

**Aminobis- ja diaminotetrafenolien syntetisointi ja
käyttö kahden- ja kolmenarvoisten metallikationien
kompleksoinnissa**

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Epäorgaanisen kemian osasto
21.8.2008
Antti Riisö

Tiivistelmä

Tutkielman kirjallisessa osassa tarkastellaan N-CH₂-fenoli-rakenteen omaavia monihampaisia aminofenoleja (ligandi), joissa on yhdestä neljään fenoliryhmää ja yksi tai kaksi aminotyyppiä. Työssä esitellään esimerkein näiden aminofenolien kompleksien valmistamista sekä rakenteita erityisesti koordinaatiokemian näkökulmasta. Tarkastelun kohteeksi on valittu Co-, Cu-, Mo-, Ni-, Fe-, Zn-, Ti-, U-, V-, W- ja Zr-komplekseja. Lähtökohtana on ollut tarjota esimerkkejä aminofenolien mahdollisimman monenlaisesta käytöstä metallien kompleksointeihin ja etsiä koordinoitumiseen vaikuttavia tekijöitä.

Työn kokeellisessa osassa valmistettiin neljä uutta entuudestaan tuntematonta orgaanista yhdistettä: N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyyllibentsyyli)-1,5-diaminopentaaani, N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyyllibentsyyli)-1,6-diaminoheksaani, N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyyllibentsyyli)-1,7-diaminoheptaani ja N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyyllibentsyyli)-1,8-diamino-oktaani. Näiden aineiden kompleksinmuodostusta tutkittiin uraani(VI)-, molybdeeni(VI)-, ja kupari(II)ionin kanssa. Yhdisteet identifioitiin ¹H ja ¹³C NMR-spektroskopiolla, alkuaineanalyysin ja röntgenkristallografiolla.

Esipuhe

Pro gradu -tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen kemian osastolla. Työn kirjallinen osa tehtiin kevään 2008 aikana ja kokeet suoritettiin kesän ja syksyn 2007 aikana. Artikkelit, joihin työssä on viitattu, on etsitty kansainvälisesti arvostetuista tieteellisten lehtien tietokannoista käyttäen SciFinder Scholar 2007 -hakuohjelmaa. Kirjallisuutta on haettu myös kemian laitoksen kirjastosta. Kirjallisuusviitteet löytyvät kokeellisen osan lopusta. Toistaiseksi kyse on perustutkimuksesta, jonka tarkoituksena on lisätä tietämystä aihealueesta, eikä tutkimustuloksille ole suoraan tiedossa kaupallista käyttöä.

Työn kirjallista ja kokeellista osuutta ohjasi professori Reijo Sillanpää FT, joka suoritti myös kokeellisen osuuden röntgendiffraktiomittaukset. Sillanpään asiantuntemus ja omistautuminen työlle korostui erityisesti kokeellisen osuuden onnistumisen kannalta. Haluan kiittää lämpimästi myös Jyväskylän yliopiston kemian laitosta kokeellisen osuuden suorittamiseen myönnetystä stipendistä sekä Epäorgaanisen materiaalikemian tutkijakoulua kirjallisen osan rahoituksesta.

Erityiskiitoksen tahdon osoittaa avopuolisolleni Senja Härmälle, joka on tukenut jaksamistani työn kuluessa yhtään väheksymättä isäni Veikko Riisiön, veljeni Heikki Riisiön, sekä muiden ystäväieni panosta. Tahdon lämpimästi kiittää Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen henkilökuntaa, nimeltä mainittuja ja muita osallisia hyvistä neuvoista ja teknisestä tuesta.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo.....	iii
Käytetyt lyhenteet ja triviaalinimet	v
<u>KIRJALLINEN OSA</u>	
1. Johdanto.....	1
2. Aminofenolien valmistamisesta.....	2
2.1. Mannichin kondensaatioreaktio.....	2
2.2. Bentsoksatsiinien aminoalkylointi.....	4
2.3. Amiinien nukleofiilinen substituutio.....	5
3. Esimerkkejä kirjallisuudessa esiintyvistä aminofenoleista.....	6
3.1. Alkyyliaminobisfenolit (H ₂ Lm)	6
3.2. Alkoholiaminobisfenolit (H ₃ Ln).....	7
3.3. Aminotrisfenolit (H ₃ Lo)	8
3.4. Diaminobisfenolit (H ₂ Lp).....	10
3.5. Alkyylipyridyyliaiminobisfenolit (H ₂ Lq).....	11
3.6. Alkyylibispyridyyliaaminomonofenolit (HLr).....	12
3.7. Diaminotetrafenolit (H ₄ Ls).....	14
3.8. N,N'-di(alkyylipyridyyli)-N,N'-difenolidiamiinit (H ₂ Lt)	15
3.9. Muita avoketjuisia amiineja (H ₃ Lu)	17
3.10. Sykliset aminofenolit (atsakaliksareenit, Lv)	18
4. Metallikompleksit	19
4.1. Yleistä.....	19
4.2. Aminobisfenolin kobolttikompleksi	20
4.3. Aminobisfenolien kuparikomplekseja.....	21
4.3.1. Yleistä	21
4.3.2. Alkyyliaminobisfenolien kuparikomplekseja	21
4.3.3. Diaminobisfenolien kuparikomplekseja	23
4.3.4. Alkyylipyridyyliaiminobisfenolien kuparikomplekseja.....	24
4.3.5. Dipyridyyliaiminofenolien kuparikomplekseja.....	29
4.3.6. Diaminotetrafenolien kuparikomplekseja	31
4.3.7. Muiden aminofenolien kuparikomplekseja.....	32
4.4. Molybdeenikompleksit	33
4.5. Diaminobisfenolin (H ₄ Lp ₂) nikkelikompleksi	36
4.6. Aminotrisfenolien rautakompleksit	37
4.7. Sinkkikompleksit	40
4.8. Titaanikompleksit	42
4.9. Aminofenolien uraanikomplekseja.....	44
4.9.1. Yleistä asiaa uranyyli-ionin koordinoitumisesta aminobisfenoleihin ..	44
4.9.2. Alkyyliaminobisfenolien uranyylikomplekseja	45
4.9.3. Alkoholiaminobisfenolien uranyylikomplekseja	46
4.9.4. Diaminobisfenolien uranyylikomplekseja	47
4.9.5. Aminopyridyylibisfenolin uranyylikompleksi	49
4.9.6. Atsakaliksareenin uranyylikompleksi	49
4.10. Diaminotetrafenolin vanadiini(IV)kompleksi	50
4.11. Volframikomplekseja	51
4.12. Aminobisfenolien zirkoniumkomplekseja.....	52
4.13. Uranyyli-ionin uuttaminen aminobisfenoleilla.....	57

4.14. Uranyyli-ionin uutostutkimukset uusilla diaminotetrafenoleilla	59
4.15. Ligandien H ₄ Ls6 ja H ₄ Ls7 uutosselektiivisyys uranyyli-, rauta(III)-, ja kupari(II)ioneihin	59
5. Yhteenveto	62
KOKEELLINEN OSA	
6. Työn tarkoitus	66
7. Käytetyt lähtöaineet ja mittalaitteet	66
8. Diaminotetrafenolien synteetit	68
8.1. H ₄ Ls5:n synteesi	68
8.2. H ₄ Ls6:n synteesi	70
8.3. H ₄ Ls7:n synteesi	72
8.4. H ₄ Ls8:n synteesi	73
9. Molybdeeni(VI)- ja kupari(II)kompleksien valmistaminen	75
9.1. Uranyyli-ionin uuttaminen ligandeilla H ₄ Ls5–H ₄ Ls8 vedestä dikloorimetaaniin	75
9.2. Ligandien H ₄ L6 ja H ₄ L7 uutosselektiivisyys uranyyli-, rauta(III)-, ja kupari(II)ioneihin	75
10. Yhteenveto ligandien synteeseistä	76
10.1. Yleistä ligandien synteeseistä	76
10.2. H ₄ Ls5:n synteesi	78
10.3. H ₄ Ls6:n synteesi	79
10.4. Ligandin H ₄ Ls7 synteesi	80
10.5. H ₄ Ls8:n synteesi	80
11. Yhteenveto kompleksoinneista	81
11.1. Yleistä	81
11.2. Molybdeeni(VI):n kompleksointi	82
11.3. Kupari(II):n kompleksointi ligandilla H ₄ Ls7	82
Lähteet	84

Käytetyt lyhenteet ja triviaalinimet

Asetoni, propanoni

DMSO, dimetyylisulfoksidi

EtOH, etanoli

H₄Ls5, N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyylibentsyyli)-1,5-diaminopentaani

H₄Ls6, N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyylibentsyyli)-1,6-diaminoheksaani

H₄Ls7, N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyylibentsyyli)-1,7-diaminoheptaani

H₄Ls8, N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyylibentsyyli)-1,8-diamino-oktaani

Isopropanoli, 2-propanoli

Kloroformi, trikloorimetaani

M, molaarisuus. Molaarisuus ilmaisee aineen pitoisuuden ainemäärän osuutena tilavuusyksikössä. Molaarisuus esitetään muodossa moolia/litra.

MeOH, metanoli

NEt₃, trietyyliamiini

R_n, Alkyyliketju, jossa n on positiivinen kokonaisluku.

THF, tetrahydrofuraani

Lisäksi keskenään samantyyppisille aineille on kussakin luvussa annettu oma tunnisteensa muotoa H_nL_m (esimerkiksi H₂L_{m1}), missä n ilmaisee protonien määrän ja m on yhdisteryhmän tunnus ja aineen juokseva numero. Käytäntöön on päädytty siksi, että aineista esitetyistä kuvista ilmenee aineiden rakenne ja kuvat ovat tässä tutkielmassa informatiivisempia kuin pitkät systemaattiset nimet.

1. Johdanto

Metalli-ioni sitoutuu monihampaiseen ligandiin tiukemmin kuin vastaavaan määrään samantyyppisiä yksihampaisia ligandeja. Tällä hetkellä epäorgaanisen kemian osastolla on erityisen kiinnostuksen kohteena uusien diaminotetrafenolien ja niiden metallikompleksien valmistaminen. Tämän tutkielman tarkasteltavat monihampaiset ligandit ja kompleksit on valittu tästä näkökulmasta. Tutkielma on erityisesti suunnattu aminobisfenolien koordinaatiokemian tutkimiseen. Lisäksi kirjallisuudesta on koottu esimerkkejä samankaltaisten yhdisteiden, kuten pyridiinijohdannaisien, kompleksinmuodostuksesta. Tarkoituksena on lisätä ja koota yhteen tietoa aminobisfenolien kompleksinmuodostuksesta, jotta mm. voitaisiin kehittää uusia menetelmiä metallikationien erottamiseksi selektiivisesti orgaanisista ja epäorgaanisista liuoksista.

Tarkastelussa on lähdetty liikkeelle alkyyliaminobisfenoleista, joiden koordinoituminen parillisina yksiköinä tarkasteltuna on samankaltaista diaminotetrafenolien kanssa. Seuraavaksi on tarkasteltu kolmi- tai nelihampaisesti koordinoituvia alkoholi-aminobisfenoli-, aminotrisfenoli-, diaminobisfenoli- sekä mono- ja dialkyylipyridyyliaminofenoleja, sillä diaminotetrafenolit voivat myös koordinoitua kolmiampaisesti. Lopuksi tarkastellaan diaminotetrafenoleja ja otetaan esiin muita fenoksohapon ja amiinityypen kautta koordinoituneita monihampaisia ligandeja. Joidenkin uusien diaminotetrafenoliligandien valmistamista on tarkasteltu kokeellisessa osassa. Aminofenolien kompleksinmuodostusta on tarkasteltu alkuaineittain ja soveltuvien osien yhdisteryhmittäin.

Fenolien hydroksyyliyhdyntäjä happi on bentseenirenkaassa lujasti kiinni, mutta hydroksyyliyhdyntäjän protoni voidaan irrottaa melko helposti resonanssin ansiosta. Tämä on mahdollista, koska happiatomiin syntyvä negatiivinen varaus voi jakautua koko fenolin alueelle.¹ Resonanssi tekee fenoleista vahvempia happoja kuin alkyylialkoholit tai vesi ovat.¹ Asiaa voidaan hyödyntää syntetiikassa ja koordinaatiokemiassa. Ligandi, jonka hydroksyyliyhdyntäjä on deprotonoitu, on kompleksinmuodostusreaktioissa kova Lewisin emäs.

