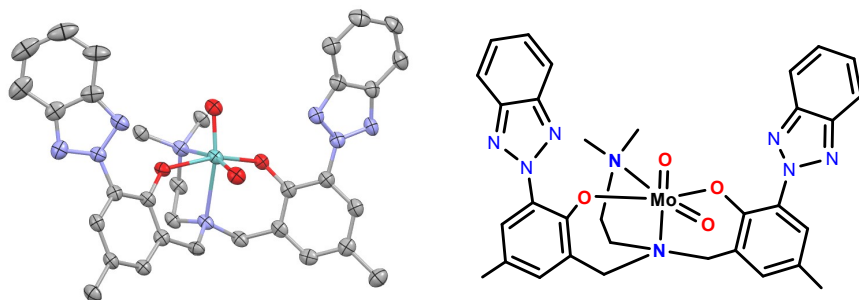
Eräs ryhmämme tutkimusaiheista metalliorganisen kemian alueella on koordinaatiosidosten avulla rakennettavat nanokokoiset kolmiulotteiset häkkirakenteet. Nämä supramolekulaariset yhdisteet muodostuvat orgaanisista ligandeista sekä metalli-ioneista nk. koordinaatiovälitteisten itsejärjestymisprosessien avulla. Visuaalisen näyttävyuden lisäksi näiden yhdisteiden erityispiirteisiin kuuluu niiden kyky vangita sisäänsä vierasmolekyylejä. Tämän ansiosta koordinaatiohäkkeitä voidaan hyödyntää mm. molekyylien tunnistuksessa, sieppauksessa ja kuljetuksessa sekä sensoreina tai katalyytteina. IMC-ryhmässä tehty tutkimus tähtää erityisesti biologisesti merkittävien anionien – kuten nitraatti, halidit sekä fosfaatit – tunnistukseen tarkoitettujen positiivisesti varautuneiden koordinaatiohäkkien valmistukseen. Näissä yhdisteissä metallikeskuksena on tyypillisesti Cu(I)ioni. Tohtoriopiskelija [Oskari Koivisto](#) tutkii vastaavia koordinaatioyhdisteitä, joissa kationina on metalli-ionin sijaan Br(I)- tai I(I)ioni. Tavoitteena on kehittää uusia menetelmiä haloniumionikompleksien valmistukseen.



**Kuva 5.** Jodidi-ioneja sisäänsä vangitsevan koordinaatiohäkin valmistus ja yksikideröntgen-diffratiomenetelmän avulla havaittu rakenne.

### ÄLYKÄS KATALYYSI

Katalyysitutkimus tähtää uusien katalyyttien löytämiseen ja luonnon katalyyttien – entsyymien – aktiivisten keskusten jäljittelemiseen. Tutkittavat yhdisteet ovat pääasiassa monihampaisten orgaanisten ligandien muodostamia vanadiini-, molybdeeni- ja volframikomplekseja, ja tutkimus keskittyy pääasiassa biologisia hapetusreaktioita jäljitteleviin reaktioihin. Esimerkiksi molybdeeni on yleinen alkuaine, jota on monissa eliöissä pieninä määrinä osana jotain entsyymiä, ja sen tehtävänä on katalysoida erilaisia hapetus- ja pelkistysreaktioita. IMC-ryhmässä tutkitaan mm. orgaanisia hapetusreaktioita katalysoivia molybdeeniyhdisteitä. Tavoitteena on tehostaa katalyyttisiä ominaisuuksia yhdistämällä perinteiseen koordinaatiokatalyysiin fotokatalyyttisiä ominaisuuksia.



**Kuva 6.** Fotokatalyyttisiä reaktioita varten kehitetty molybdeenikompleksi.

Metalli-orgaaniset runkorakenteet (Metal-Organic Framework, MOF) ovat materiaaleja, joissa metalli-ionit tai -klusterit liittyvät orgaanisiin ligandeihin muodostaen erittäin huokoisen, kolmiulotteisen verkoston. Sanele Sibanda ja Azizur Rahman tutkivat gradutoössään titaaniopohjaisten MOF-yhdisteiden synteysiä ja niiden käyttöä heterogeenisinä katalyytteinä. Myös Jenna Mäkilän LuK-työ käsitteli uusia MOF-materiaaleja.

## ÄLYKÄS VALAISTUS

IMC-ryhmässä kehitettyyn SensoGlow®-materiaaliperheeseen kuuluu myös valoa tuottavia materiaaleja. Nämä pystyvät tuottamaan auringon valoa jäljittelevää valkoista valoa sekä myös jopa seitsemän tunnin mittaista jälkiloistetta (Kuva 7, yläriivi). Nämä materiaalit eivät sisällä raskasmetalleja eivätkä muitakaan myrkyllisiä alkuaineita. Ryhmässämme tutkitaan myös mineraalien ja synteettisten mineraalien käyttöä valaistustarkoituksiin. Esimerkkinä lupaavasta mineraalista on hackmaniitti ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ ), jonka tuottama valo voidaan säätää moneen eri väriin (Kuva 7, keskiriivi).

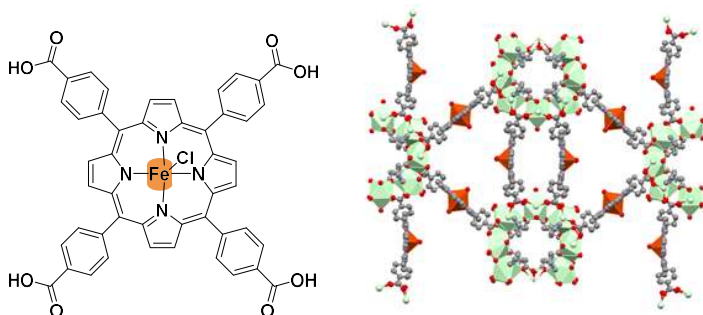
Hackmaniittien loiston kehittämistä varten IMC-ryhmällä on käynnissä Suomen Luonnonvarain Tutkimussäätiön rahoittama kolmivuotinen Soda-Lights-hanke, jossa työskentelee tutkijana [Natalia Antonova](#). Gradutöissä [Tommi Mäenpää](#) tutkii synteettisten hackmaniittien käyttöä valon tuottoon valkoisissa LED:eissä ja [Joonatan Tuoresjärvi](#) ultraviolettialueen jälkiloistemateriaaleja. Tutkimusprojekti I -työssä [Tero Reunanen](#) tutkii luminoivia materiaaleja korkeassa paineessa. [Nanna Elomaa](#), [Markus Kärpijoki](#) ja [Max Mäkilä](#) tekivät LuK-työnsä luminesenssimateriaaleista. IMC:llä on lisäksi meneillään Suomen Akatemian rahoittama MAXHeal-projekti, jossa kehitetään biofotonisia implanttimateriaaleja. Projektissa työskentelee väitöskirjatutkija [Josh Baggott](#) ja myös gradutyöntekijät [Jenni Ali-Penttilä](#) sekä [Kaisa Miller](#) tekivät työnsä MAXHeal-aiheesta.



**Kuva 7.** Luminoivia materiaaleja toiminnassa. Yläriivi: SensoGlow®-materiaalien loistoa. Keskiriivi: Maisteritöissä valmistettuja loistavia hackmaniitteja, sodalitteja ja silikaatteja. Alarivi: LuK-töissä valmistettuja loistavia materiaaleja.

## ÄLYKÄS ENERGIA

Monilla siirtymämetallien kompleksiyhdisteillä esiintyy varauksensiirtoa ligandilta metallille. Tämä aiheuttaa voimakkaan absorptioon näkyvän valon alueella, joten kompleksit voivat toimia aurinkokennoissa herkistiminä. IMC-ryhmässä tutkitaan siirtymämetallikompleksien soveltamista aurinkoenergian käytön tehostamiseen, jolloin metalliorganisen kemian tutkimus nivoutuu yhteen loisteainetutkimuksen kanssa. Tässä työssä ligandeina käytetään ns. non-innocent-ligandeja eli sellaisia orgaanisia yhdisteitä, joihin voi erilaisten hapetus-pelkistysprosessien seuraksensa jäädä parittomia elektroneja. Parittomat elektronit aiheuttavat yhdisteissä mielenkiintoisia magneettisia ja spektroskooppisia ominaisuuksia. Narhari Sapkota tutkii väitöskirjatyössään metalli-orgaanisia runkorakenteita, joissa orgaaninen osa sisältää edellä mainittuja non-innocent-ligandeja, tässä tapauksessa rautaporfyyriiniin perustuvia rakenneosia. Tavoitteena on valmistaa kiinteitä materiaaleja, joissa sähköiset ja magneettiset ominaisuudet yhdistyvät kolmiulotteiseen huokoiseen rakenteeseen. Näillä yhdisteillä odotetaan olevan sovellutuksia mm. vedyn valmistuksessa veden sähkökatalyyttisellä hapetuksella. Anette Mehto on jatkanut Tutkimusprojekti I -työssään porfyyriinipohjaisten MOF-materiaalien tutkimusta.



Kuva 8. Raudan porfyyriinikompleksi ja siitä valmistettu MOF-rakenne.

## ÄLYKÄS KIERRÄTYS

Kuten jo yllä on käynyt ilmi, IMC-ryhmässä kehitetyt materiaalit ovat kierrätettäviä. Tämän lisäksi IMC:ssä päättyi vuonna 2025 Teknologiaateollisuuden 100-vuotissäätiön ja Jane ja Aatos Erkon säätiön rahoittama hanke ”Jätteestä seuraavan sukupolven molekylaarisiksi materiaaleiksi”, jonka tavoitteena oli kehittää menetelmä, jolla voidaan kierrättää elektroniikkajäte uusiksi älykkäiksi materiaaleiksi, joiden toiminta perustuu optisiin tai magneettisiin ominaisuuksiin. Hanke toteutettiin yhdessä Jyväskylän yliopiston kanssa. IMC:n tehtävänä oli kehittää erityisesti fotonisia materiaaleja, joiden valmistukseen käytetään elektroniikkajätteestä saatavia metalleja. Projektin loppuvideo on osoitteessa [www.youtube.com/watch?v=23XpQVmkU3o](https://www.youtube.com/watch?v=23XpQVmkU3o)

## TUTKIELMIEN AIHEITA

Älykkäiden materiaalien kemian projektitöitä voi tehdä kaikissa yllä esitellyissä aihepiireissä. Myös opiskelijan itsensä ehdottamat aiheet ovat tervetulleita. Aiheita voi kysyä Ari Lehtoselta ja Mika Lastusaareltä. LuK-töiden aiheita on koottu tänne: [imc.utu.fi/courses/luk-harjoitustyot/](https://imc.utu.fi/courses/luk-harjoitustyot/)

## LISÄTIETOJA

Instagram: @imc\_utu

Internet: [imc.utu.fi/](https://imc.utu.fi/)

## ZEOLIITIT KESTÄVISSÄ YMPÄRISTÖSOVELLUKSISSA

Nanna Elomaa

Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos,  
Turun yliopisto

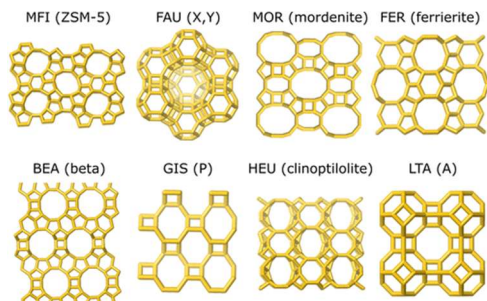


nelom@utu.fi

Zeoliitit ovat kiteisiä ja erittäin huokoisia alumiinisilikaattisia verkkorakenteita (kuva 1) [1, 2]. Ne koostuvat tasakokoisista huokosista ja kanavista, jotka sisältävät runkorakenteen negatiivisen varauksen neutraloivia kationeja sekä vapaasti liikkuvia vesimolekyylejä [1, 2]. Rakenteensa vuoksi zeoliitteilla on monia hyviä kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia.