Alkyyliamiineissa (primäärinen, sekundäärinen ja tertiäärinen) tyypellä on sp^3 -hybridisaatio ja vapaa elektronipari ¹ ja pyridiineissä tyypellä on sp^2 -hybridisaatio ja myös vapaa elektronipari. Amiinit ja pyridiinit ovat Lewisin emäksiä, joita voidaan hyödyntää syntetiikassa käyttämällä niiden tyyppiä tarpeen mukaan joko donorina koordinoitumiseen metallikationin kanssa tai emäksenä deprotonoimaan ligandia. Pyridiinityppi on heikompi emäs kuin aminotyyppi.

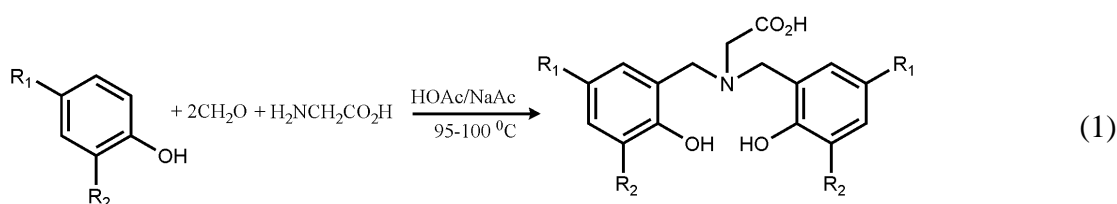
Aminobisfenoleissa fenolia ja aminotyyppiä yhdistää metyleenisilta, joka antaa rakenteelle tarpeellista liikkuvuutta, jotta kompleksoituminen useisiin eri metallikationeihin eri sidospituuksilla olisi mahdollista.

Fenolien hydroksyyliiryhmä on voimakkaasti *orto-para*-ohjaava ja käyttämällä lähtöaineena ligandien synteeseissä *orto-para*-substituoituja fenoleja, saadaan vähennettyä mahdollisten reaktiotuotteiden määrää. Vaihtelemalla fenolien substituentteja ja amiiniin liittyvän hiiliketjun pituutta, voidaan vaikuttaa kompleksoitumisen etenemiseen ja muodostuvan kompleksin rakenteeseen.

2. Aminofenolien valmistamisesta

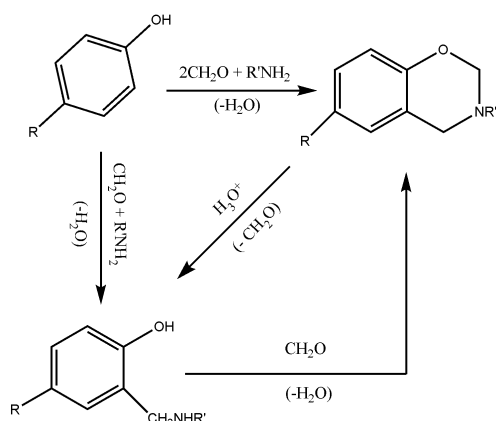
2.1. Mannichin kondensaatioreaktio

Pääosa kirjallisuudessa kuvatuista aminobisfenolien synteeseistä perustuu Mannichin kondensaatioreaktioon ja sen kanssa samankaltaisiin reaktioihin. ^{2a} Mannichin kondensaatioreaktiossa amiinia, formaldehydiä ja fenolia kuumennetaan samassa astiassa (esimerkiksi reaktioyhtälö 1) ^{2b}.



Yleisesti Mannichin reaktion voidaan ajatella etenevän seuraavasti: Amiini ja formaldehydi muodostavat metyleeni-iminiumsuolan (reaktioyhtälö 2, vaihe 2), jolloin lohkeaa hydroksyyliiryhmä. Lohjennut hydroksyyliiryhmä deprotonoi välittömästi fenolin hydroksyyliiryhmän happo-emäsreaktiossa (kuva 1) ja fenolista tulee ketonitautomeeri (kuva 2).

Samalla periaatteella lähtöaineet voivat reaktio-olosuhteista riippuen reagoida myös muodostaen bentsoksatsiinia ^{3b} (kuva 3).^{3a} Bentsoksatsiineista saadaan edelleen mono- tai diaminofenolituotteita kutakin bentsoksatsiiniyksikköä kohti riippuen lähtöaineista. Yksityiskohtaisia esimerkkejä kokonaisreaktiosta symmetrisen diaminotetrafenolin valmistamiseksi on esitetty s. 67 – 73.

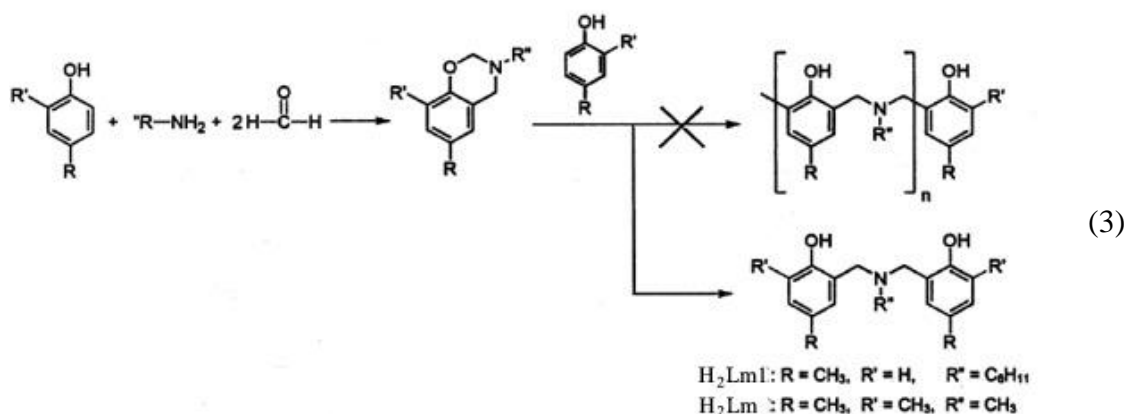


Kuva 3. Mannichin reaktion tuotteita.

Mahdollisia sivureaktioita Mannichin synteesissä on kattavasti tarkasteltu kirjallisuudessa ^{2a, 4} sekä s. 75 – 77.

2.2. Bentsoksatsiinien aminoalkylointi

Bentsoksatsiineja voidaan saattaa reagoimaan fenolien kanssa, jolloin bentsoksatsiini avautuu rengashapen kohdalta ja lopputuotteena saadaan disubstituoitu aminofenoli, jos fenolia on reaktiossa saatavilla riittävästi (reaktioyhtälö 3, alempi).⁶ Mikäli R' on protoni, voidaan teoreettisesti ajatella saatavan myös lineaarista atsametyleeni-linkittyntä fenolipohjaista polymeeriä (reaktioyhtälö 3, ylempi), mutta se on useimmiten sivutuote. Bentsoksatsiinien alkylointi voidaan suorittaa myös ilman liuotinta jopa 30 °C lämpötiloissa.⁷

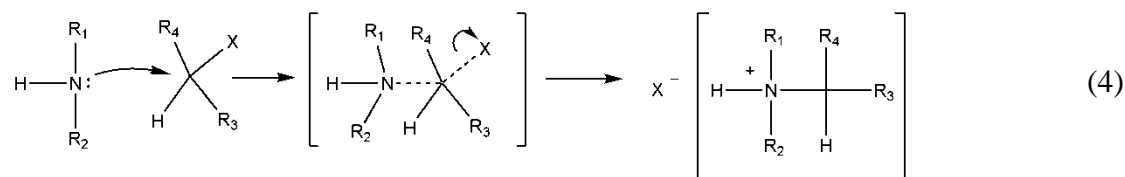


Haluttaessa vain avata bentsoksatsiinirengas, bentsoksatsiinille voidaan suorittaa hydrolyysi hapon vesiliuoksella, jolloin saadaan yhden fenyyliryhmän sisältävä aminofenoli ja systeemistä vapautuu formaldehydiä ^{3a} (kuva 3). Tällöin kyseessä ei ole alkylointi vaan eliminaatioreaktio.

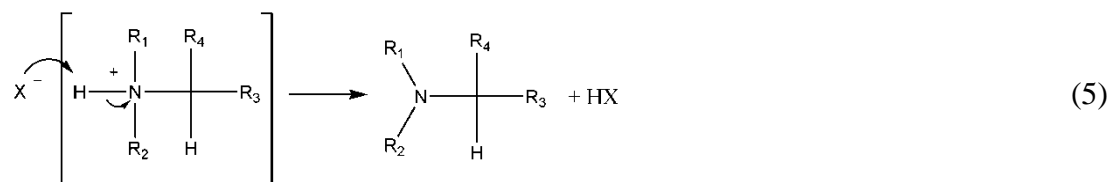
Bentsoksatsiinien aminoalkyloinnilla voidaan valmistaa aminofenoleja, joissa on erilaisia substituenteja samassa aminofenolissa (s. 75–77).

2.3. Amiinien nukleofiilinen substituutio

Amiinit reagoivat nukleofiileinä alkyylihalidien kanssa tuottaen substituoidumpia amiineja S_N2 reaktiomekanismilla.^{5,1} Menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi sekundääristen aminofenolien muuttamiseen tertiäärisiksi. Reaktio etenee S_N2 mekaniisilla, kun lähtöaineina on primäärinen tai sekundäärinen alkyylihalidi ja primäärinen tai sekundäärinen amiini. Synteesin ensimmäisessä vaiheessa amiini (nukleofiili) ja alkyylihalidi (elektrofiili) muodostavat siirtymätilan, jossa samanaikaisesti amiinin typen sitomattoman elektroniparin ja alkyylihalidin hiilen välille alkaa muodostua sidos ja sidos alkyylihalidin hiilen ja halogeenin välillä alkaa heiketä. Seuraavassa vaiheessa sidos alkyylihalidin hiilen ja halogeenin välillä katkeaa, jolloin muodostuu kvaternäärinen ammoniumsuola (reaktioyhtälö 4).



Lopuksi halogeenianioni reagoi happo-emäsreaktiolla aminoyhdisteen protonin kanssa ja lohkeaa vetyhalidiksi (reaktioyhtälö 5).

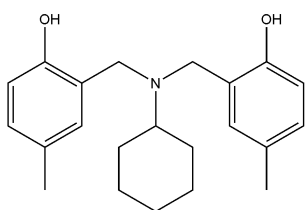


S_N2 reaktiomekanismi tarvitsee riittävän korkean aktivointienergian käynnistyäkseen, yleensä kuumennuksen. Reaktion haittoja voivat olla kiraalisten molekyylien tapauksessa rakenteen inversio, inversiosta aiheutuvat raseemiset seokset ja ei-toivotut sivureaktiot (esimerkiksi jatkoreaktio, jossa muodostuu pysyvä kvaternäärinen amiini).

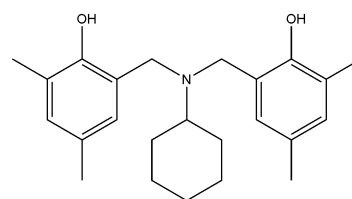
3. Esimerkkejä kirjallisuudessa esiintyvistä aminofenoleista

3.1. Alkyliaminobisfenolit (H₂Lm)

Yhdisteitä H₂Lm1 ja H₂Lm2 ⁶ (kuvat 4 ja 5) on valmistettu bentsoksatsiinien aminoalkylointimenetelmällä. Aluksi on valmistettu bentsoksatsiinia, joka on reagoinut 4-metyylifenolin (aine H₂Lm1) tai 2,4-dimetyylifenolin (aine H₂Lm2) kanssa 60 °C:ssa. Muodostunutta sakkaa pestiin dietyylieetterillä, jonka jälkeen se kuivattiin. Aineiden uudelleenkiteytys tehtiin kloroformissa, jossa oli 5 % metanolia. Synteesien saanto oli noin 80 %.