Zeoliitit ovat huokoisia, ja niillä on vaihteleva kemiallinen koostumus ja rakenne sekä suuri ominaispinta-ala [1, 2]. Lujan rakenteensa ja termisen stabiilisuutensa ansiosta ne ovat myös erittäin kestäviä. Lisäksi ne voivat luovuttaa ja sitoa vesimolekyylejä ilman, että niiden rakenne muuttuu. Näiden ominaisuuksien ansiosta zeoliitteja käytetään muun muassa adsorptiossa, molekyyliseuloina, ioninvaihdossa sekä katalyyssissä. Samoja ominaisuuksia voidaan hyödyntää laajasti myös erilaisissa ympäristösovelluksissa [1, 2].

Zeoliitteja voidaan käyttää vedenpuhdistuksessa ja jätevesien käsittelyssä puhdistamaan vedestä raskasmetalleja, myrkyllisiä anioneja, taudinaiheuttajia sekä orgaanisia yhdisteitä [3]. Niitä voidaan hyödyntää myös ilmanpuhdistuksessa ja kaasujen erotuksessa esimerkiksi typen erottamiseen metaanista. Lisäksi zeoliitit soveltuvat maanparannukseen, jossa ne stabiloivat raskasmetalleja ja parantavat veden pidätyskykyä. Yksi merkittävä sovelluskohde on myös lämpöenergian varastointi [3].



**Kuva 1.** Erilaisten zeoliittien huokoisia verkkorakenteita. Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut American Chemical Society, ja jota voidaan jatkollevittää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC BY) [4].

### Viitteet

- [1] Breck, D. W. John Wiley & Sons, 1974.
- [2] Weitkamp, J. *Solid State Ion.*, **2000**, 131 (1), 175–188.
- [3] Inglezakis, V. J.; Zorpas, A. A. 1st ed.; Bentham Science Publishers, 2012.
- [4] Pérez-Botella, E.; Valencia, S.; Rey, F. *Chem. Rev.*, **2022**, 122 (24), 17647–17695.

## TUIKEAINEET JA NIIDEN KÄYTTÖ AVARUUDESSA

Markus Kärpistö

Älykkäiden materiaalien kemia tutkimusryhmä, Kemian laitos,  
Turun yliopisto

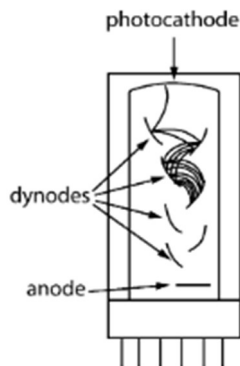


marjka@utu.fi

Tuikaineet ovat luminoivia materiaaleja, jotka absorboivat korkeanenergistä säteilyä ja pystyvät muuntamaan sen matalaenergiseksi säteilyksi. Tuikaineet voidaan jakaa karkeasti orgaanisiin ja epäorgaanisiin tuikaineisiin. Epäorgaaniset ovat yleisempiä kuin orgaaniset johtuen näiden eriävistä ominaisuuksista. Epäorgaanisiin tuikaineisiin kuuluu muun muassa NaI:Ti ja LaBr<sub>3</sub> ja orgaanisiin tuikaineisiin kuuluu muun muassa stilbeeni ja styreeni [1].

Tuikaineita käytetään tyypillisesti tuikeilmaisimissa. Tuikeilmaisimista tyypillisin on valomonistinputki. Kuvassa 1 on esitetty valomonistinputken sisältö. Erilaisia tuikeilmaisimia voidaan hyödyntää monilla eri aloilla. Tuikeilmaisimia käytetään esimerkiksi avaruuslennoilla, hiukkasfysiikassa, porausreikämittauksissa, meritutkimuksessa ja lääketieteessä [2].

Tuikeilmaisimia voidaan hyödyntää avaruuslennoilla gammaspektroskopiassa. Gammaspektroskopian avulla pystytään saamaan tietoa taivaankappaleiden pintojen koostumuksesta. Gammaspektroskopian avulla ollaan kerätty tietoa esimerkiksi kuusta, marssista, merkuriuksesta ja suurista asteroideista [2]. Avaruutta varten tuikaineilta vaaditaan tietynlaisia ominaisuuksia, kuten suurta tiheyttä, jotta niitä voidaan edes harkita käytettäväksi avaruuslennoilla. Tämän takia jatkuvasti etsitään parempia tuikaineita parempia tuloksia varten.



**Kuva 1.** Valomonistinputken rakenne sisältäpäin [1].

### Viitteet

- [1] S. Tavernier, "Detectors Based on Scintillation", teoksessa *Experimental Techniques in Nuclear and Particle Physics*, S. Tavernier, Toim., Berlin, Heidelberg: Springer, 2010, s. 167–208.
- [2] Kim, C.; Lee, W.; Melis, A.; Elmughrabi, A.; Lee, K.; Park, C.; Yeom, J.-Y. *Crystals*, **2021**, *11*, 669.

## MOF-POLYMEERIHYBRIDIMATERIAALIT LÄÄKETIETEELLISESSÄ KUVANTAMISESSA JA SYÖPÄHOIDOISSA

Jenna Mäkilä

Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos,  
Turun yliopisto

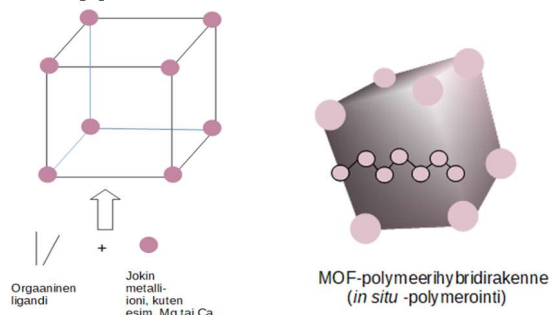


jetmak@utu.fi

Metalliorganaiset runkorakenteet tai metalliorganaiset verkkorakenteet (MOF:t) ovat metalli-ioneista/klustereista sekä orgaanisista ligandeista koostuvia huokoisia materiaaleja. MOF-materiaalit ovat myös hyvin muokattavissa olevia, sillä metalli-ionien sekä orgaanisten ligandien valinnalla rakennetta voidaan säädellä (kuva 1.)[1].

MOF-polymerihybridimateriaalit yhdistävät edellä mainitun MOF-rakenteen sekä polymeerirakenteen (kuva 1.). Polymeerien hyödyllisimpiä ominaisuuksia ovat niiden joustavuus sekä rakenteellinen stabiilius. Polymeerien ollessa bioyhteensopivia, ne mahdollistavat MOF-rakenteiden säädeltävyyden ja rakenteellisen vakauden yhdessä MOF-rakenteen kanssa [1]. MOF-polymerihybridimateriaaleilla on nähty laajempia mahdollisuuksia, sillä näissä materiaaleissa yhdistyy kahden rakenteen hyödyt verrattuna yksittäisiin komponentteihin. Näiden hybridimateriaalien valmistustapoja on useita, kuten kovalenttinen liittäminen, koordinatiivinen liittäminen, isäntä-vieras-funktionalisointi ja *in situ* -polymerointi. Valittu tapa riippuu siitä, millaista hybridimateriaalia halutaan valmistaa.

Lääketieteellisessä kuvantamisessa näillä MOF-polymerihybridirakenteilla on havaittu myös etuja [1]. Esimerkiksi magneettikuvantamiseen, positroniemissiotomografiaan, fluoresenssikuvantamiseen ja tietokonetomografiaan soveltuvia bioyhteensopivia varjo- ja merkkiaineita voidaan valmistaa MOF-polymerihybridirakenteiden avulla. Tätä kautta taas sairauksien diagnosointi varhaisemmassa vaiheessa helpottuu ja sitä kautta juuri syövänhoidossa nämä hybridimateriaalit ovat potentiaalisia vaihtoehtoja niiden hyötyjensä vuoksi [1].



**Kuva 1.** Yksinkertaistettu kuvaus MOF-rakenteesta ja *in situ* -polymeroinnilla valmistetusta hybridirakenteesta.

### Viitteet

- [1] Fu, D.-Y.; Liu, X.; Zheng, X.; Zhou, M.; Wang, W.; Su, G.; Liu, T.; Wang, L.; Xie, Z. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, *456*, 214393.

## LUMINOIVAT LYIJYPEROVSKIITIT JA NIIDEN HYÖDYNTÄMINEN LYIJYN DETEKTIOSSA

Max Mäkilä

Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto



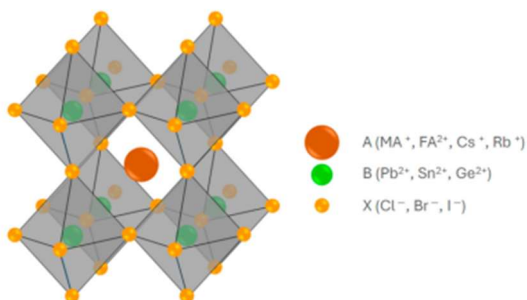
maxkma@utu.fi

Lyijyä on käytetty historian saatossa monessa eri käyttökohteessa, ja sitä käytetään edelleen esimerkiksi lyijyakuissa, patruunoissa ja säteilysuojana esimerkiksi röntgenmittauksissa. Lyijyä päätyy elimistöömme monista eri lähteistä kuten juomavedestä. Lyijy on hermomyrky ja aiheuttaa pieninäkin pitoisuuksina vauriota hermostoon ja aivoihin.

Lyijyn detektoimiseen on vuosien varrella kehitetty erilaisia pikatestejä ja laboratoriomenetelmiä. Erilaisia laboratoriomenetelmiä on kehitetty varsinkin viime aikoina runsaasti. Suurin osa näistä laboratoriomentelmistä kärsii samasta ongelmasta eli lyijyn detektoimiseksi lyijyn tulee yleensä olla liuenneina  $Pb^{2+}$ -ioneina. Tämä tekee mittausten suorittamisesta työläämpää, koska lyijy-yhdisteet ovat yleensä veteen ja muihin liuottimiin liukenemattomia. Lyijy-yhdisteet eivät myöskään liukene kaikkiin happoihinkaan kovin hyvin.

Lyijypikatestit ovat yleisesti olleet epäluotettavia ja epäherkkiä. Viime vuosina kiinnostusta ovat herättäneet lyijyhalogenidiperovskiiitit erityisesti aurinkokennojen materiaalina. Näitä luminoivia perovskiitteja voidaan aurinkokennojen lisäksi hyödyntää esimerkiksi lyijyn pikatesteissä. Nämä perovskiiitit muodostuvat, kun jokin lyijyioneja sisältävä yhdiste reagoi perovskiiittirakenteen muodostavien reagenssien kanssa. Lyijydetektion kannalta eniten kiinnostusta ovat herättäneet reagenssit, jotka muodostavat lyijyn kanssa näkyvän valon alueella luminoivan perovskiiittirakenteen.

Tätä lyijyperovskiiitin muodostumista voidaan hyödyntää sekä lyijypikatesteissä että lyijydetektion laboratoriomenetelmänä. Sen hyödyntämisessä laboratoriomenetelmänä on kuitenkin jonkin verran haasteita. Lyijyperovskiiittien avulla saataisiin helpotettua ja siten nopeutettua lyijyn detektointia sekä luotua lyijypikatesteistä luotettavampia.



Kuva 1 Perovskiiitin yleinen rakenne [1].

### Viitteet

[1] Kuo, M.-H.; Neykova, N.; Stachiv, I. *Energies*, **2024**, *17*, 4755.

## PEROVSKIITTITUIKEAINEET RÖNTGENKUVANTAMISESSA

Aada Puosi

Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos,  
Turun yliopisto

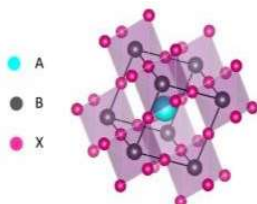


ampuos@utu.fi

Epäsuoraa röntgensäteilyn havaitsemista hyödynnetään lääketieteellisessä diagnostiikassa, teollisuudessa ja turvatarkastuksissa. Epäsuorassa röntgenkuvantamisessa tärkeitä ovat tuikeaineet. Ne ovat luminoivia materiaaleja, jotka pystyvät muuttamaan tuikeilmion avulla röntgensäteet UV/Vis-säteilyksi. Edistysaskeleet luminoivien materiaalien kehittämisessä ja karakterisoinnissa ovat luoneet mahdollisuuden tutkia uusia tuikeaineita perinteisten tuikeaineiden tilalle. [1]

Perovskiiteiksi kutsutaan materiaaleja, joilla on kalsiumtitanaattia ( $\text{CaTiO}_3$ ) vastaava kiderakenne. Ne ovat kiteisiä puolijohdemateriaaleja, joilla on säädettävissä olevat rakenteelliset ja optiset ominaisuudet. Erityisesti metallihalidiperovskittien on havaittu sopivan perinteisten tuikeaineiden, kuten  $\text{CsI:Tl}$  ja  $\text{NaI:Tl}$ , tilalle. [2,3]

Metallihalidiperovskiiteilla yleisin rakenne on  $\text{ABX}_3$ -kiderakenne, missä A-kationi on tyypillisesti  $\text{Cs}^+$ , B on kaksiarvoinen metallikationi ja X on halogeeni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  tai  $\text{I}^-$ . Kationin, metallin ja halogeenin valinnalla voidaan vaikuttaa tuikeaineiden koostumukseen sekä kiderakenteeseen, joiden avulla pystytään vaikuttamaan materiaalin ominaisuuksiin. [4] Perovskiittipohjaiset tuikeaineet ovat osoittaneet hyviä tuikeaineille tyypillisiä optisia ja rakenteellisia ominaisuuksia. Näitä ovat esimerkiksi hyvä säteilyn absorptiokyky, nopea vasteaika, korkea luminesenssin kvantisaanto sekä avaruudellinen resoluutio. [2]



**Kuva 1.** Metallihalidiperovskiitin  $\text{ABX}_3$ -kiderakenne. Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut Scientific Electronic Library Online, ja jota voidaan jatkokäyttää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC-BY) [4].

### Viitteet

- [1] Cebim, M. A.; Oliveira, H. H. S.; Krauser, M. O.; Davolos, M. R. Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 177–193.
- [2] Olasoji, A. J.; et al. *Adv. Ind. Eng. Chem.*, **2025**, 1 (1), 12.
- [3] Dong, K.; et al. *Nano-Micro Lett.*, **2025**, 17 (1), 131.
- [4] Díaz-Acosta, C. M.; et al. *Matér. Rio Jan.*, **2021**, 26, e13116.

## KESTOLUMINESSENSIMATERIAALIT BIOFOTONISISSA IMPLANTTISOVELLUKSISSA

Jenni Ali-Penttilä<sup>1\*</sup>, Joshua Baggott<sup>1</sup>, Anssi Peuronen<sup>1</sup> ja Mika Lastusaari<sup>1</sup>

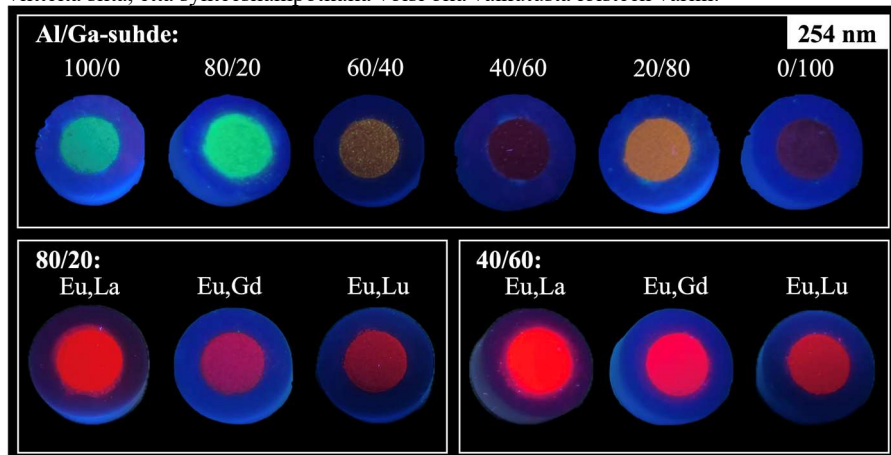


jeemap@utu.fi

<sup>1</sup>Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Työssä valmistettujen  $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -materiaalien avulla pyrittiin selvittämään, voidaanko isäntähilan koostumusta muokkaamalla saavuttaa kestoluminesenssimateriaali, joka on tehokkaasti viritettävissä  $\text{Tm}^{3+}$ -ionin 475 nm upkonversioemissiolla biofotonisia implanttisovelluksia varten. Biofotonisissa implanttisovelluksissa kestoluminesenssimateriaali voisi toimia paikallisena valonlähteenä valokytkeäisten lääkeaineiden aktivoinnissa. Upkonversioemissioon perustuvan lähestymistavan etuna on, että viritys voidaan toteuttaa kudosta hyvin läpäisevällä NIR-valolla. [1] Tutkielman lähtökohtana toimivat kaksi tunnettua kestoluminesenssimateriaalia: 365 nm virityksellä vihreänä loistava  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  sekä 450 nm virityksellä punaisena loistava  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  [2,3]. Oletuksena oli, että korvaamalla  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ -isäntähilassa alumiinia asteittain galliumilla voidaan vaikuttaa materiaalin viritys- ja emissioaallonpituuksiin.

Valmistettujen  $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -materiaalien kiinteän faasin synteetit onnistuivat ja Al/Ga-sarjan loisteen väri muuttui vihreästä kohti punaista Ga-pitoisuuden kasvaessa. Al/Ga-sarjasta valittiin kaksi isäntähilakoostumusta, joihin seostettiin vuorotellen Dy:n tilalle eri lantanideja. Myös näillä tuotteilla havaittiin loisteominaisuuksia. Tulokset antoivat lisäksi viitteitä siitä, että synteetilämpötilalla voisi olla vaikutusta loisteen väriin.



**Kuva 1.** Valokuvia 254 nm UV-valossa työssä valmistetuista  $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -materiaaleista sekä lantanidikokeiluista Al/Ga 80/20- ja 40/60-isäntähiloissa.

### Viitteet

- [1] Magalhães, E. S. et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2025**, *46*, 117777.
- [2] Matsuzawa, T. et al. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2670–2673.
- [3] Hu, T. et al. *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 19476–19486.

## INCORPORATING PHOTOCROMIC SODALITE INTO BALSAM TO CREATE PHOTOCROMIC TRANSPARENT WOOD

Chamodi Wickrama Arachchige<sup>1\*</sup>, Bettina Muurinen<sup>1</sup>, Anssi Peuronen<sup>1</sup> and Mika Lastusaari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Intelligent Materials Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Turku

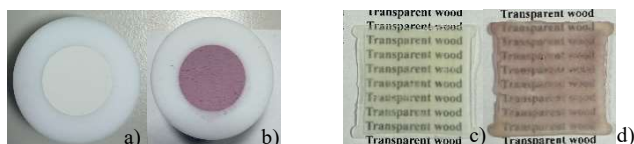


cmwiar@utu.fi

Photochromic transparent wood (PTW) has gained significant attention as an energy-saving building material. In this work, transparent wood was fabricated by removing lignin from natural wood and infiltrating the porous structure with a refractive index matching polymer, which improves optical transparency while preserving the mechanical properties of the wood.[1] Incorporating photochromic materials such as hackmanite, a sodalite mineral showing reversible photochromism (tenebrescence), enables light-responsive functionality through a color change under UV irradiation that gradually reverses under visible light.[2]

In this study, hackmanite was prepared by solid-state synthesis. Balsam wood samples were delignified using the method described by Li et al.[3] The delignified wood samples were rinsed with deionized water and then dehydrated. PTW was prepared by vacuum infiltration of delignified wood samples with prepolymerized methyl methacrylate containing a certain weight percentage (m-%) of hackmanite, followed by further polymerization. The crystallite size and purity of hackmanite were determined by powder X-ray diffraction, the elemental composition by X-ray fluorescence, the photochromism by reflectance measurements, and the optical properties of the films by reflectance and transmittance measurements.

The incorporation of hackmanite together with polymethyl methacrylate successfully modified the optical properties of the wood samples. Further analysis is required to better understand the dispersion of hackmanite within the PTW structure.



**Figure 1.** Photochromic properties of hackmanite and PTW a) non-coloured sample b) coloured sample c) non-coloured sample d) coloured sample.

### References

- [1] Zhang, N.; Zhou, X.; Yin, S.; Wang, X.; Su, H.; Yang, X.; Zhang, Y.; Cai, L.; Lv, J. *Polym. Compos.*, **2026**, *47*, 458–469.
- [2] Le Bahers, T.; Lastusaari, M.; Weller, M.; Friis, H.; Van Goethem, L. *Acc. Chem. Res.*, **2025**, *58*, 330–341.
- [3] Li, Y.; Fu, Q.; Yu, S.; Yan, M.; Berglund, L. *Biomacromolecules*, **2016**, *17*, 1358–1364.

## OPTICAL PROPERTIES OF CANCRINITE

Tinja Kylänpää<sup>1\*</sup>, Bettina Muurinen<sup>1</sup>, Pinja Tamminen<sup>1</sup>,  
Natalia Antonova<sup>1</sup>, Anssi Peuronen<sup>1</sup>, Ermei Mäkilä<sup>2</sup>, Mika  
Lastusaari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Intelligent Materials Chemistry Group, Department of  
Chemistry, University of Turku

<sup>2</sup>Department of Physics and Astronomy, University of Turku



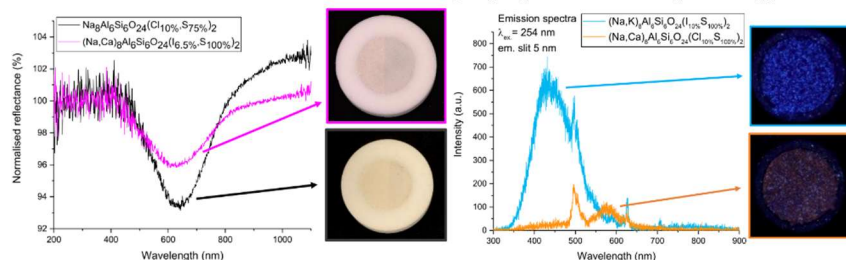
tkyyla@utu.fi

Cancrinite ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) is a mineral with an ordered framework of 6- and 12-membered rings forming channels that can host different ions or compounds [1]. Such ions include e.g.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  anions and  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  cations which can cause optical properties in cancrinite [2]. Cancrinite offers several different applications, which some of include pigment development, radioactive waste management, and photonic crystals [3].