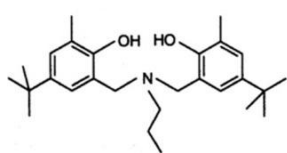


Kuva 4. Yhdiste H₂Lm1.

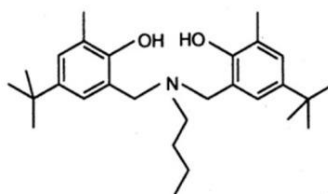


Kuva 5. Yhdiste H₂Lm2.

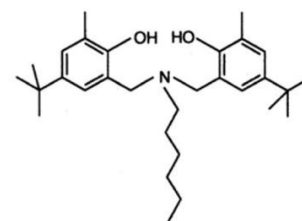
Yhdisteitä H₂Lm3–H₂Lm7 ⁷ (kuvat 6–10) on valmistettu Mannichin reaktiolla liuottamalla lähtöaineet (amiini, fenoli ja formaldehydi) pooliseen liuottimeen, kuten metanoliin tai etanoliin. Apuaineiksi lisättiin vettä ja trietyyliamiinia ja reaktioastiaa säilytettiin 50 °C:ssa kolmesta seitsemään vuorokautta, jonka jälkeen tuotteet puhdistettiin tekemällä niistä hydrokloridit, jotka puhdistettiin uudelleenkiteytyksellä. Saannot olivat 29–45 %:a.



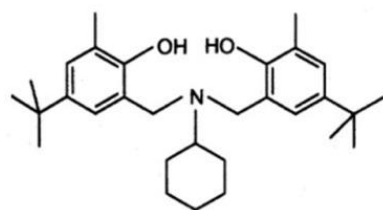
Kuva 6. Yhdiste H₂Lm3.



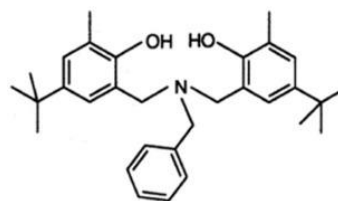
Kuva 7. Yhdiste H₂Lm4.



Kuva 8. Yhdiste H₂Lm5.

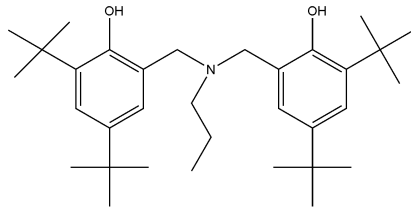


Kuva 9. Yhdiste H₂Lm6.



Kuva 10. Yhdiste H₂Lm7.

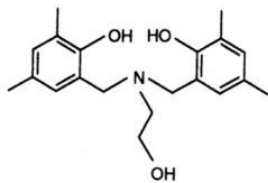
Ainetta H₂Lm8⁸ (kuva 11) on valmistettu Mannichin reaktiolla refluksaamalla lähtöaineita metanolissa, jonka jälkeen aine saostui kylmässä.



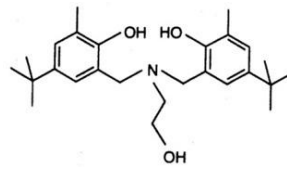
Kuva 11. Aine H₂Lm8.

3.2. Alkoholiaminobisfenolit (H₃Ln)

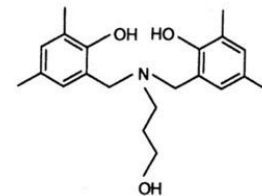
Aineita H₃Ln1–H₃Ln4⁹ ja H₃Ln5–H₃Ln9¹⁰ on valmistettu Mannichin reaktiolla käyttäen lähtöaineina fenolia, aminoalkoholia ja formaldehydin vesiliuosta poolisessa liuottimessa.



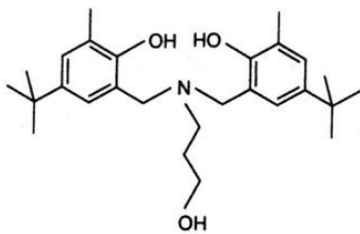
Kuva 12. Yhdiste H₃Ln1.



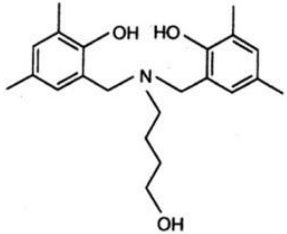
Kuva 13. Yhdiste H₃Ln2.



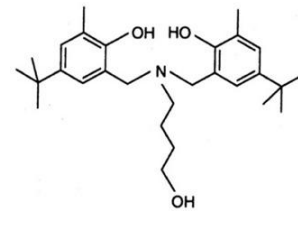
Kuva 14. Yhdiste H₃Ln3.



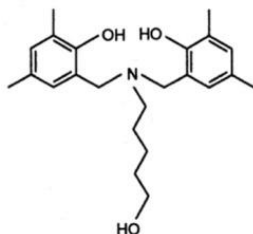
Kuva 15. Yhdiste H₃Ln4.



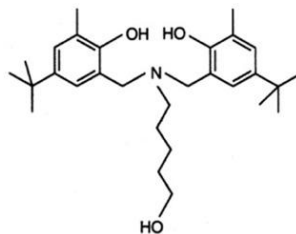
Kuva 16. Yhdiste H₃Ln5.



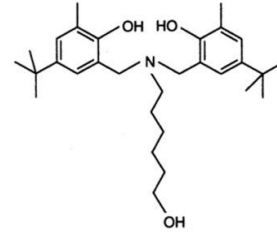
Kuva 17. Yhdiste H₃Ln6.



Kuva 18. Yhdiste H₃Ln7.



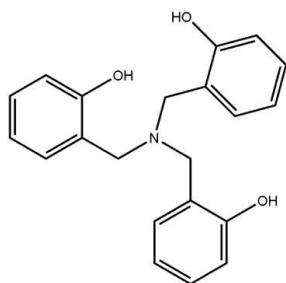
Kuva 19. Yhdiste H₃Ln8.



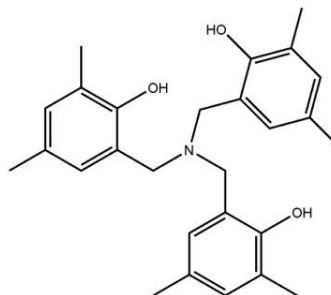
Kuva 20. Yhdiste H₃Ln9.

3.3. Aminotrisfenolit (H₃Lo)

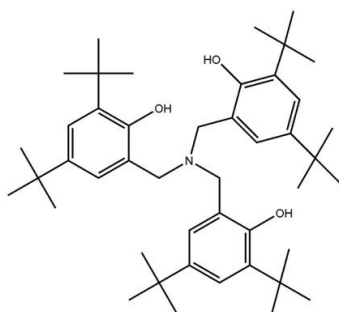
Yhdisteitä H₃Lo1–H₃Lo4¹¹ (kuvat 21–24) on valmistettu kahdella menetelmällä.



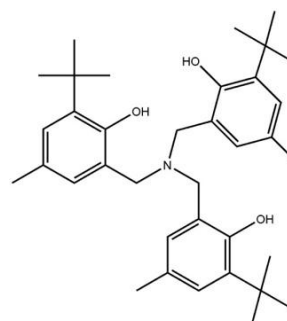
Kuva 21. Aine H₃Lo1.



Kuva 22. Aine H₃Lo2.

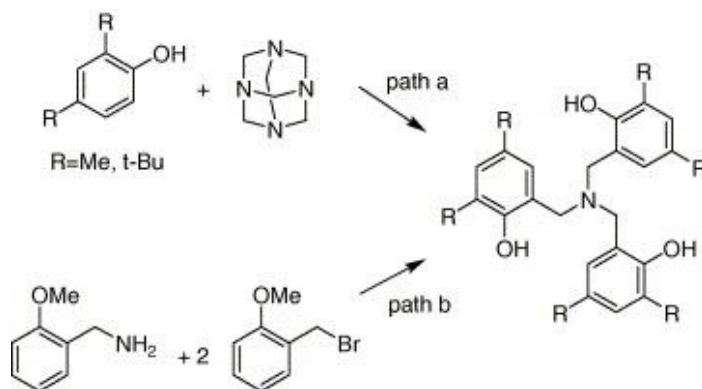


Kuva 23. Aine H₃Lo3.



Kuva 24. Aine H₃Lo4.

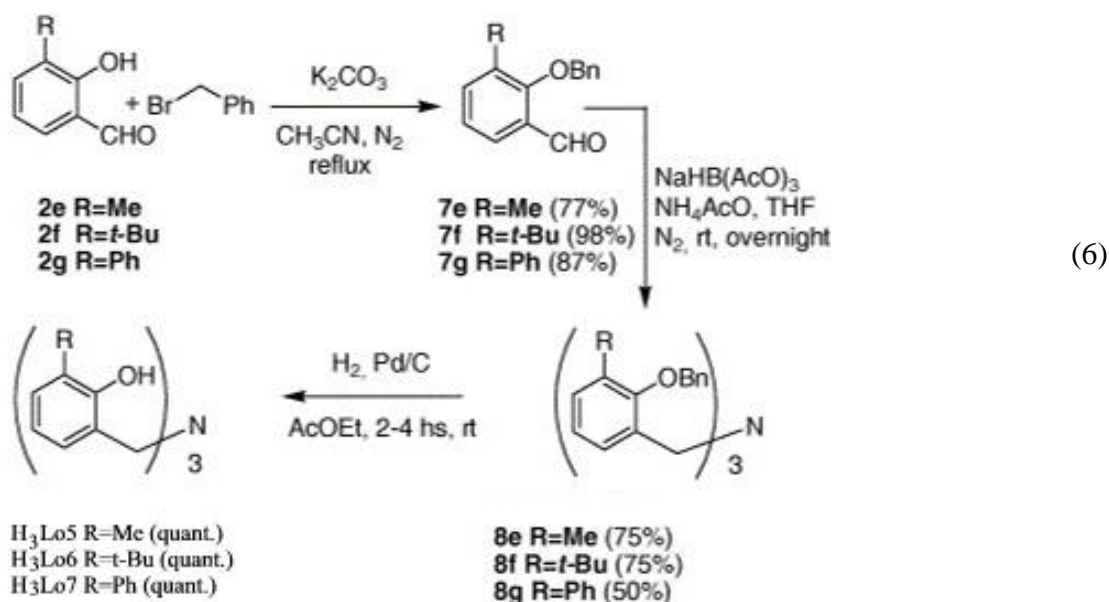
Tapa 1: 2,4-alkyyylifenolia ja heksametyleenitetra-amiinia kuumentamalla (kuva 25, path a): Esimerkkisynteesi H₃Lo2:lle:¹² Heksametyleenitetra-amiinia, 2,4-dimetyylifenolia ja p-tolueenisulfonihappohydraattia kuumennettiin öljyhauteessa 110 °C:ssa 20 h, jonka jälkeen lisättiin uudelleen 2,4-dimetyylifenolia ja jatkettiin kuumentamista toiset 20 tuntia. Aine uudelleenkitetyttiin asetonista. Tämä menetelmä sopii *para*-substituoiduille fenoleille.



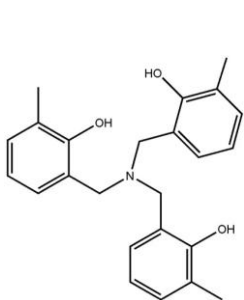
Kuva 25. Yhdisteiden H₃Lo1–H₃Lo4 valmistaminen.

Tapa 2: Alkyloimalla 2-metoksibentsyyliamiinia 2-metoksibentsyylibromidilla, jolloin reaktio noudattaa sivulla 5 kuvattua S_N2 reaktiomekanismia amiinien nukleofiiliselle substituutiolle (kuva 25, path b). Esimerkkisynteesi H_3Lo1 :lle: ¹³ 2-metoksibentsyylibromidia ja 2-metoksibentsyyliamiinia refluksottiin asetonitrilissä, jonka jälkeen seokseen lisättiin K_2CO_3 :a ja suodatettiin tris(2-metoksibentsyyliamiini). Metoksisuojaus poistettiin refluksimalla ligandia toluenissa $AlCl_3$:n kanssa, jolloin saatiin ainetta H_3Lo1 .