The cancrinite samples were synthesised in 8 M NaOH solution mixed with kaolin,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and desired salt. The solution was poured into a Teflon-lined steel autoclave and placed in 200 °C for 48 h. The samples were then washed, dried and reduced in 700 °C for 2 h. All the samples were characterised by PXRD, XRF, as well as diffuse reflectance and photoluminescence spectroscopies.

The results showed that cancrinite readily accepted ions creating colour and luminescence centres. The reflectance spectra of the two best samples (**Figure 1**) show that cancrinite produces an absorption band in the Vis-spectrum when irradiated with 254 nm. The colour change was subtle to darker grey colour. The photoluminescence was noticeable in two samples (**Figure 1**) as blue or orange emitting particles.

While the properties of cancrinite are not comparable to the properties of sodalites, these properties reveal more about the optical mechanisms of cancrinite-group minerals. With more research, cancrinite can be tuned to have stronger properties and for specific applications.



**Figure 1.** Reflectance spectra of the samples that excelled in photochromic properties with the enhanced pictures of them half irradiated with 254 nm (left). Photoluminescence spectra with pictures of the samples (right).

## References

- [1] Buhl, J. C.; Petrov, V. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **2019**, *645*, 1229–1239.
- [2] Chukanov, N. V. *et al. Russ. J. Phys. Chem. B.*, **2012**, *6*, 593–600.
- [3] Buck, E. C.; McNamara, B. K. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*, 4432–4438.

## LUMINOIVAT IMPLANTIT – SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-POHJAISET UPKONVERTOIVAT JA KESTOLUMINOIVAT MATERIAALIT

Kaisa Miller<sup>1\*</sup>, Joshua Baggott<sup>1</sup>, Anssi Peuronen<sup>1</sup>, Minnea Tuomisto<sup>1</sup> ja Mika Lastusaari<sup>1</sup>



kmmill@utu.fi

<sup>1</sup>Älykkäiden materiaalin kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

Luminoivat implantit tarjoavat mahdollisuuden yhdistää kudosten seuranta ja valon ohjaama lääkeaineiden vapautus samaan biomateriaalialustaan, mikä tekee niistä lupaavia tulevaisuuden ratkaisuja terveydenhuoltoon. Lähi-infrapuna-valolla (NIR) aktivoitavat biofotoniset materiaalit voivat vapauttaa signaalimolekyylejä ja aktivoida fotofarmakologia yhdisteitä kudosta läpäisevän valon avulla, mikä mahdollistaa syvemmällä sijaitsevien kudosten ei-invasiivisen manipuloinnin [1]. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pohjaiset loisteaineet ovat erityisen kiinnostavia, koska ne tuottavat sekä pitkäkestoista kesto- että upkonversioluminesenssia. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>-materiaalin jopa 20 tuntia kestävä jälkiloiste perustuu Eu<sup>2+</sup>-emitterin ja Dy<sup>3+</sup>-loukkukeskusten yhteisvaikutukseen [2], ja laskennalliset tutkimukset osoittavat Eu- ja Dy-ionien sekavalenssin sekä niiden roolin loukkurakenteiden muodostumisessa [3].

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>-materiaalit tuottavat tehokasta upkonversioluminesenssia 980 nm NIR-valolla, mikä ilmenee vihreän ja punaisen valon emissioina [4]. Upkonversion soveltuvuus valon ohjaamaan lääkeaineiden vapautukseen on osoitettu myös loisteainepohjaisissa biofotonisissa materiaaleissa [1]. Vaikka SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pohjaisia materiaaleja ei ole vielä laajasti tutkittu tässä tarkoituksessa, loisteaineiden bioyhteensopivuutta ja bio-sovelluksia käsittelevä katsaus osoittaa, että niitä voidaan funktionalisoida biologisiin tarkoituksiin, mukaan lukien lääkkeiden kuljetus ja vapautus biomateriaaleista. Tämä tukee niiden mahdollista käyttöä biologisissa sovelluksissa. [5]

Omassa työssäni valmistin useita SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pohjaisia upkonvertoivia ja kestoluminoivia materiaaleja eri seosioniyhdistelmillä ja pitoisuuksilla. Materiaalit karakterisoitiin XRD- ja XRF-mittauksilla. Luminesenssiominaisuuksia arvioitiin emissio- ja virityspektroskopialla, laser-upkonversiomittauksilla, luminanssimittauksilla sekä jälkiloiste-, jälkiloisteen viritys- ja termoluminesenssimittauksilla. Tulokset osoittivat, että Yb/Er- ja Yb/Tm-yhdistelmät tuottivat upkonversioluminesenssia, kun taas Eu- ja Dy-seostetut näytteet ilmensivät lisäksi voimakasta ja pitkäkestoista kestoluminesenssia, mikä vastaa kirjallisuudessa kuvattuja mekanismeja. Materiaalit tarvitsevat kuitenkin lisää tutkimusta muun muassa bioyhteensopivuudesta sekä soveltuvuudesta syväkuduskvantamiseen ja lääkeaineiden vapautukseen ennen kuin niitä voitaisiin käyttää luminoivissa implanteissa.

### Viitteet

- [1] Ghanavati, S.; Opar, E.; Gobbo, V. A.; Matera, C.; Riefolo, F.; Castagna, R.; Colombelli, J.; Draganski, A.; Baggott, J.; Lastusaari, M.; Gorostiza, P.; Petit, L.; Massera, J. *Adv. Healthc. Mater.* **2025**, *15*, e2163.
- [2] Vitola, V.; Millers, D.; Bite, I.; Smits, K.; Spustaka, A. *Mater. Sci. Technol.* **2019**, *35*, 1–15.
- [3] Hoang, K.; Janotti, A.; Van de Walle, C. G. *Phys. Rev. Appl.* **2023**, *19*, 024060.
- [4] Rakov, N.; Guimarães, R. B.; Maciel, G. S. *Appl. Phys. B* **2010**, *98*, 435–438.
- [5] Mollazadeh-Bajestani, M.; Bahmanpour, A.; Ghaffari, M.; Moztafzadeh, F.; Sepahvandi, A.; Adebajo, K. *J. Biol. Med.* **2023**, *7*, 44–52.

## HOPEAHACKMANIITTI VALKOISEN LEDIN LOISTEAINEENA

Tommi Mäenpää<sup>1\*</sup>, Anssi Peuronen<sup>1</sup> ja Mika Lastusaari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

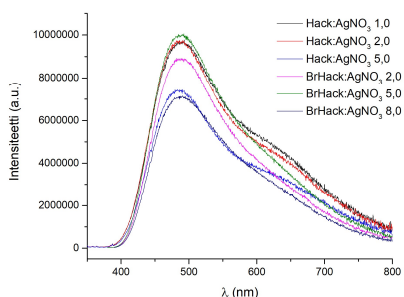


tpmaen@utu.fi

Hackmaniitti on sodaliitin alalaji, jonka yleinen kaava on  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$ . Hackmaniitin optisiin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa muokkaamalla sen rakennetta. Lisäämällä hopeaa hackmaniitin rakenteeseen saadaan luminesenssin väri muutettua valkoiseksi. Hopea korvaa rakenteessa natriumia [1]. Rikin määrää kasvattamalla saadaan myös siirrettyä emissiota hieman korkeammalle aallonpituudelle, jolloin luminesenssin väristä saadaan vielä valkoisempaa [2]. Hopeahackmaniitin valkoinen luminesenssi tekee siitä mahdollisen loisteaineen käytettäväksi valkoisissa LED-valoissa.

Tässä työssä valmistettiin kaksi sarjaa hopeahackmaniittia seostamalla hopeaa hackmaniittiin sekä bromihackmaniittiin. Hackmaniitteja valmistettiin eri rikkipitoisuuksilla kiinteän olomuodon synteesillä. Rikin määrää rakenteessa lisättiin kasvattamalla natriumsulfaattilähtöaineen osuutta synteesissä. Hopea seostettiin rakenteeseen hydrotermisellä reaktiolla, jossa hackmaniittiin lisätään hopeanitraattia ja vettä ja seosta kuumennetaan autoklaavissa 130 °C:ssa 25 tunnin ajan. Hopean määrää säädeltiin muuttamalla hopeanitraatin ja hackmaniitin ainemääräsuhdetta synteesissä. Hopeahackmaniiteista valmistettiin silikonikalvoja UV-LEDien päälle.

Valmistetut hopeahackmaniitit tuottavat valkoista valoa UV-valolla virittämällä. Emissioiden maksimi on kohdassa noin 485–490 nm ja lisäksi toinen huippu havaitaan hieman 600 nm:n jälkeen. Osalla sarjojen näytteistä saatiin rikkiä lisäämällä siirrettyä emissiota vielä hieman korkeammalle aallonpituudelle, jolloin värielämpötila laskee ja väri muuttuu valkoisemmaksi.



**Kuva 1.** Eri ainemääräsuhteella valmistettujen hopeahackmaniittien emissiospektrit viritysaallonpituudella 310 nm.

### Viitteet

- [1] A. Mikula, M. Król, A. Koleżyński. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1126*, 110–116.  
 [2] I. Norrbo, P. Gluchowski, P. Paturi, J. Sinkkonen, M. Lastusaari. *Inorg. Chem.* **2015**, *54(16)*, 7717–7724.

# STRUCTURE–OPTICAL RELATIONSHIPS IN PHOTOCROMIC MATERIALS: KINETICS AND VACANCY-SIZE EFFECTS

Rajith Perera<sup>1\*</sup>, Anssi Peuronen<sup>1</sup> and Mika Lastusaari<sup>1</sup>

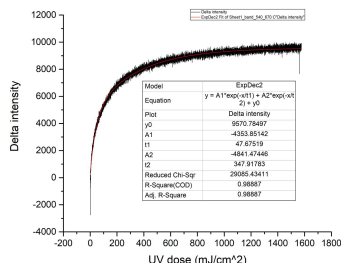
<sup>1</sup>Intelligent Materials Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



plpere@utu.fi

Photochromic materials, such as hackmanite, exhibit a reversible colour change when the material is exposed to radiation of various wavelengths. This is due to UV photons exciting an electron from the sulfur species to a neighbouring vacancy, creating a  $\text{Cl}^-$  (or  $\text{Br}^-$ ) F-centre. Consequently, variations in sodalite crystal composition are known to affect the optical response.

In this study, the optical properties of over 60 photochromic materials with varied framework compositions were evaluated under 254 nm UV irradiation. A custom, highly stable experimental setup (Figure 1a) was developed to ensure that all parameters remained consistent and optimal over longer measurement periods. In this first phase of the preliminary analysis, the intensity of coloration in the 540–670 nm region was measured as a function of UV dose, and the intensity–dose curves were fitted with a double-exponential (ExpDec2) model, giving a fast and slow kinetic description. The standard chloride hackmanite sample yielded values of  $t_1 \approx 47$  and  $t_2 \approx 347$  mJ/cm<sup>2</sup> for the initial and secondary fitted kinetic components, respectively (Figure 1b). Furthermore, substituting chloride with bromide expanded the calculated anion vacancy size from 1.9939 Å to 2.2083 Å, resulting in a red-shifted post-UV reflectance valley from 537.8 nm to 573.1 nm. This is consistent with the vacancy-size model proposed by Williams et al., in which larger halide-containing sodalite cages produce longer-wavelength optical responses[1].



**Figure 1.** (a) custom-built measurement setup (b) coloration curve for chloride hackmanite

## References

- [1] Williams, E. R.; Simmonds, A.; Armstrong, J. A.; Weller, M. T. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20* (48), 10883–10887.