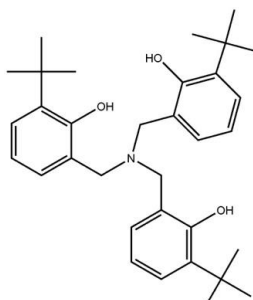
Yhdisteitä H_3Lo5 – H_3Lo7 valmistettiin refluksimalla 3-substituoitua salisylylialdehydiä (yhtälö 6, 2e-2g), bentsyylibromidia ja K_2CO_3 :a asetonitrilissä typpi-atmosfäärissä, jolloin saatiin reaktioyhtälön 6 ¹¹ mukaiset tuotteet 7e–7g.



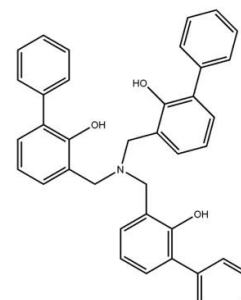
Tuotteet puhdistettiin pylväskromatografisesti. Pelkistävä aminointi suoritettiin liuottamalla tuote THF:iin ja lisäämällä $NaHB(AcO)_3$:a ja NH_4AcO :a. Astiaa pidettiin typpi-atmosfäärissä RT:ssä yön ajan, jolloin saatiin tuotteet 8e–8g. Bentsyylisuojaus poistettiin hydraamalla tuotetta etyyliasetaatissa Pb/C katalyytin avulla, jolloin saatiin aineet H_3Lo5 – H_3Lo7 .



Kuva 26. Aine H_3Lo5 .



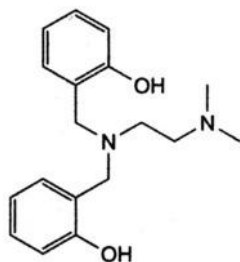
Kuva 27. Aine H_3Lo6 .



Kuva 28. Aine H_3Lo7 .

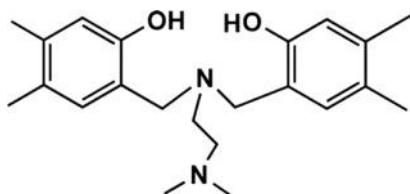
3.4. Diaminobisfenolit (H₂Lp)

Aineen H₂Lp1 (kuva 29) valmistus on kuvattu kirjallisuudessa.¹⁴



Kuva 29. Aine H₂Lp1.

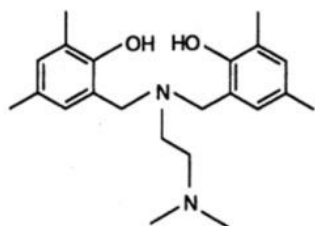
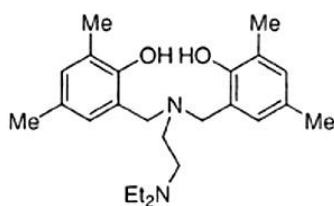
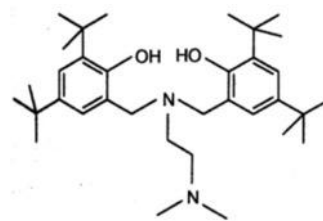
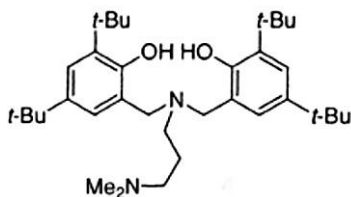
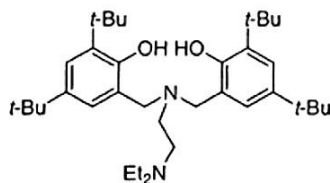
Ainetta H₂Lp2¹⁵ (kuva 30) on valmistettu Mannichin synteesillä refluksimalla fenolia, amiinia ja formaldehydiä metanolissa viisi tuntia. Tuote uudelleenkiteytettiin dikloorimetaanin ja metanolin seoksesta. Yhdisteestä H₂Lp1 tämä eroaa siinä, että lähtöaineena käytetyssä fenolissa on ollut 3- ja 4-asemassa metyyliryhmät.



Kuva 30. Yhdiste H₂Lp2.

Yhdisteitä H₂Lp3, H₂Lp6 ja H₂Lp7⁸ sekä yhdisteitä H₂Lp4 ja H₂Lp5^{8,16} (kuvat 31–35) on valmistettu Mannichin reaktiolla liuottamalla amiini, fenoli ja formaldehydi metanoliin ja refluksimalla seosta 18 tunnista kolmeen vuorokautta, jonka jälkeen astia siirrettiin jääkaappiin yön ajaksi. Seuraavana päivänä sakka suodatettiin ja sitä pestiin kylmällä metanolilla, jolloin saatiin haluttua ainetta.

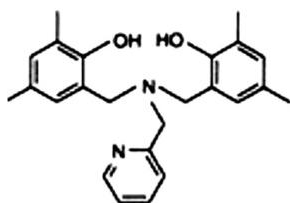
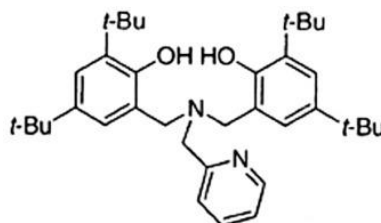
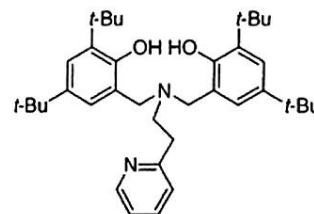
Yhdisteitä H₂Lp3 ja H₂Lp5 on valmistettu samantyyppisellä menetelmällä, jossa amiini, fenoli ja formaldehydi liuotettiin etanoliin ja apuaineiksi lisättiin hieman trietyyliamiinia ja vettä. Reaktioastiaa säilytettiin 50 °C:ssa vesihautessa aineen H₂Lp3 tapauksessa noin kaksi vuorokautta ja aineen H₂Lp5 tapauksessa noin kuusi vuorokautta, jonka jälkeen yhdisteet erotettiin suodattamalla. Erona edelliseen valmistusmenetelmään on lähinnä matalampi lämpötila.

Kuva 31. Yhdiste H₂Lp3.Kuva 32. Yhdiste H₂Lp4.Kuva 33. Yhdiste H₂Lp5.Kuva 34. Yhdiste H₂Lp6.Kuva 35. Yhdiste H₂Lp7.

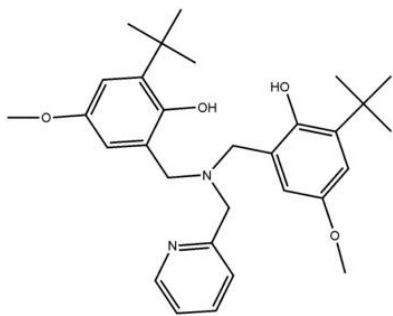
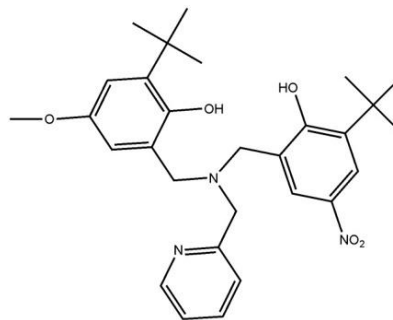
3.5. Alkyyliipyridyyliaminobisfenolit (H₂Lq)

Vaihtelevan pituisen alkyyliketjun päässä olevia heterosyklisiä johdannaisia aminofenoleista on valmistettu lukuisa määrä. Tässä tutkimuksessa keskitytään yhdisteisiin, joissa heterosyklinen rengas on mahdollisimman vähän substituoitu ja sijaitsee korkeintaan kahden CH₂-ryhmän etäisyydellä aminotyperästä.

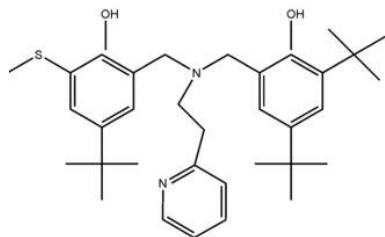
Aineita H₂Lq1¹⁶, H₂Lq2^{16,8} ja H₂Lq3⁸ (kuvat 36–38) on valmistettu Mannichin reaktiolla refluksaamalla amiinia, fenolia ja formaldehydiä metanolissa 18 tuntia, jonka jälkeen seos jäädytettiin kylmässä ja dekantoiitiin. Saatu sakka pestiin metanolilla.

Kuva 36. Aine H₂Lq1.Kuva 37. Aine H₂Lq2.Kuva 38. Aine H₂Lq3.

Aineiden H₂Lq4–H₂Lq5^{17,18} (kuvat 39–40) valmistaminen on kuvattu kirjallisuudessa.

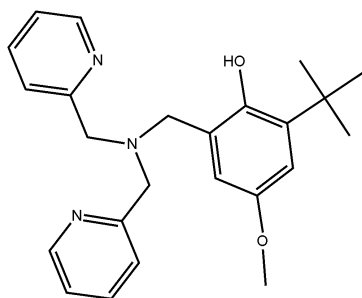
Kuva 39. Aine H₂Lq4.Kuva 40. Aine H₂Lq5.

Yhdistettä H₂Lq6²⁰ (kuva 41) on valmistettu Mannichin reaktioon verrattavalla menetelmällä liuottamalla N-[(2-hydroksi-3-metyylitio-5-*t*-butyyliifenoli)metyyli]-2-(pyridyyli)etyyliamiinia ja paraformaldehydiä metanoliin ja refluksaamalla seosta tunti typpi-atmosfäärissä. Seuraavaksi seokseen lisättiin 2,4-di-*t*-butyyliifenolia liuotettuna metanoliin ja seosta refluksaatiin vielä 16 tuntia. Liuottimen haihduttamisen jälkeen H₂Lq6 erottui valkeana jauheena.

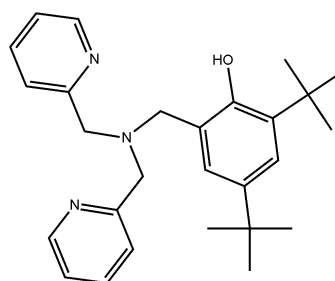
Kuva 41. Aine H₂Lq6.

3.6. Alkyylibispyridyyliaminomonofenolit (HLr)

Tässä osassa merkintä Lr yhdisteen nimessä viittaa yhdisteiden tunnistamiseen, ei alkuaineeseen lawrensium. Yhdisteiden HLr1^{17,18} ja HLr2^{17,19} (kuvat 42–43) valmistaminen on kuvattu kirjallisuudessa.

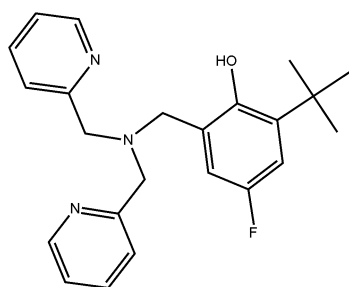


Kuva 42. Yhdiste HLr1.



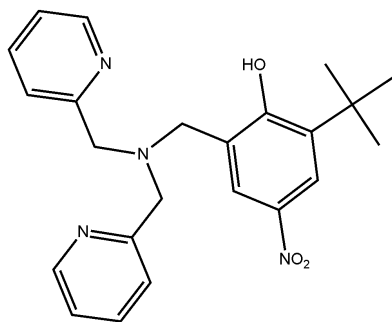
Kuva 43. Yhdiste HLr2.

Yhdistettä HLr3¹⁷ (kuva 44) on valmistettu sivulla 5 kuvatulla amiinien nukleofiilisellä substituutiolla seuraavasti: 2-*t*-butyyli-4-fluorofenolia, bis(2-pyridyylimetyyli)amiinia ja formaldehydin vesiliuosta kuumennettiin etanoli-vesi (4:6) seoksessa 80 °C:ssa vuorokausi, jonka jälkeen siihen lisättiin vettä. Seosta uutettiin dikloorimetaanilla. Dikloorimetaanikerros erotettiin ja kuivattiin natriumsulfaatilla ja liuos haihdutettiin kuiviin. HLq8 puhdistettiin pylväskromatografisesti heksaanin ja etyyliasetaatin seoksesta.



Kuva 44. Yhdiste HLr3.

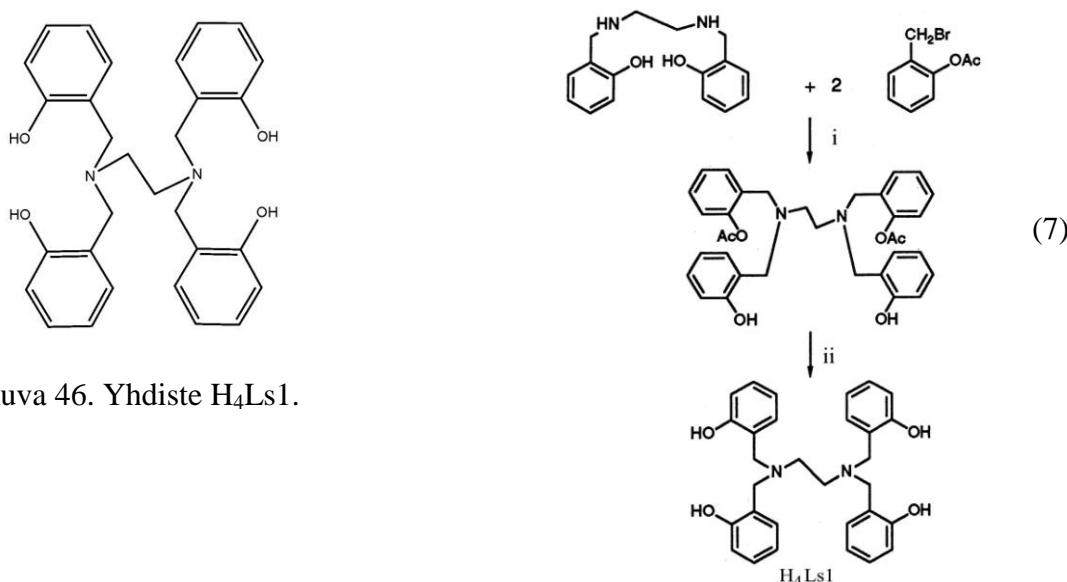
HLr4:ää¹⁷ (kuva 45) on valmistettu sivulla 5 kuvatulla amiinien nukleofiilisellä substituutiolla liuottamalla 2-bromometyyli-6-*t*-butyyli-4-nitrofenyyliasetaattia, bis(2-pyridyylimetyyli)amiinia, natriumjodidia ja natriumkarbonaattia THF:iin ja sekoittamalla RT:ssä kolme vuorokautta. Tämän jälkeen seos suodatettiin ja liuotin haihdutettiin. Hydrobromidina saostunut välituote liuotettiin etanoliin ja hydrolysoitiin natriumhydroksidin vesiliuoksella. Seuraavaksi etanoli poistettiin ja seokseen lisättiin HCl:ää ylimääräisen NaOH:n poistamiseksi. Seos kaadettiin veteen ja sitä uutettiin dikloorimetaanilla. Orgaaninen faasi erotettiin, kuivattiin natriumsulfaatilla ja haihdutettiin kuiviin. HLr4 puhdistettiin pylväskromatografisesti käyttämällä eluenttina heksaanin ja etyyliasetaatin (1:1) seosta.



Kuva 45. Yhdiste HLr4.

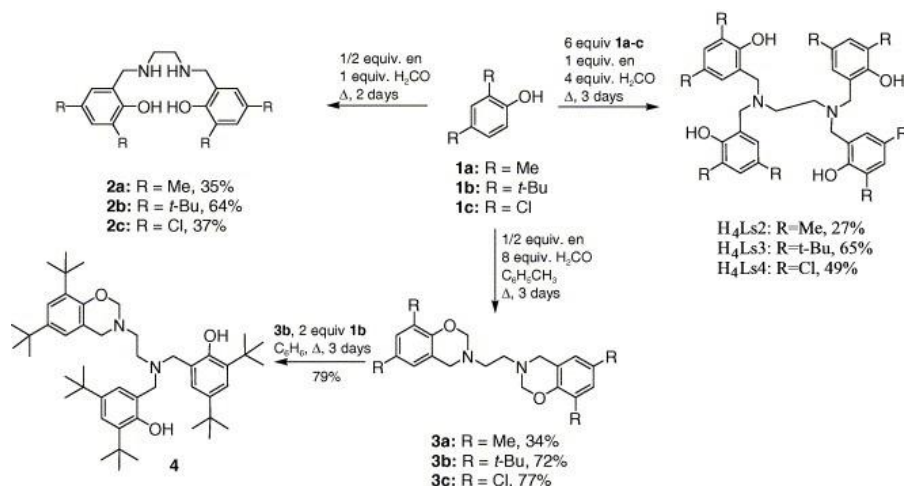
3.7. Diaminotetrafenolit (H_4Ls)

H_4Ls1 ⁵ (kuva 46) on valmistettu alkyloimalla N,N' -bis(2-hydroksi-betsyyli)etyleenidiamiinia 2-bromometyylifenyyliasetaatilla THF:ssä. Apuamäksenä on käytetty trietyyliamiinia ja synteesi on suoritettu argonatmosfäärissä (reaktioyhtälö 7, vaihe i). Toisessa vaiheessa (reaktioyhtälö 7, vaihe ii) tapahtuu esterin korvautumisreaktio, jossa emäksellä metanoliliuoksessa saadaan aikaan asetyyliryhmän korvautuminen protonilla.



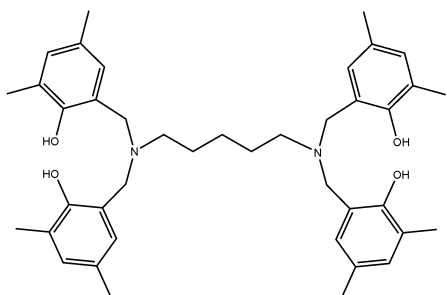
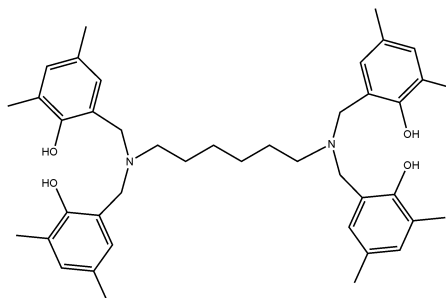
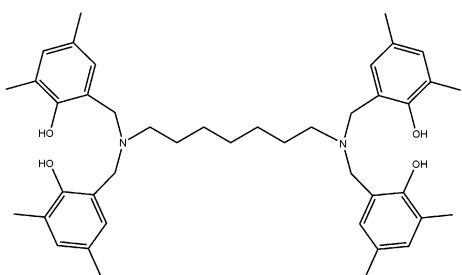
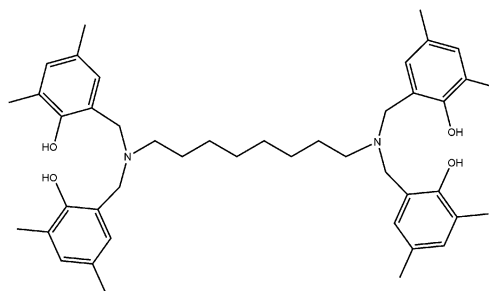
Kuva 46. Yhdiste H_4Ls1 .

Aineita H_4Ls2 – H_4Ls4 on valmistettu Mannichin reaktiolla kuvan 47 ⁴ kaavion osoittamalla tavalla. Synteesissä fenolia 1a–1c kuumennettiin paraformaldehydin ja amiinin kanssa paineastiassa 80 °C:ssa kolme vuorokautta, jonka jälkeen astia jäädytettiin huoneen lämpötilaan. Ligandin H_4Ls2 synteesissä tuote liuotettiin eetteriin ja muiden ligandien tapauksessa metanoliin ja astia asetettiin ultraäänihauteseen 10 minuutiksi, jonka jälkeen ligandit H_4Ls2 – H_4Ls4 erotettiin imusuodatuksella valkeana jauheena.



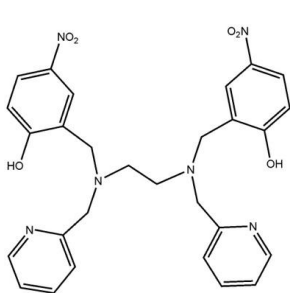
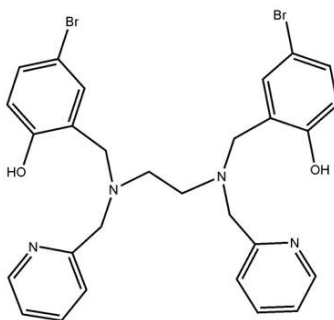
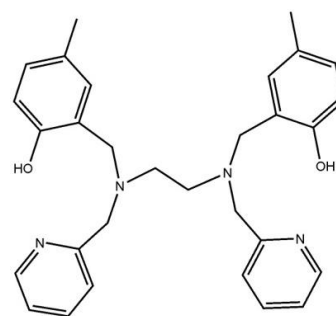
Kuva 47. Yhdisteiden H_4Ls2 – H_4Ls4 synteesi.

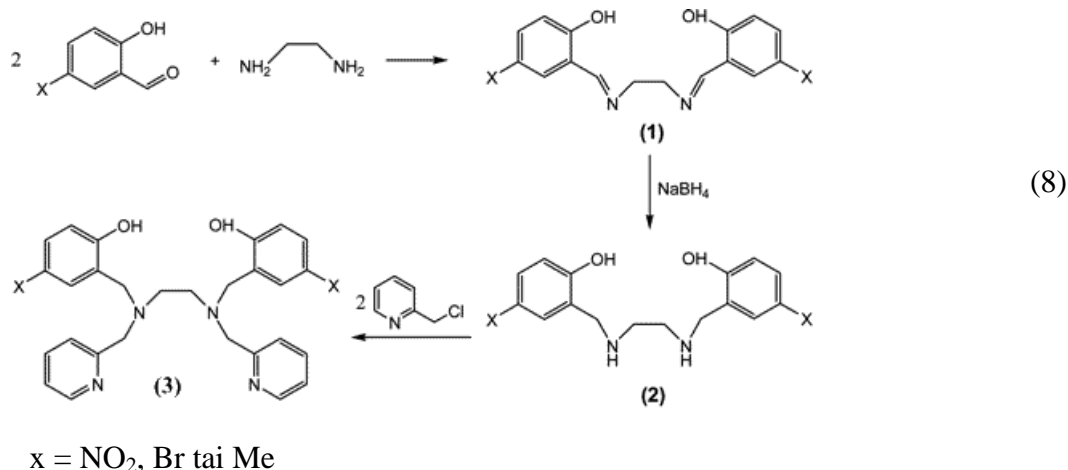
Uusien diaminotetrafenolien valmistamista, joissa amiinityypiatomien välissä on vaihtelevan pituinen alkyyliketju, on kuvattu s. 67–73. Yhdisteitä H₄Ls5–H₄Ls8 (kuvat 48–51) valmistettiin Mannichin reaktiolla amiinista, fenolista ja paraformaldehydistä kuumentamalla lähtöaineita lämpökaapissa 120 °C:ssa tunti, jonka jälkeen tuotteet puhdistettiin uudelleenkiteyttämällä asetonitrilistä, THF-asetoni-vesi seoksesta tai metanoli-vesi seoksesta.

Kuva 48. Yhdiste H₄Ls5.Kuva 49. Yhdiste H₄Ls6.Kuva 50. Yhdiste H₄Ls7.Kuva 51. Yhdiste H₄Ls8.

3.8. N,N'-di(alkyyliipyridyyli)-N,N'-difenolidiamiinit (H₂Lt)

H₂Lt1–H₂Lt3:n (kuvat 52–54) valmistamista kuvaa reaktioyhtälö 8.²¹ Synteesin vaihe 1 on suoritettu Schiffin kondensaatioreaktiolla ja vaihe 2 amiinien nukleofiilisellä substituutiolla.

Kuva 52. Aine H₂Lt1.Kuva 53. Aine H₂Lt2.Kuva 54. Aine H₂Lt3.