## PARTIAL SUBSTITUTION OF TITANIUM WITH TUNGSTEN IN MIL-167 METAL ORGANIC FRAMEWORK (MOF): SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND FUNCTIONAL APPLICATIONS

Mohammad Azizur Rahman<sup>1\*</sup>, Dr. Ari Lehtonen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Intelligent Materials Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Turku



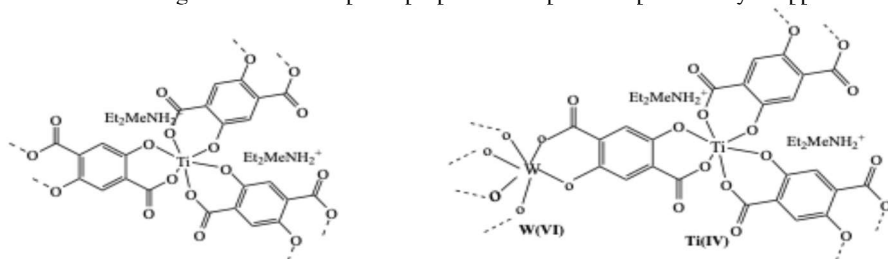
azizur.m.rahman@utu.fi

Metal–organic frameworks (MOFs) are highly tunable porous materials whose properties can be tailored through the selection of different metal ions and organic linkers. Among them, titanium-based MOFs have attracted significant interest due to their structural stability, high surface area, and potential applications in gas adsorption, separation, and catalysis [1].

In this work, the titanium-based MOF MIL-167 (Ti(DOBDC)·(Et<sub>2</sub>MeNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), constructed from Ti<sup>4+</sup> metal nodes and 2,5-dihydroxyterephthalic acid (DOBDC) linkers. This framework is neutralized by counterions, specifically Et<sub>2</sub>MeNH<sub>2</sub><sup>+</sup>, which are essential for charge balance [2]. MIL-167 was modified through partial substitution of Ti with W at varying molar ratios. This modification was motivated by the difference in oxidation states between Ti<sup>4+</sup> and W<sup>6+</sup>, which could potentially influence the structural and physicochemical properties of the framework.

Structural characterization using X-ray powder diffraction indicated that the incorporation of W did not significantly alter the crystalline structure of MIL-167. X-ray fluorescence spectroscopy confirmed the presence of tungsten in samples prepared with different Ti precursor substitution levels, although it remains possible that W is located within the pore system rather than being fully incorporated into the framework nodes. Infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis showed no substantial differences between the parent and modified MOFs.

Nitrogen physisorption measurements revealed negative adsorption behavior, suggesting that the pores of the modified MIL-167 samples were not accessible. The modified MOFs were also evaluated as heterogeneous catalysts for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides to produce cyclic carbonates; however, no significant catalytic activity was observed. Finally, heterojunctions formed by combining MIL-167 with MIL-125-NH<sub>2</sub> exhibited different UV–Vis absorption behavior compared to pristine and W-modified MIL-167, suggesting the need for further investigation into their optical properties and potential photocatalytic applications.



**Figure 1.** Crystal structures of MOF MIL-167 and the supposed W-doped MIL-167.

### References

- [1] Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673.
- [2] Assi, H.; Pardo Pérez, L. C.; Mouchaham, G.; Ragon, F.; Nasalevich, M.; Guillou, N.; Martineau, C.; Chevreau, H.; Kapteijn, F.; Gascon, J. et al. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7192.

## DEVELOPMENT OF $\text{VCl}_3$ -FREE SYNTHETIC ROUTES FOR MIL-100(V) AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS CATALYSIS

Sanele Sibanda\*, Ari Lehtonen<sup>1</sup> and Anssi Peuronen<sup>1</sup>



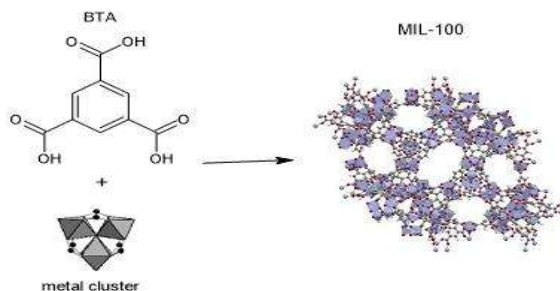
sasiba@utu.fi

<sup>1</sup> Intelligent Materials Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Turku

Metal-organic frameworks (MOFs) of the MIL-100 series are highly valued for their large mesoporous cages and accessible metal sites, which facilitate exceptional performance in heterogeneous catalysis.[1] MIL-100(V) is a particularly compelling analogue due to the redox flexibility of vanadium, which introduces unique potential for redox-driven transformations.[2] This research addresses the need for sustainable chemical practices by developing a  $\text{VCl}_3$ -free synthetic routes, utilizing safer alternative precursors such as  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{V}(\text{acac})_3$ , and  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

A significant achievement of this work was the successful synthesis of MIL-100(V) using  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  as a viable vanadium source by modification of the method that involves doping of vanadium into MIL-100(Fe) frameworks at room temperature.[3] Additionally, V-doped MIL-100(Al) was successfully prepared by incorporating vanadium into a pre-synthesized aluminum-based framework. These materials were comprehensively characterized using PXRD, FTIR, TGA, and XRF.

The catalytic efficacy of these vanadium-incorporated MOFs was demonstrated through oxidation reactions using *tert*-BuOOH as the oxidant. The catalysts exhibited clear activity in the oxidation of diverse substrates, including *cis*-cyclooctene, thioanisole, and benzyl alcohol. Most notably, the oxidation of benzoin was fully catalyzed to completion, showcasing the robust capability of these materials in specific redox-mediated applications.



**Scheme 1.** Synthesis of MIL-100 MOFs.

### References

- [1] Zhong, G.; Liu, D.; Zhang, J. *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18* (12), 7730–7744.
- [2] Lieb, A.; Leclerc, H.; Devic, T.; Serre, C.; Margiolaki, I.; Mahjoubi, F.; Lee, J. S.; Vimont, A.; Daturi, M.; Chang, J.-S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, *157*, 18–23.
- [3] Lu, L.; Chen, Q.; Zhang, Y.; Liang, Y.; Huang, Z.; Zhang, H.; Shang, J.-K.; Zhou, C.; Li, Q. *J. Adv. Ceram.*, **2025**, *14* (6), 9221081.

## UV-KESTOLUMINOIVAN CYAS MATERIAALIN RAKENTEEN MUOKKAUS ERI SEOSTUSIONEILLA

Joonatan Tuoresjärvi<sup>1</sup>, Anssi Peuronen<sup>1</sup> ja Mika Lastusaari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä, Kemian laitos, Turun yliopisto

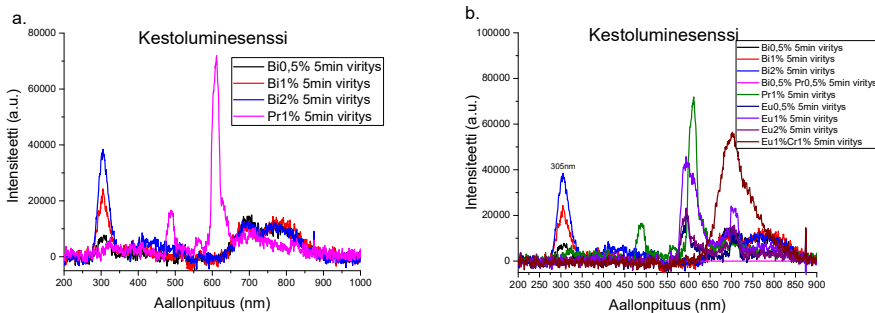


jmtuor@utu.fi

(Ca<sub>1,5</sub>Y<sub>1,5</sub>)(Al<sub>3,5</sub>Si<sub>1,5</sub>)O<sub>12</sub>:Pr<sup>3+</sup> (CYAS:Pr) on materiaali, joka tuottaa kestopoluminesenssia UVC- ja UVB-alueella. Materiaalissa olevien alkuaineiden atomit ovat järjestäytyneet niin, että ne muodostavat granaattirakenteen, joka mahdollistaa kestopoluminesenssin myös UV-alueella.[1] Kestoluminesenssi-ilmiö syntyy, kun ulkoisen virityksen seurauksena elektroneja siirtyy johtovyöltä valenssivyölle. Virittyneet elektronit jäävät materiaaliin muodostuneisiin hilavirheiden loukkuihin, eivätkä palaudu suoraan takaisin johtovyölle, minkä seurauksena on pitkittynyt jälkiloiste. [2]

Tässä työssä valmistettiin kiinteän olomuodon synteeseillä erilaisia CYAS-materiaaleja lähdeartikkelia [1] mukaillen. Aluksi testattiin miten eri seostusionit reagoivat CYAS:in hilarakenteen kanssa ja muodostuuko sopiva granaattirakenne, johon on mahdollista seostaa erilaisia ioneja. Seuraavaksi mitattiin miten eri alkuaineilla seostetut materiaalit absorboivat säteilyä eri aallonpituuksilla. Materiaalien viritykseen käytetään ainakin UV-säteilyä ja röntgensäteilyä. Reaktiot suoritettiin 1400 °C:ssa 10 h ja sulatteenä käytettiin litiumfluoridia.

Materiaalien loisteominaisuuksia tutkittiin virittämällä niitä eri säteilylähteillä, minkä jälkeen analysoitiin tuottavatko ne kestopoluminesenssia UV-alueella. Viritystä kokeiltiin sekä röntgen- että UV-säteilyllä. Parhaat UV-kestopoluminesenssiominaisuudet havaittiin näytteellä, johon oli seostettu 2 % vismuttia, käyttämällä katodisäde elektronisuihkua virityksenä.



**Kuva 1.** Työssä valmistettujen materiaalien kestopoluminesenssi elektronisuihkulla virityksen jälkeen a. esittää vismutilla seostettujen versioiden ja lähdeartikkelin mukaan valmistetun materiaalin kestopoluminesenssispektit b. esittää muiden työssä valmistettujen materiaalien spektrit.

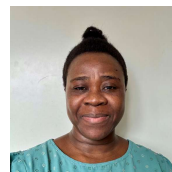
### Viitteet

- [1] Wang, X.; Mao, Y. *Adv. Opt. Mat.* **2022**, *10*, 2201466.  
 [2] Li, Y; Gecevius, M.; *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,*45*, 2090-2136.

## NATURE-BASED PERSISTENT LUMINESCENT AND PHOTOCROMIC MATERIALS

Cecilia Agamah

Intelligent Materials Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Turku



cedegb@utu.fi

**Research Director:** Prof. Carita Kvarnström

**Supervisor(s):** Prof. Mika Lastusaari and Docent Anssi Peuronen

**Funding:** -

**Estimated time of PhD dissertation:** 6/2026

### Main aims of the PhD research

Luminescent (light emitting) and photochromic (color changing) materials are evolving due to their applications in various fields such as security and anti-counterfeiting, radiation sensing, smart materials, bioimaging, lighting and more. Most of them are expensive to make, have limitations in their use and not environmentally friendly due to the presence of rare earth materials. In the 1800s and 1900s the minerals, hackmanite,  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$  and tugtupite,  $\text{Na}_4\text{AlBeSi}_4\text{O}_{12}(\text{Cl},\text{S})$  were discovered. They are both members of the sodalite family and are luminescent and photochromic and are good candidates for many uses such as radiation sensing, imaging, smart materials etc., besides the fact that, hackmanites are easy and cheap to synthesize, and environmentally friendly. Studies on synthetic hackmanites have been progressive over the last decade, but that on synthetic tugtupite are significantly lacking. As far as we know, there is only one article on synthetic tugtupite. No luminescence or photochromism was reported.