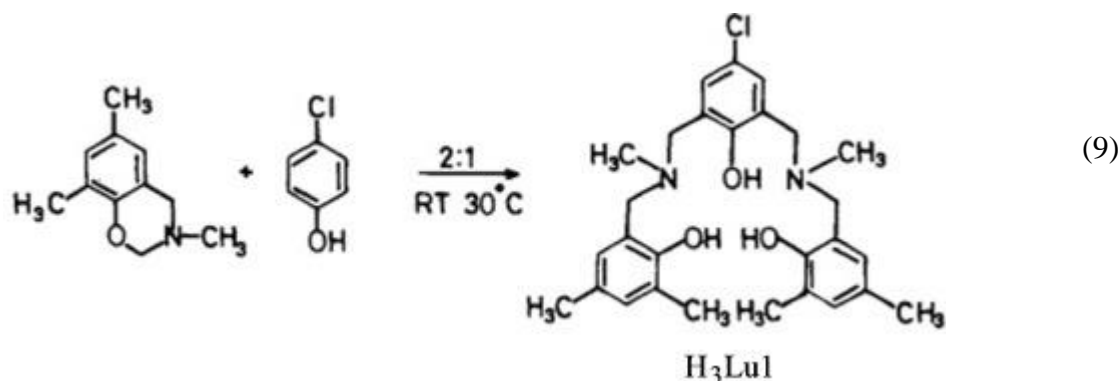


Ainetta H₂Lt1 valmistettiin liuottamalla 5-nitrosalisyyli-aldehydi ja etyleenidiamiini THF:iin. Liuosta sekoitettiin RT:ssä, jolloin reaktioyhtälön 5 tuotteita **(1)** muodostui välittömästi. Liuotin haihdutettiin vakuuissa. Tuote liuotettiin THF-metanoli (1:1) liuokseen ja astiaan lisättiin natriumtetrahydroboraattia. Liuosta sekoitettiin kaksi tuntia, jonka jälkeen liuos neutraloitiin HCl:lla ja yhdiste **(2)**:n bishydrokloridi erottui keltaisena tuotteena. **(2)**:n bishydrokloridi neutraloitiin natriumhydroksidilla, jolloin saatiin oranssi liuos, johon lisättiin 2-(kloorimetyyli)-pyridiini. Seosta kuumennettiin 75 °C:ssa viisi tuntia, jonka jälkeen liuos jäähdytettiin huoneen lämpötilaan ja jossa sekoittamista jatkettiin vielä 15 tuntia. Tämän jälkeen tuote **(3)** saostui liuoksesta.

Aineen H₂Lt2 synteesissä päästiin tuotteeseen **(2)** kuten edellisessä synteesissä käyttäen lähtöaineena 5-bromosalisyli-aldehydiä. Tuote **(2)** liuotettiin vesi-THF (1:1) liuokseen ja siihen lisättiin 2-(kloorimetyyli)-pyridiinihydrokloridia ja natriumvetykarbonaattia. Seosta kuumennettiin 75 °C:ssa 12 tuntia, jonka jälkeen se jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. THF poistettiin alipaineessa ja vesifaasista dekantoitiin vesi, joka hylättiin. Jäljelle jäänyt öljymäinen tuote liuotettiin isopropanolin ja etyyliasetaatin (1:1) seokseen, jonka jälkeen reaktioastia asetettiin pakastimeen -20 °C:een. 48 tunnin kuluttua suodatettiin H₂Lt2. Aine H₂Lt3 valmistettiin kuten yhdiste H₂Lt2.

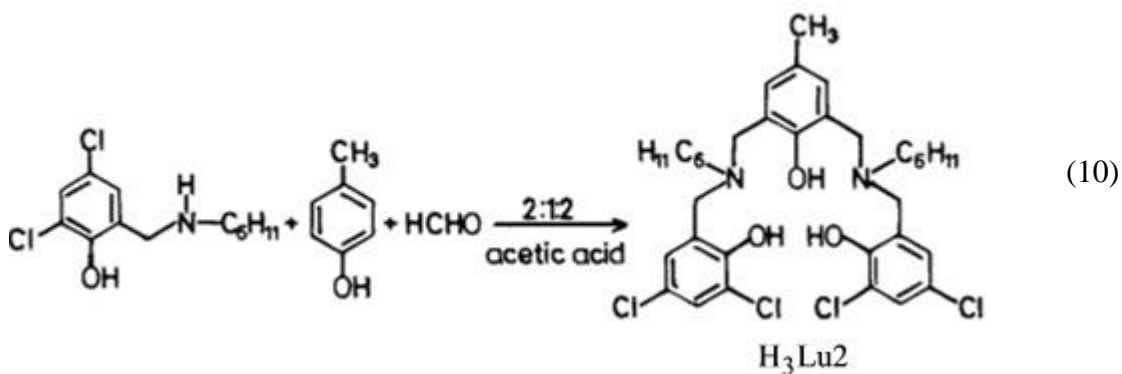
3.9. Muita avoketjuisia amiineja (H₃Lu)

Aineen H₃Lu1 synteesistä on reaktioyhtälö 9.⁷



H₃Lu1:a valmistettiin bentsoksatsiinien aminoalkylointimenetelmällä (ks. s. 5) sekoittamalla bentsoksatsiinia ja fenolia keskenään ja pitämällä seosta 30 °C:een lämpötilassa viikon ajan. Tämän jälkeen seos laimennettiin metanolilla ja pidettiin RT:ssä vuorokausi. Muodostunutta väritöntä kiinteää ainetta pestiin kylmällä metanolilla, jonka jälkeen tuote (H₃Lu1) uudelleenkiteytettiin bentseenin ja metanolin (1:1) seoksesta.

Ainetta H₃Lu2 voidaan valmistaa reaktioyhtälön 10⁷ osoittamalla tavalla:

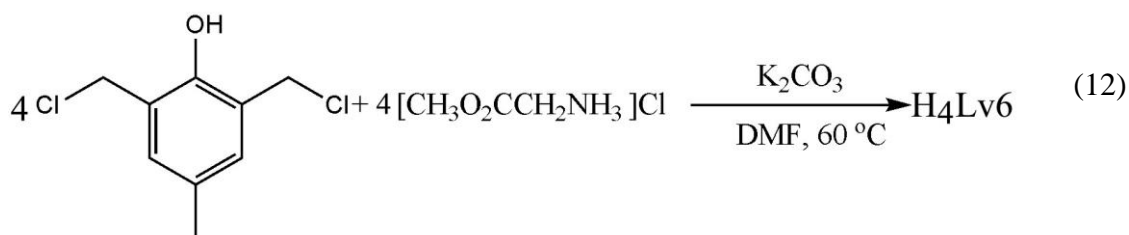
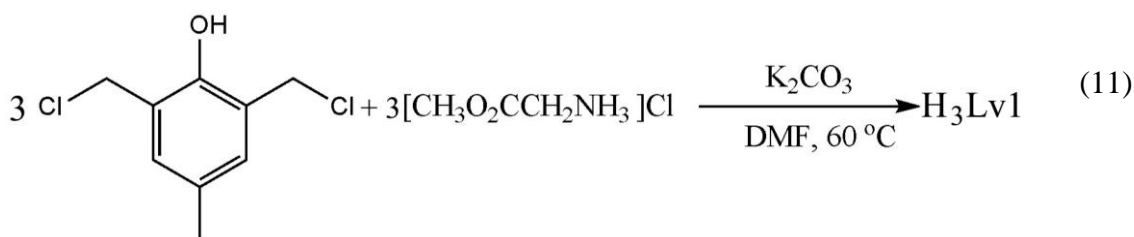


H₃Lu2:ta valmistettiin sekoittamalla paraformaldehydiä ja aminofenolia jääetikan kanssa RT:ssä vuorokauden ajan. Tämän jälkeen lisättiin toinen fenoli ja liuosta sekoitettiin RT:ssä vielä kaksi ja puoli vuorokautta, jonka jälkeen happo neutraloitiin kiinteällä natriumvetykarbonaatilla. Seos uutettiin dikloorimetaanilla ja sen jälkeen uutosluios laimennettiin metanolilla, kunnes metanolia oli 10 %. Saatu vähäinen saostuma suodatettiin ja hylättiin. Liuos haihdutettiin kuiviin ja jäännös liuotettiin 1-butanoliin, joka sai haihtua hitaasti RT:ssä. Usean päivän kuluttua saatiin keltainen saostuma (H₃Lu2), joka uudelleenkiteytettiin kloroformin ja metanolin (3:1) seoksesta.

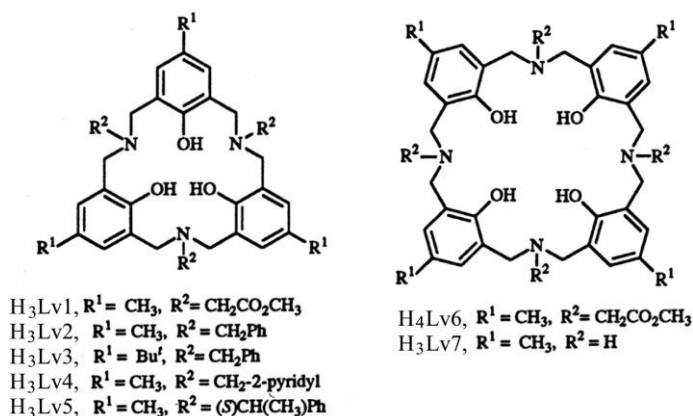
3.10. Sykliset aminofenolit (atsakaliksareenit, Lv)

Kaliksareenit ovat syklisiä oligomeerejä, makromolekyylejä, jotka sisältävät useita fenoliyksiköitä. ^{22,23} Nimessä kaliks(n)areeni n viittaa fenoliyksiköiden lukumäärään yhdisteessä. Kaliksareeneja valmistetaan *p*-alkyyliifenolin ja formaldehydin välisellä kondensaatioreaktiolla. ²⁴ Atsakaliksareenit ovat yhdisteitä, joissa toistuu CH₂-NR-CH₂-silta fenoliyksiköiden välissä. ²⁵

Esimerkkejä atsakaliksareenien valmistamisesta on reaktioyhtälöissä 11 ja 12 ²⁵.



Aineita H₃Lv1 ja H₃Lv6 valmistettiin liuottamalla 2,6-bis(kloorimetyyli)-4-metyylifenolia ja glysiinimetyyliesterin hydrokloridia DMF:iin ja sekoittamalla seosta 60 °C:ssa kuusi tuntia, jonka jälkeen seoksen annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan. Seuraavaksi liuos suodatettiin ja suodos otettiin talteen. DMF haihdutettiin pyöröhaihduttajalla ja tuote puhdistettiin pylväskromatografisesti kloroformi-etanoli (20:1) seoksesta. Muita samantyyppisiä atsakaliksareeneja on kuvassa 55.



Kuva 55. Atsakaliksareeneja.

4. Metallikompleksit

4.1. Yleistä

Metallikompleksien muodostumista tarkastellaan pääasiassa Lewisin happo-emäsreaktiona, jossa Lewisin emäksenä toimii deprotonoitu tai neutraali ligandi ja Lewisin happona metallikationi. Tavallisesti kyseessä on ligandien vaihtoreaktio, jossa metallin halidi-, nitraatti-, perklooraatti- tai asetyyliasetonaattiadduktin emäsosa vaihtuu deprotonoituun ligandiin, jolloin saadaan stabiilimpi uusi kompleksi. Monesti reaktion etenemiseen tarvitaan ulkopuolista emästä deprotonoimaan ligandia.

Reaktioissa on myös mahdollista tapahtua hapetus-pelkistysreaktioita, jotka ovat tavallisia esimerkiksi valmistettaessa komplekseja elektrolyytisesti, kuten on käynyt esimerkiksi koboltin s. 20 ja nikkelin s. 36 kompleksien tapauksissa. Näissä reaktioissa metalli hapettuu vapaasta metallista metallikationiksi. Esimerkkinä on tarkasteltu myös kompleksin $[V(Ls1)] \cdot CH_2Cl_2$ valmistamista (s. 50), jossa vanadiini hapettuu eräässä synteessin vaiheessa V(IV):stä V(V):ksi. Tavallista on myös fenoksohappiatomien koordinoituminen kahteen eri metallikationiin dimeerisissä komplekseissa, joissa osa fenoksohappiatomeista sitoo rakenteet toisiinsa, esimerkiksi $[Cu_2(Lq4)_2]$ s. 26 ja $[(UO_2)_2(H_2Ln1)_2(NO_3)_2]$ s. 46.

Muiden atomien koordinoituminen keskusmetalliin riippuu mm. seuraavista tekijöistä:

1. Jo siihen ennestään sitoutuneiden atomien määrästä. (Keskusmetallilla on kompleksissa kullekin alkuaineelle tyypillinen koordinaatioluku. Esimerkiksi $[UO_2]^{2+}$ ja $[MoO_2]^{2+}$ kationeissa keskusmetallin mukana tulee kaksi happiatomia.)
2. Hapto-emäsreaktioista (kovat Lewisin hapot pyrkivät muodostamaan komplekseja kovien Lewisin emästen kanssa; systeemiin ei voi jäädä vapaita ioneja tai ilman vastavarausta olevia kationeja tai anioneja).
3. Syntyvän molekyylin geometriasta (suuret funktionaaliset ryhmät aiheuttavat steeristä estettä ja molekyylin osien sidospituudet ja mahdolliset kiertokulmat toisiinsa ovat rajalliset).
4. Käytetystä liuottimesta (monesti liuotin koordinoituu joko suoraan metalliin tai täyttää kompleksin kidehilaa).

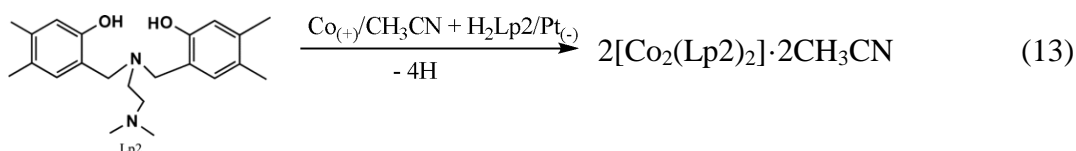
5. Reaktio-olosuhteista (mm. pitoisuus-, happamuus- ja lämpötilatekijät). Reaktio-olosuhteet vaikuttavat tietyissä tapauksissa syntyvän kompleksin geometriaan. Reaktioiden eteneminen riippuu kuitenkin eniten Lewisin happo-emäs-vaihtoreaktioiden mekanismeista, joten hapetus-pelkistysreaktiot jätetään vähemmälle huomiolle.

Aminobisfenoleissa keskusmetalliin koordinoituu tavallisesti suuri joukko saatavilla olevista fenolien happiatomeista, joista fenoksideina koordinoituu niin monta kuin keskusmetallin hapetus-tila vaatii. Tämä johtuu siitä, että fenoksoryhmän protoni irtoaa kohtuullisen helposti. Muodostuvan kompleksin geometriaa on usein vaikea etukäteen ennustaa varmasti. Ennustus nojaa oikeantyyppisten olosuhteiden luomiseen, jolla tarkoitetaan sitä, että ligandissa on oikea määrä donoriatomeja ja että valmistetun ligandin geometria mahdollistaa metalli-ionin koordinoitumisen sille tyypillisellä sidospituudella. Viitteitä koordinoitumiseen voidaan saada huomioimalla kationin varaus, ligandien koko ja steeriset vaatimukset, sekä anionien ja kationien keskinäinen happovoimakkuus. Valmistetuista kiteistä voidaan rakenne varmistaa diffraktiomenetelmillä.

Tässä työssä komplekseja on tarkasteltu alkuaineittain ja tarkasteluun on valittu vain metallien komplekseja. Monilla esillä olevilla ligandeilla tunnetaan myös komplekseja epämetallien, kuten piin, fosforin ja telluurin kanssa.

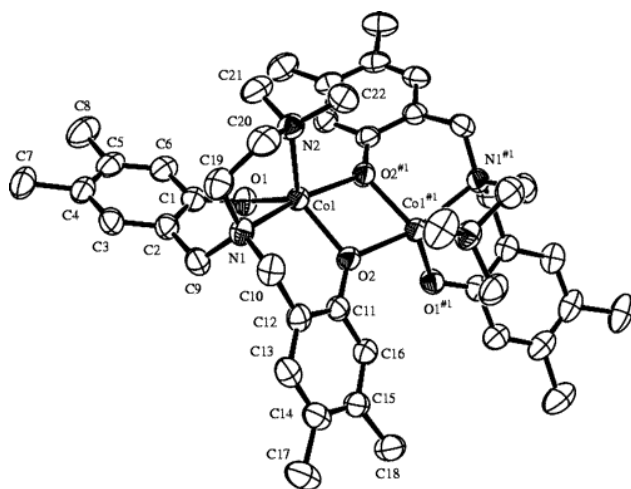
4.2. Aminobisfenolin kobolttikompleksi

Kompleksia $[\text{Co}_2(\text{Lp}2)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ¹⁵ on valmistettu elektrolyytisesti reaktioyhtälön 13 osoittamalla tavalla:



Kompleksia $[\text{Co}_2(\text{Lp}2)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (kuva 56) valmistettaessa ligandia $\text{H}_2\text{Lp}2$ (s. 10) ja tetrametyyliammoniumperkloraattia liuotettiin asetoniiriiliin. Liuokseen asetettiin elektrodit, joista katodiksi kytkettiin platinal levy ja anodiksi kobolttilevy. Liuokseen johdettiin 5 mA:n virtaa tunnin ajan, jonka jälkeen syntynyt vähäinen määrä sakkaa suodatettiin ja hylättiin. Viikossa saatiin vaaleanpunaisia kiteitä, joiden muoto oli $[\text{Co}_2(\text{Lp}2)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Tässä kompleksissa koboltti(II):n koordinaatioluku on viisi ja

yhdisteen rakenne on dimeeri, joka koostuu kahdesta kobolttiatomista ja kahdesta ligandista. Yhtä dimeeriä kohti rakenteessa on täytteenä kaksi asetoniiriiliä. Kompleksissa keskusmetalli on sitoutunut kumpaankin fenoksohappeen ja kumpaankin amiinin tyypeen. Kummankin ligandin toinen fenoksohappi (O2) on koordinoitunut molempiin kobolttiatomeihin sitoen rakenteen dimeeriksi. Kompleksissa kobolttin geometria on vääristynyt kolmiokaksoispyramidi.



Kuva 56. Kompleksin $[\text{Co}_2(\text{Lp}2)_2]$ rakenne.

Kompleksi $[\text{Co}_2(\text{Lp}2)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ on perusrakenteeltaan samankaltainen s. 36 nikkeliille kuvatus kompleksin $[\text{Ni}_2(\text{Lp}2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kanssa, jota on myös valmistettu elektrolyyttisesti samalla menetelmällä. $[\text{Ni}_2(\text{Lp}2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$:ssa on kuitenkin vesisilta nikkeliatomien välissä, jota ei ole $[\text{Co}_2(\text{Lp}2)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$:ssa.

4.3. Aminobisfenolien kuparikomplekseja

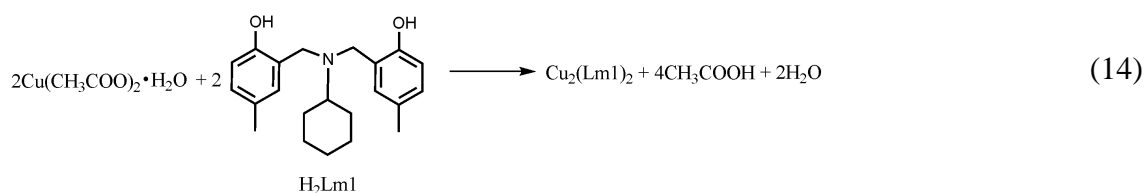
4.3.1. Yleistä

Tarkastelluissa yhdisteissä kupari koordinoituu poikkeuksetta tarjolla oleviin amino- ja pyridiinityppiin, koska Cu(II)ioni on puolikova Lewisin happo ja N-donori on puolikova (pehmeä) Lewisin emäs. Kupari täydentää koordinaatiopiirinsä ligandin koordinaatiokyvyn mukaisessa järjestyksessä. Kupari(II)ionin koordinaatioluku tarkastelluissa komplekseissa on 4–6.

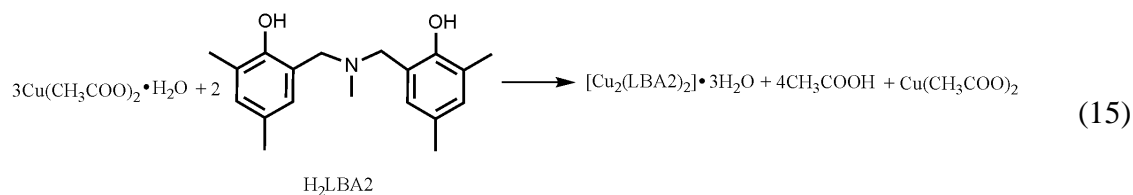
4.3.2. Alkyyliaminobisfenolien kuparikomplekseja

kaksi alkyyliaminobisfenolia ($\text{H}_2\text{Lm}1$ ja $\text{H}_2\text{LBA}2$) ligandit muodostaa tasoneliömäisiä dimeerisiä rakenteita kupari(II)ionin kanssa. Kompleksit ovat muotoa $[\text{Cu}_2(\text{Lm}1)_2]$ ja $[\text{Cu}_2(\text{LBA}2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

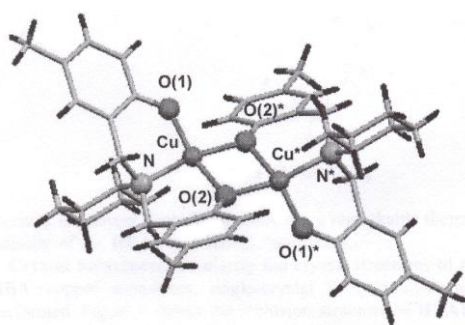
Reaktioyhtälö 14 kuvaa kompleksin $[\text{Cu}_2(\text{Lm1})_2]^{6-}$ muodostumista:



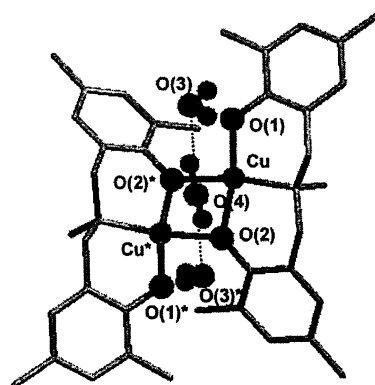
Kompleksin $[\text{Cu}_2(\text{LBA2})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{6-}$ synteesissä tapahtuu kokonaisreaktio (reaktioyhtälö 15):



Kompleksin $[\text{Cu}_2(\text{Lm1})_2]$ (kuva 57) synteesissä ligandia $\text{H}_2\text{Lm1}$ (s. 6) on liuotettu metanoliin ja liuokseen on lisätty pisaroitain kupari(II)asetaatin metanoliliuosta. Kompleksi kiteytyi tummanvihreinä kiteinä. $[\text{Cu}_2(\text{Lm1})_2]$ on rakentunut kahden ligandimolekyylin ja kahden kuparimolekyylin muodostamana dimeerisenä yksikkönä. Kupari(II)ioni on koordinoitunut kumpaankin ligandin fenoksohappeen ja amiinin tyypeen. Toinen fenoksohappi on koordinoitunut molempiin kupariatomeihin sitoen rakenteen dimeeriksi.



Kuva 57. Kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{Lm1})_2]$.



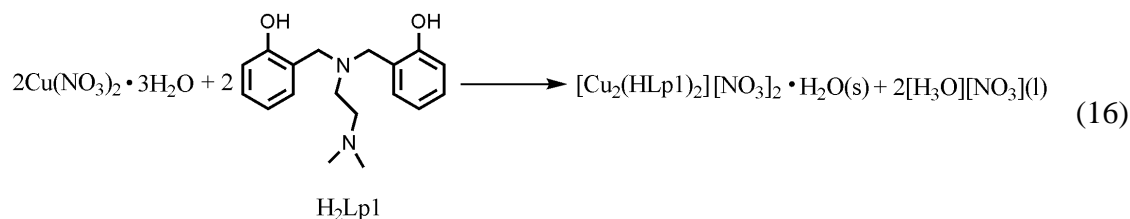
Kuva 58. Kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{LBA2})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{LBA2})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (kuva 58) on valmistettu kuten kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{Lm1})_2]$ käyttäen lähtöaineena N,N-bis(2-hydroksi-3,5-dimetyyli)libentsyyli)metyyliamiinia.²⁶ Kompleksin $[\text{Cu}_2(\text{LBA2})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rakenne on samankaltainen kompleksin $[\text{Cu}_2(\text{Lm1})_2]$ kanssa.