In this research we first of all aim to understand why some natural hackmanites have persistent luminescence (Pel) and others don't and how hackmanites' luminescence and photochromism are interconnected or how they affected each other. Based on the knowledge, we aim to synthesize a highly photochromic hackmanite that is sensitive to sunlight because synthetic hackmanites still lack the ability of natural hackmanites to change color efficiently in sunlight, even if some coloration can be obtained. Then finally, we aim to explore the synthesis of a luminescent and photochromic tugtupite.

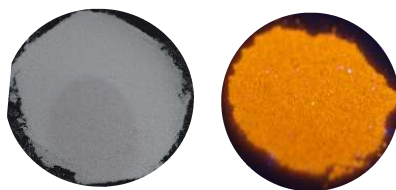
### Main results so far

We tested 5 natural hackmanite samples for persistent luminescence (Pel) and realized that only some showed appreciable Pel. The Pel emission spectrum peaks around 465-475 nm which is similar to synthetic hackmanite's as well. The Pel's mechanism involves  $\text{Ti}^{3+}$  ions interacting with  $\text{V}_\text{O}$  (oxygen vacancies). Electrons are excited from  $\text{Ti}^{3+}$  and gets trapped in  $\text{V}_\text{O}$ , from where they are slowly released after irradiation is stopped and observed as blue afterglow (Pel). Sulfur contributes to photochromism as well as orange luminescence (light emission under UV lamp). For photochromism to occur, electrons move from  $\text{S}_2^{2-}$  to chloride vacancies, forming color centers which is seen as a purple coloration after irradiation has ceased. Since both processes involve the same excitation energy, there is competition between the 2 processes. Strong photochromism means less luminescence and vice versa. From the samples investigated, some other impurities were present – Fe and K. Those with higher Fe and lower K content had little or no Pel. Fe is a known luminescence quencher and therefore,

more Ti relative to Fe is needed for stronger Pel. Then the presence of more K relative to S also favors Pel, because the substitution of Na with K near chloride vacancies lowers the energy to create color centers [1].

Meanwhile, it's been challenging to synthesize hackmanites that color efficiently in the sun like the natural ones. Since K lowers the energy to create color centers, it would also aid photochromism, but it's been challenging to incorporate it into regular hackmanite synthesis. By using natural nepheline ((Na,K)AlSiO<sub>4</sub>), which already has K in its structure, instead of zeolite A (NaAlSiO<sub>4</sub>), we synthesized a highly photochromic hackmanite that is responsive to sun (2) making it a potential to be used as a UV sensor.

Finally, we used the knowledge from the contribution of sulfur to luminescence to synthesize for the first time a luminescent and photochromic tugtupite (Fig 1), by doping it with sulfur in different concentrations to study how their luminescence and photochromism are affected (3).



**Figure 1.** Photochromic tugtupite after X-ray irradiation (left), and tugtupite powder sample under a 365 UV lamp showing characteristic orange luminescence due to disulfide ions (right).

### The significance of my research for the research group and the whole research field

This research is significant, in that, it aids understanding the role of impurities in controlling the luminescence of hackmanites and how they also affect its photochromism. This helps others to know what to consider when synthesizing hackmanites. Also, the breakthrough in synthesizing luminescent and photochromic tugtupite provides a foundation for further research and finetuning of synthetic tugtupite.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Agamah, C.; Vuori, S.; Colinet, P.; Norrbo, I.; de Carvalho, J. M.; Nakamura, L. K. O.; Lindblom, J.; van Goethem, L.; Emmermann, A.; Saarinen, T.; Laihin, T.; Laakkonen, E.; Linden, J.; Konu, J.; Vrielinck, H.; Van der Heggen, D.; Smet, P. F.; Le Bahers, T.; Lastusaari, M. *Chem. Mater.* **2020**, 32, 8895–8905.
2. Agamah, C.; Vuori, S.; Mäkilä, E.; Peuronen, A.; Lastusaari, M. *Dalton Trans.* **2025**, 54, 8445–8451.
3. Agamah, C.; Vuori, S.; van Goethem, L.; Lastusaari, M. Luminescence and Tenebrescence in Synthetic Tugtupite Na<sub>4</sub>AlBeSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(Cl,S) (manuscript to be submitted).

## LUMINESCENT MATERIALS FOR BIOAPPLICATIONS

Joshua Baggott

Intelligent Materials Chemistry Research Group, Department of Chemistry, University of Turku



jbbagg@utu.fi

**Research Director:** Prof. Mika Lastusaari

**Supervisors:** Prof. Mika Lastusaari and Adj. Prof. Anssi Peuronen

**Funding:** Research Council of Finland (project #361161), Jane and Aatos Erkko Foundation together with the Technology Industries of Finland Centennial Foundation (JÄMOMAT project)

**Estimated time of PhD dissertation:** 2028

### Main aims of the PhD research

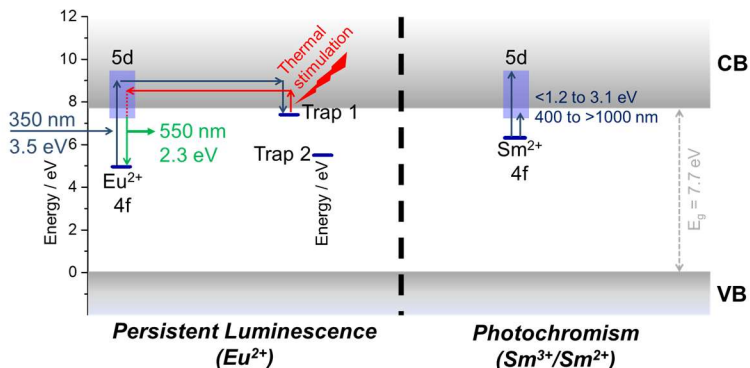
One of the primary unresolved issues with current bone replacement scaffolds relates to bacteria such as *S. aureus* and *S. epidermidis*, which can colonise medical implant surfaces, forming biofilms that are resistant to the host's immune system and antibiotic therapy. If not detected early, these infections typically require surgical removal of the implant. To preserve the implant, the infection must usually be identified and treated at its onset with antibiotics, surgical irrigation, and debridement.

One approach to maximise the success and longevity of implants against infections is to equip them with the capability to release antibiotic substances. However, the visible wavelengths required to release therapeutic molecules and to isomerise photoswitchable drugs are significantly attenuated in tissue.

Upconverting luminescent materials are particularly well-suited for addressing the issue of illumination *in situ* through tissue. Upconverter (UC) crystals composed of rare-earth ions can be utilised to achieve higher-energy visible light emission from lower-energy IR radiation via a non-linear anti-Stokes mechanism. Upon 980 nm IR excitation, Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped crystals yield blue and UV emission. These emissions are ideal for activating photoswitchable molecules *in situ* using tissue-penetrating near-IR light. One of the drawbacks of upconverting luminescent materials is that emissions cease immediately upon excitation cessation. Therefore, phosphors with persistent luminescence (PeL) are of interest as their emission can last for a significant duration (from seconds to hours) after the radiation source is removed. In this study, upconversion will be employed to trigger persistent luminescence for prolonged drug release.

### Main results so far

Initially, investigations into doping lithium hackmanite derivatives with visible lanthanides (Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>) were carried out. Upon UV excitation, europium doping resulted in Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup> emission and green Eu<sup>2+</sup> persistent luminescence from shallow traps. Contrarily, samarium doping induces unusual near-infrared (NIR) photochromism (Figure 1).[1] Although the green persistent luminescence from Eu<sup>2+</sup> is desirable for this project, its intensity was insufficient for the required applications.



**Figure 1.** Schematic representations of the persistent luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -doped hackmanite (left) and the photochromism in  $\text{Sm}^{3+}$ -doped hackmanite (right).

Several UC materials have been investigated, with the most promising candidate being  $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ .  $\text{Nd}^{3+}$  was also incorporated to facilitate excitation at 808 nm, which is more suitable for *in situ* excitation of the implant. Investigations into the optimal dopant concentrations are still ongoing.

Investigations into candidate PeL materials are currently underway. The primary green PeL host materials being investigated include  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , and  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ .  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  serve as the emitting ions, while other lanthanides, such as  $\text{Dy}^{3+}$ , function as co-dopants.

In parallel, we are exploring another indirect excitation strategy in which the UV emission from the UC material is used to excite blue-emitting  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ . The resulting blue PeL is intended to subsequently excite the green PeL phosphor. Initial results have demonstrated successful blue PeL upon NIR excitation of a combination of  $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ .

Ultimately, these materials aim to be included in bioactive glasses for implants, promoting strong integration with existing bone structures.[2] The PeL materials will be used to emit green light for drug activation, with a key objective of activating NO-releasing anti-inflammatory agents.[3]

### The significance of my research for the research group and the whole research field

This project is being conducted in collaboration with Tampere University, where the UC and PeL materials will be integrated into bioactive implant materials. The synthesis and characterisation of the luminescent materials, as well as the characterisation of the implant materials, will take place at the University of Turku, and biocompatibility and drug release tests will also be carried out at Tampere University. Provided the project is successful, we can expect a significant impact in the field of implant technologies.

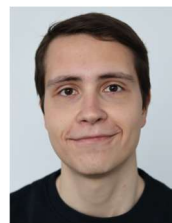
### Papers to be included in the PhD thesis

- [1]. Baggott, J.; Tuomisto, M.; Williams, J. A. G.; Granroth, S.; Mäkilä, E.; Väisänen, A.; Moilanen, J. O. (submitted to *Advanced Optical Materials*)
- [2]. Upconversion luminescence from biophotonic glasses (Years 2-3)
- [3]. Dual-luminescence implants with anti-inflammatory function. (Year 4)

## HALOGEN(I) COMPLEXES AS BUILDING BLOCKS FOR ORGANIC FRAMEWORKS

Oskari Koivisto

Intelligent Materials Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Turku



otkoiv@utu.fi

**Research Director:** Prof. Mika Lastusaari

**Supervisor(s):** Dr. Anssi Peuronen and Dr. Ari Lehtonen

**Funding:** Doctoral Programme in Exact Sciences (EXACTUS)

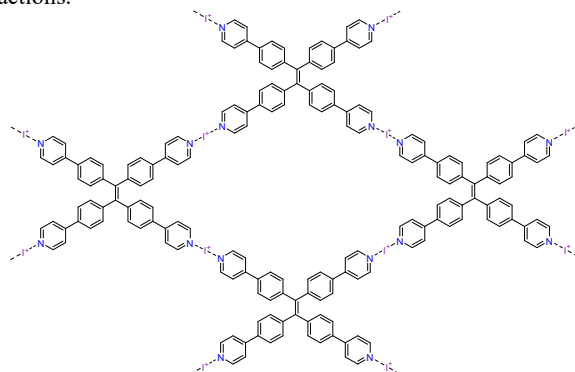
**Estimated time of PhD dissertation:** 2028

### Main aims of the PhD research

Halogen bonds are non-covalent interactions between an electrophilic region in a halogen atom and a Lewis base. They are related to hydrogen bonds and, to a lesser extent, coordinate bonds which are both widely applied in supramolecular chemistry. Therefore, halogen bonds too have potential in supramolecular applications.

The strength of the halogen bond increases with the size of the halogen atom due to a more uneven distribution of electron density, and introducing a positive charge on the halogen amplifies this effect. As a result, halogen(I) ions form stronger bonds than neutral halogens. Correspondingly, the strength of the bond increases as the Lewis basicity of the base increases. Regardless of the halogen and Lewis base, halogen bonds are short, strong and directional. These qualities combined with the tunability afforded by the choice of different halogens and Lewis bases makes halogen bonds a valuable synthon in supramolecular chemistry.

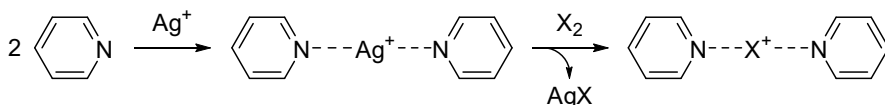
One of the aims of this project is to study how various substituents on pyridine, the most common Lewis base in halogen-bonded complexes, affect the structure of iodine(I) complexes. Understanding these effects is key to fine-tuning the strength of halogen bonds. This will be followed by studying alternative synthetic routes to supramolecular halogen-bonded organic frameworks (XOFs) (Figure 1), with the goal of producing single crystals of an XOF suitable for X-ray diffraction. XOFs have potential applications in catalysis and halogenation reactions.



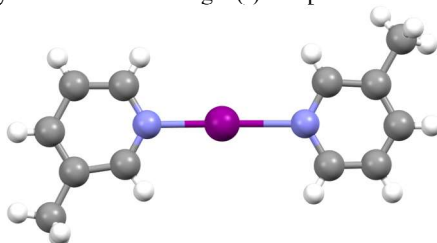
**Figure 1.** An example structure of a two-dimensional XOF.

### Main results so far

Silver(I) and iodine(I) complexes of various *meta*-substituted pyridines have been prepared following the conventional synthetic route (Scheme 1). The complexes have been characterized using NMR spectroscopy, and single crystals suitable for X-ray structural analysis have been successfully obtained. The structure of the iodine(I) complex [bis(3-methylpyridine)iodine(I)]<sup>+</sup> is presented as an example (Figure 2). Substituents in the *meta*-position exhibited a diminished ability to influence the halogen bond due to resonance. A consistent tendency for the cation exchange reaction to flip the *syn-anti* conformation of the complexes was observed, although computational results suggest this to be the result of packing forces.



**Scheme 1.** A general synthetic route to halogen(I) complexes utilizing a silver(I) analog.



**Figure 2.** The molecular structure of [bis(3-methylpyridine)iodine(I)]<sup>+</sup> obtained by single crystal X-ray diffraction.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

The ultimate objective of the project is to further our understanding of halogen bonds and their role in supramolecular chemistry. XOFs are closely connected to metal-organic frameworks (MOFs) which are one of the core research interests of our group. We are also interested in catalysis, linking to the future prospect of applying the catalytic activity of XOFs.

On a more symbolic level, successfully growing pure single crystals of an XOF and characterizing the material by X-ray crystallography would represent a significant step forward in the field. This would allow us to study the structure of XOFs more directly and in more detail for the first time.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Koivisto, O.; Lehtonen, A.; Peuronen, A, Structural and conformational trends of silver(I) and iodine(I) complexes of 3-substituted pyridines (manuscript submitted)

## MERGING INORGANIC AND ORGANIC FOR THE FUTURE OF UV PHOTOCHROMISM

Bettiina Muurinen

Intelligent Materials Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Turku



bamuur@utu.fi

**Research Director:** Prof. Mika Lastusaari

**Supervisor(s):** Prof. Mika Lastusaari and Dr. Anssi Peuronen

**Funding:** PREIN/I-DEEP Doctoral Education Pilot

**Estimated time of PhD dissertation:** 2028

### Main aims of the PhD research

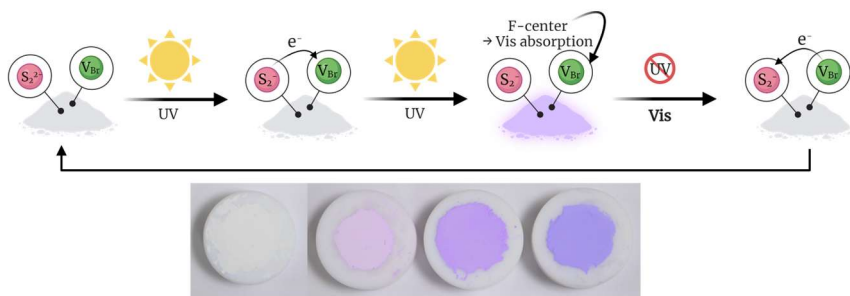
The main aim of this research is to enhance the photochromic properties of a sodalite material by tuning its composition. Specifically, this is achieved by merging inorganic sodalite with organic molecules. Sodalite minerals, with the general formula  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ , are particularly interesting due to their tunability and cheap, simple synthesis. The composition of photochromic sodalites has been successfully modified in several research projects, suggesting that the properties of these minerals could be enhanced even more through additional research. Figure 1. illustrates the underlying color change mechanism of photochromic Br-sodalite ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Br},\text{S})_2$ ), based on F-center formation. A particularly promising area is the synthesis of photo- and radiochromic hybrid materials using sodalites and organic molecules, as many organic molecules have superior UV absorption. Their inclusion in the sodalite structure could greatly enhance optical properties.

The tunability of sodalites offers wide possibilities in the area of photochromic applications, including UV sensors, which measure UV radiation levels. They are an important tool for monitoring UV exposure, especially in today's world with increased UV levels due to the ozone layer depletion. The photochromic material used in these sensors must exhibit rapid and reversible color changes within the desired wavelength range, with minimal fatigue. Commercial photochromic UV sensors primarily employ organic molecules. These molecules are highly photosensitive, but they often suffer from degradation of switching efficiency, as they cannot withstand many color-changing cycles. In contrast, sodalites offer a more durable alternative. By combining the high photosensitivity of organic molecules with the stability and tunability of sodalites, this research seeks to create hybrid materials with better performance for UV sensor applications.

### Main results so far

So far, photochromic Br-sodalite films have been investigated. Strategies to reduce particle aggregation during film fabrication were tested in order to produce more homogeneous composites. Furthermore, metameric anti-forgery tagging using the films has been explored.

In addition, the composition of a sodalite-based material has been tuned to obtain a specific optical property. To enhance this property, the synthesis parameters and conditions have been optimized together with Materials Informatics Laboratory using machine learning models. Currently, the focus is on investigating how the inclusion of organic molecules influences this property.



**Figure 1.** Illustration of the color change mechanism of photochromic Br-sodalite ( $Na_8Al_6Si_6O_{24}(Br,S)_2$ ), which is based on the formation of F-centers caused by interaction between bromine vacancies and sulfur (image created with BioRender). Below, there are images of uncolored and colored samples.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

This research advances the development of hybrid sodalite-based materials by enhancing their photochromic properties through compositional tuning. The improved UV absorption of these hybrid materials holds significant promise for applications such as UV sensors, where durability and rapid, reversible color changes are essential. These findings not only strengthen the research group's expertise but also contribute to the broader field of intelligent optical materials, promoting sustainable alternatives for real-world applications.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Muurinen, B.; Byron, H.; Vuori, S.; Machado, I. P.; Peuronen, A.; Lastusaari, M. **2026**. Submitted for publication.
2. Muurinen, B.; Byron, H.; Kreivilä, T.; Vastamäki, R.; Vuori, S.; Galica, T.; Machado, I.P.; Ali, B.; Karppinen, M.; Heinmaa, I.; Todorović, M.; Rullan, R.; Steinmann, S.; Le Bahers, T.; Lastusaari, M. **2026**. Submitted for publication.

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND POTENTIAL APPLICATIONS OF PORPHYRIN-LANTHANIDE BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS IN ENERGY STORAGE

Narhari Sapkota

Intelligent Materials Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Turku



nasapk@utu.fi

**Research Director:** Prof. Carita Kvarnström

**Supervisor(s):** Dr. Ari Lehtonen and Dr. Anssi Peuronen

**Funding:** Turku University Foundation, Fortum and Neste Foundation

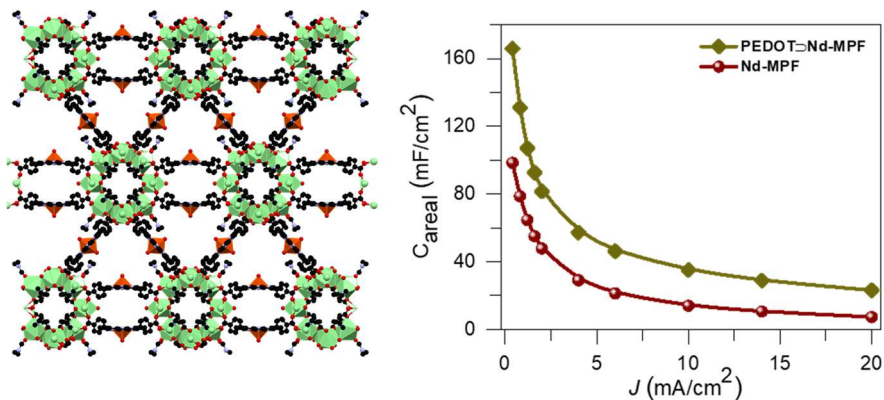
**Estimated time of PhD dissertation:** 05/2026

### Main aims of PhD research

The aim of my doctoral research work is to synthesize conductive metal-organic frameworks (MOFs) with redox-active ligands and study their energy storage potential. During this work, conductive MOFs have been synthesized using redox-active ligands as MOF linkers. The focus has been put in porphyrin-based MOFs since porphyrin is known to have rich photoactive redox-chemistry and can bind to a suitable catalytically active metal center. The main aim in this project is to enhance the conductive character of these MOFs materials which would be beneficial to enhance energy storage capacity and for both electro- and photochemical catalytic activity as well as. This is done by introduction of conductive species like polypyrrole (PPy) or poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in MOF pores. These materials will be tested for their conductivity and energy storage capacity as supercapacitors. The materials chemistry laboratories at the University of Turku are exceptionally well equipped for most of these tests while additional testing can be done in collaboration with the Wihuri Physical Laboratory.

### Main results so far

Thus far, four families of different MOF materials have been synthesized with different metal and lanthanide ions that display metal-specific and tunable structure. The synthesis of series of new three-dimensional lanthanoid-porphyrin (Ln-TCPP-FeCl) MOFs have been done by solvothermal method. SCXRD, PXRD, TGA, BET methods were used to characterize the synthesized MOFs. We were able to increase the conductivity of synthesized non-conductive MOFs by polymerization of EDOT monomers inside the MOF pores. The modified MOFs have been tested for energy storage as supercapacitor and material showed high gravimetric capacitance and high charge-discharge cyclic stability. Two research articles have already been published, and one manuscript is in the final stage of preparation.



**Figure 1.** Left: 3D polymeric structure of Nd (TCPP-Fe)-MOF synthesized in this research work showing large pores along the crystallographic c-axis (green = Nd, red = Fe). Right: enhancement of supercapacitance of MOF electrode after incorporation of polypyrrole inside the MOF pores.

### The significance of my research for the research group and the whole research field

Intelligent catalysts and intelligent energy are some of the research themes of our research group. It is expected that this study creates new significant knowledge on the energy storage capacity as supercapacitance of conductive MOFs as well as promotes the development of new MOF materials and their synthetic methods. Secondly, it is also expected that the new MOFs, synthesized during this project, also have other potential applications, for example in photonics and in sensors. Therefore, the optoelectronic properties of the synthesized MOFs will also be tested as they can potentially be used to enhance the photo-electric conversion efficiency of solar cells. This could be a major achievement in this research field.

### Papers to be included in the PhD thesis

1. Sapkota, N.; Mäkilä, E.; Lehtonen, A.; Peuronen, A. *Cryst. Growth Des.* **2025**, *25*, 3119–3127.
2. Sapkota, N.; Jha, P.K.; Peuronen, A.; Kochrekar, S.; Mäkilä, E.; Kvarnström, C.; Lehtonen, A. *J. Mater. Chem. C.* **2026**, *14*, 796–805.
3. Sapkota, N.; Linden, J.; Lehtonen, A.; Peuronen, A. Highly Stable Synthetic Heme Dioxygen Adduct in a Porphyrin-based Metal-Organic Framework. (Manuscript in preparation).

## ZINC HACKMANITE: A NEW SUSTAINABLE ALTERNATIVE FOR OPTICAL APPLICATIONS

Pinja Tamminen

Intelligent Materials Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Turku



pasant@utu.fi

**Research Director:** Prof. Mika Lastusaari

**Supervisor(s):** Prof. Mika Lastusaari and Dr. Anssi Peuronen

**Funding:** Jane and Aatos Erkko foundation

**Estimated time of PhD dissertation:** 2028

### Main aims of the PhD research

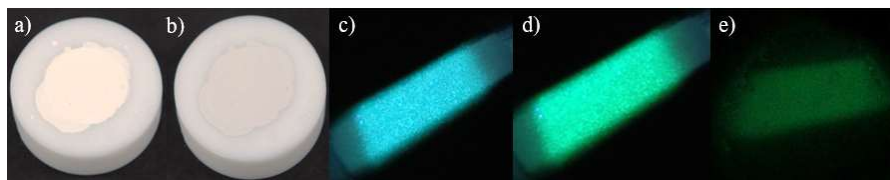
Hackmanite is a mineral that can be both found in nature and synthesized in laboratory. It has many optical properties, such as orange luminescence, light blue persistent luminescence, and white-to-pink tenebrescence. These optical properties can be altered by changing the chemical composition of the material. This can be done for example by exchanging ions from the hackmanite structure with some new ones.

The main aims of this PhD research are to introduce zinc into hackmanite structure, study how it affects the optical properties of hackmanite, understand the mechanisms behind changed optical properties, and search for a suitable application for this material. Promising results have already been obtained with optical properties, but the mechanisms behind these changes are yet to be elucidated. Based on the new optical properties, the possible applications for zinc hackmanite could include for example UV sensing, anticounterfeiting, or imaging.

### Main results so far

Introducing zinc into hackmanite structure has successfully changed the optical properties of hackmanite. Zinc hackmanite has blue-to-green emission depending on the excitation wavelength and the chemical composition of the material. It also has a short green afterglow that can be excited with visible light.

One major change in the optical properties is the white-to-grey tenebrescence instead of the traditional white-to-pink one. This colour change is activated with lower energy UVB irradiation instead of UVC irradiation that typically activates the colour change in hackmanite. It is still unknown whether this white-to-grey colour change has the same mechanism with the regular hackmanite or not.



**Figure 1.** The optical properties of zinc hackmanite. a) Non-coloured sample b) coloured sample c) blue emission d) blue-green emission e) green afterglow. Brightness and contrast have been adjusted with pictures a, b, and e to show the results better.

### **The significance of my research for the research group and the whole research field**

This research will improve the knowledge and understanding of the ways that hackmanites' optical properties can be altered. This study contributes to the long-term aim to both expand the variety of optical properties that synthetic hackmanites can have, and develop this material to the point of potential usage in applications.

### **Papers to be included in the PhD thesis**

I. Tamminen, P.; Vuori, S.; Rullan, R.; Mäkilä, E.; Laakso, K.; Steinmann, S.; Granroth, S.; Ebrahimzadeh, M.; Le Bahers, T.; Lastusaari, M. To be submitted.

## HENKILÖHAKEMISTO

Nimi		Tutkinto	Tutkimusryhmä	Sivu
Aaku	Anni	LuK	Detektioteknologia	70
Aarnio	Jenny	LuK	Luonnonyhdistekemia	98
Agamah	Cecilia	PhD	Älykkäiden materiaalien kemia	206
Airola	Martta	PhD	Luonnonyhdistekemia	111
Alakiikonen	Laura	FM	Kemian opetus ja oppiminen	85
Ali	Mohammad	MSc	Luonnonyhdistekemia	106
	Fahad			
Ali-Penttilä	Jenni	FM	Älykkäiden materiaalien kemia	197
Al-waeel	Majid	PhD	Materiaalikemia	145
Arohonka	Silja	LuK	Bio-orgaaninen kemia	23
Baggott	Joshua	PhD	Älykkäiden materiaalien kemia	208
Dillemuth	Pyry	PhD	Radiofarmaseuttinen kemia	164
Eberinwa	Chidimma	MSc	Materiaalikemia	139
Elo	Walteri	LuK	Bio-orgaaninen kemia	24
Elomaa	Nanna	LuK	Älykkäiden materiaalien kemia	192
Eloranta	Pulmu	PhD	Materiaalikemia	147
Esmacilzadeh	Maryam	PhD	Kemian opetus ja oppiminen	89
Evstafev	Iliia	PhD	CCMA	58
Fock	Ville	PhD	Luonnonyhdistekemia	113
Frankberg	Aki	FM	Smart Energy Materials	182
Ghasemi	Maryam	PhD	Smart Energy Materials	183
Gooran	Negin	PhD	Detektioteknologia	77
Haapsaari	Hanni	PhD	Bio-orgaaninen kemia	39
Haimakainen	Ella	LuK	Materiaalikemia	136
Hakamäki	Justus	FM	Luonnonyhdistekemia	107
Hemmi	Maria	FM	Luonnonyhdistekemia	108
Hopia	Heleena	LuK	Bio-orgaaninen kemia	25
Huitti	Jaakko	PhD	Luonnonyhdistekemia	115
Huopalainen	Joona	PhD	Materiaalikemia	149
Hyypiä	Riina-Maija	FM	Kemian opetus ja oppiminen	86
Hyytiäinen	Emma	LuK	Luonnonyhdistekemia	99
Kaiti	Johanna	LuK	Luonnonyhdistekemia	100
Kallio	Eevi	FM	Bio-orgaaninen kemia	31
Karivieri	Sofia	FM	Materiaalikemia	140
Kauppi	Laura	PhD	Detektioteknologia	79
Kiss	Johanna	PhD	Radiofarmaseuttinen kemia	166
Koivisto	Oskari	PhD	Älykkäiden materiaalien kemia	210
Korkeamäki	Akseli	FM	Materiaalikemia	141
Koskinen	Roosa	LuK	Luonnonyhdistekemia	101
Kovanen	Riku	FM	Materiaalikemia	142
Kudjoi	Atte	PhD	Materiaalikemia	151
Kuivala	Olivia	FM	Detektioteknologia	73
Kuivasniemi	Inka	LuK	Kemian opetus ja oppiminen	84
Kultalahti	Anu	FM	Detektioteknologia	74
Kuukkanen	Ilari	PhD	Luonnonyhdistekemia	117
Kylänpää	Tinja	FM	Älykkäiden materiaalien kemia	199
Kähkölä	Heidi	PhD	Bio-orgaaninen kemia	41
Kärkkäinen	Nelli	LuK	Bio-orgaaninen kemia	26
Kärpijoki	Markus	LuK	Älykkäiden materiaalien kemia	193
Laine	Laura	LuK	Detektioteknologia	71
Laine	Toni	PhD	Bio-orgaaninen kemia	43
Lehtonen	Netta	LuK	Luonnonyhdistekemia	102
Leppänen	Aleksi	FM	Bio-orgaaninen kemia	32

[ KEMIAN KEVÄT 2026 – Henkilöhakemisto ]

Lindgren	Jenny	LuK	Materiaalikemia	137
Luntamo	Niko	PhD	CCMA	60
Madeeha		MSc	Bio-orgaaninen kemia	33
Malik	Azhar	PhD	CCMA	62
Miller	Kaisa	FM	Älykkäiden materiaalien kemia	200
Mohamed	Dahir	FM	Detektioteknologia	75
Mohamed	Hafsa	MSc	Bio-orgaaninen kemia	34
Moosavi	Razieh	PhD	Bio-orgaaninen kemia	45
Muurinen	Bettiina	PhD	Älykkäiden materiaalien kemia	212
Mäenpää	Tommi	FM	Älykkäiden materiaalien kemia	201
Mäkilä	Jenna	LuK	Älykkäiden materiaalien kemia	194
Mäkilä	Max	LuK	Älykkäiden materiaalien kemia	195
Mäntylä	Alisa	PhD	Luonnonyhdistekemia	119
Möller	Isabel	PhD	Luonnonyhdistekemia	121
Narangoda	Asanka	MSc	Radiofarmaseuttinen kemia	163
Nguyen	Vinh	PhD	Materiaalikemia	153
Nieminen	Hilla	PhD	Luonnonyhdistekemia	123
Nordquist	Ylva	LuK	Bio-orgaaninen kemia	27
Novotná	Dominika	PhD	Radiofarmaseuttinen kemia	168
Nurmi	Maarit	LuK	Detektioteknologia	72
Nurmi	Nicola	FM	Materiaalikemia	143
Ojamo	Lyydia	FM	Kemian opetus ja oppiminen	87
Palomäki	Lilja	LuK	Luonnonyhdistekemia	103
Pekkola	Johannes	LuK	Bio-orgaaninen kemia	28
Peltomäki	Pihla	FM	Bio-orgaaninen kemia	36
Perera	Rajith	MSc	Älykkäiden materiaalien kemia	202
Pham	Mei	FM	Detektioteknologia	76
Ponkamo	Jesse	PhD	Radiofarmaseuttinen kemia	170
Pulkka	Iina	LuK	Bio-orgaaninen kemia	29
Pulkkinen	Emmi	FM	Kemian opetus ja oppiminen	88
Puosi	Aada	LuK	Älykkäiden materiaalien kemia	196
Rahman	Azizur	MSc	Älykkäiden materiaalien kemia	203
Rajala	Noora	PhD	Radiofarmaseuttinen kemia	172
Rihko	Sofia	PhD	Luonnonyhdistekemia	125
Saari	Verneri	PhD	Bio-orgaaninen kemia	47
Salmi	Maiju	LuK	Radiofarmaseuttinen kemia	161
Sapkota	Narhari	PhD	Älykkäiden materiaalien kemia	214
Sibanda	Sanele	MSc	Älykkäiden materiaalien kemia	204
Suuronen	Siiri	FM	Luonnonyhdistekemia	219
Säkkinen	Emma	LuK	Luonnonyhdistekemia	104
Tamminen	Pinja	PhD	Älykkäiden materiaalien kemia	216
Thalansuriya	Yohani	MSc	Bio-orgaaninen kemia	32
Tolvanen	Pauliina	LuK	Materiaalikemia	138
Tuomi	Emmi	PhD	Luonnonyhdistekemia	127
Tuominen	Viiwi	LuK	Bio-orgaaninen kemia	30
Tuoesjärvi	Joonatan	FM	Älykkäiden materiaalien kemia	205
Tuorila	Nanna	LuK	Luonnonyhdistekemia	105
Üstbas	Müjgan	PhD	Bio-orgaaninen kemia	49
Varpio	Katariina	FM	Materiaalikemia	144
Virtanen	Ella	LuK	Radiofarmaseuttinen kemia	162
Wahlroos	Saara	PhD	Radiofarmaseuttinen kemia	174
Weerasinghe	Patalee	MSc	Luonnonyhdistekemia	110
Wickrama	Chamodi	MSc	Älykkäiden materiaalien kemia	198
Arachchige				
Zaman	Maruf	MSc	Luonnonyhdistekemia	37
Österlund	Tommi	PhD	Bio-orgaaninen kemia	51
Österman	Mona	FM	Bio-orgaaninen kemia	38