4.3.3. Diaminobisfenolien kuparikomplekseja

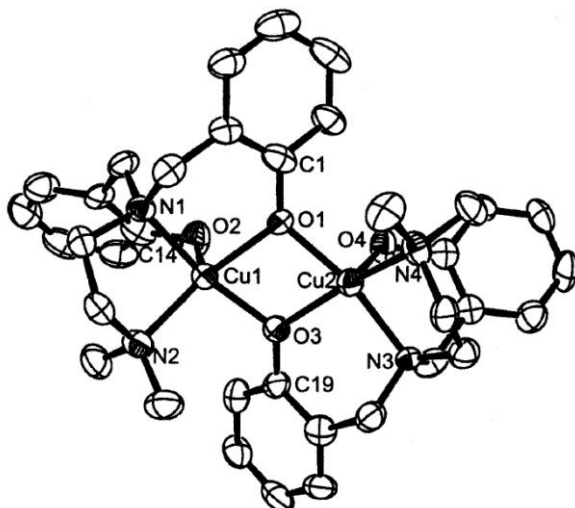
Kirjallisuudessa ²⁷ on käsitelty N,N-bis(2-hydroksibentsyyli)-N',N'-dimetyylietyyleeni-diamiinin (H₂Lp1) (s. 10) viisikoordinoituneita kuparikomplekseja, muotoa [Cu₂(HLp1)₂][NO₃]₂·H₂O, [Cu₂(Lp1)₂] ja [Cu₂(HLp1)(Lp1)][ClO₄]·MeOH·H₂O.

[Cu₂(HLp1)₂][NO₃]₂·H₂O:n synteesissä tapahtuu reaktioyhtälön 16 osoittama kokonaisreaktio:



[Cu₂(HLp1)₂][NO₃]₂·H₂O:a (kuva 59) valmistettiin liuottamalla sama ainemäärä ligandia H₂Lp1 (s. 10) ja kupari(II)nitraattia metanoliin ja sekoittamalla seosta tunti RT:ssä, jolloin [Cu₂(HLp1)₂][NO₃]₂·H₂O saostui vihreänä jauheena. [Cu₂(HLp1)₂][NO₃]₂·H₂O puhdistettiin uudelleenkiteyttämällä se metanolin ja dikloorimetaanin seoksesta.

Kompleksi koostuu kahdesta kupariatomista ja kahdesta ligandista. Kompleksissa keskusmetalli on sitoutunut kummankin ligandin fenoksohappeen, fenolihappeen ja molempiin amiineihin. Koska kummatkin fenoksohapet ovat koordinoituneet molempiin kupariatomeihin muodostuu dimeerirakenne. Kompleksissa kupari esiintyy koordinaatioluvulla viisi. Rakenne keskusmetallin ympärillä on vääristynyt neliöpohjainen pyramidi. Kahdella muulla kompleksilla on samantyyppinen rakenne.

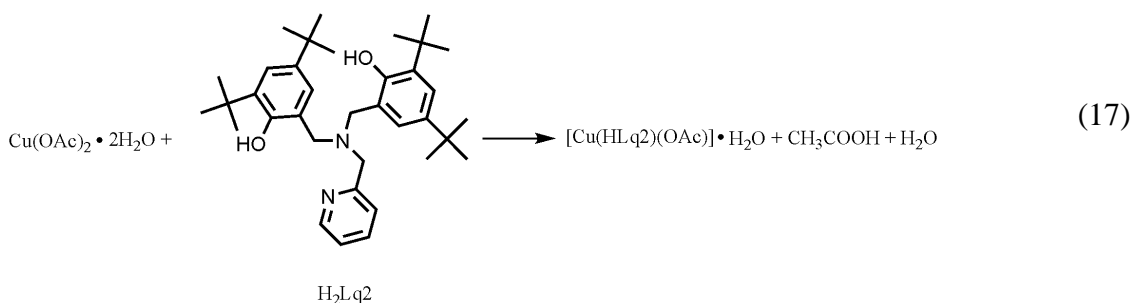


Kuva 59. Kompleksi-ioni [Cu₂(HLp1)₂]²⁺.

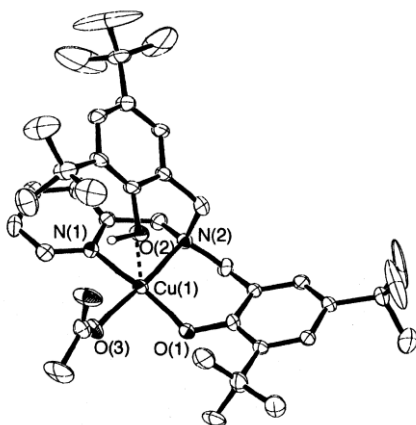
4.3.4. Alkyyliipyridiylaminobisfenolien kuparikomplekseja

Tarkastelluissa komplekseissa kuparilla on yleensä viisikoordinaatio. Ensisijassa sidokset muodostuvat vahvimpiin Lewisin emäksiin kuten amino- ja pyridiinityypeen ja sen jälkeen negatiivisiin atomiryhmiin, kuten fenoksohappi tai asetaatti-ioni. Dimerisoituminen on varsin yleistä, kuten komplekseissa $[\text{Cu}_2(\text{Lq6})_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja $[\text{Cu}_2(\text{Lq4})_2]$.

Reaktioyhtälö 17 kuvaa kompleksin $[\text{Cu}(\text{HLq2})(\text{OAc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁸ muodostumista:



Synteesissä liuotettiin sama ainemäärä $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:a ja ligandia $\text{H}_2\text{Lq2}$ (s. 11) dikloorimetaanin ja asetonitriilin (1:1) seokseen, jonka jälkeen astiaa pidettiin huoneen lämpötilassa, jolloin syntyi ruskeita kiteitä $[\text{Cu}(\text{HLq2})(\text{OAc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$:a (kuva 60).

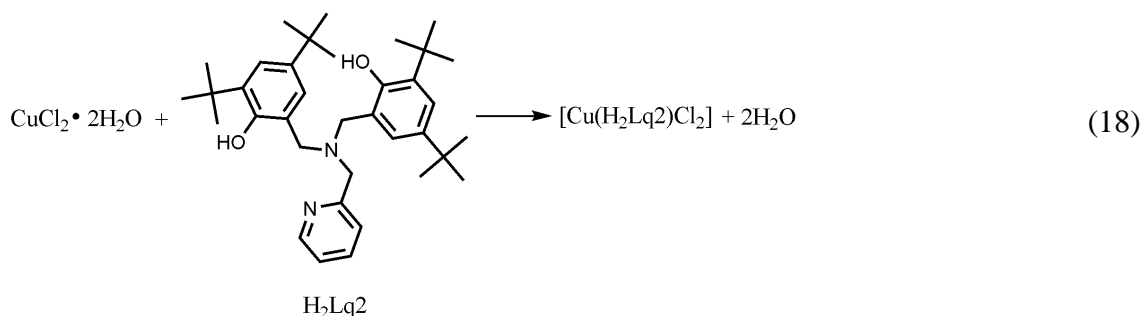


Kuva 60. Kompleksi $[\text{Cu}(\text{HLq2})(\text{OAc})]$.

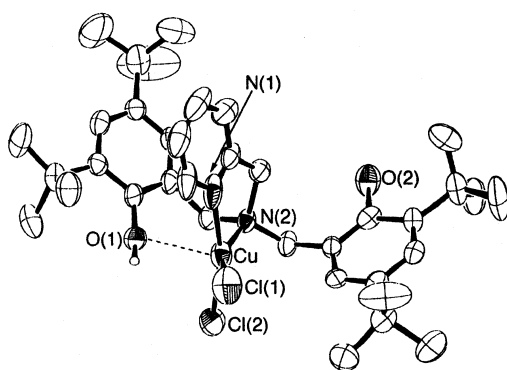
Kompleksissa Cu-atomi sijaitsee pohjan tasossa. Kompleksin rakenne kupari(II)ionin ympärillä on vääristynyt neliöpohjainen pyramidi. Pyramidin pohjan muodostavat tasossa olevat amiinin ja pyridiinin typpiatomit, toisen fenoliryhmän happiatomi ja asetaatin happiatomi. Pyramidin huipussa on osittain kupariin sitoutuneena toisen fenolin neutraali happiatomi, jonka sidos kupariin on heikompi, kuin sidokset pyramidin pohjan atomien ja kuparin välillä.

Samasta ligandista on valmistettu myös dimeerinen kompleksi seuraavasti: ligandi liuotettiin dikloorimetaaniin, johon lisättiin hieman trietyyliamiinia. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:a liuotettiin samaan liuotinmäärään metanolia kuin oli ligandin liuoksessa dikloorimetaania. Liuokset yhdistettiin, jolloin syntyi välittömästi ruskeaa jauhetta $[\text{Cu}_2(\text{HLq})_2]$, joka tunnistettiin alkuaineanalyysillä.

Kompleksin $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Lq}_2)\text{Cl}_2]$ ²⁸ synteesissä tapahtuu reaktioyhtälön 18 osoittama kokonaisreaktio:

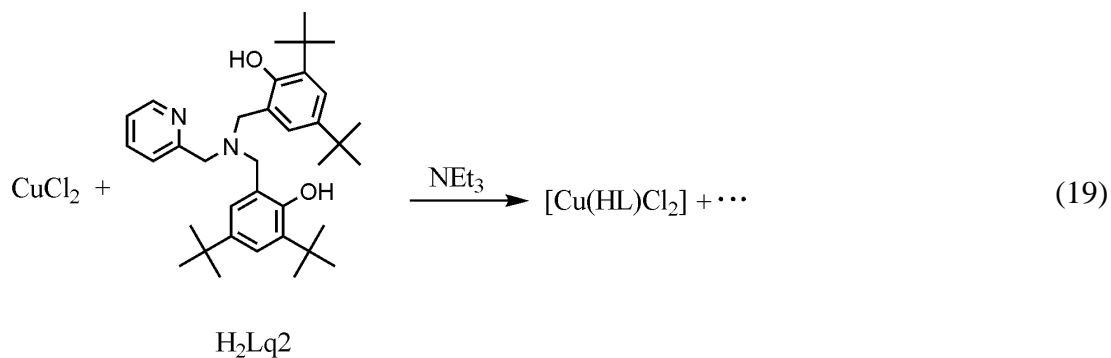


$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Lq}_2)\text{Cl}_2]$:a (kuva 61) valmistettiin liuottamalla sama määrä $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:a ja ligandia H_2Lq_2 (s. 11) dikloorimetaanin, asetonitriilin ja heksaanin seokseen suhteessa (1:1:1) ilman emästä, jolloin saatiin vihreitä kiteitä, joiden kaava oli $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Lq}_2)\text{Cl}_2]$. Kiteet puhdistettiin uudelleenkiteyttämällä metanolin ja asetonitriilin seoksesta. Kompleksissa kupari on koordinoitunut lujasti amiinin ja pyridiinin typpi-atomeihin, kahteen kloridi-ioniin ja heikosti toiseen neutraaliin fenolihappeen. Toinen fenolihappi ei koordinoitu kupariin.

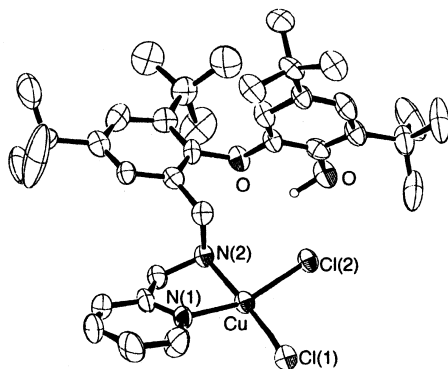


Kuva 61. Kompleksi $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Lq}_2)\text{Cl}_2]$.

Jos H_2Lq_2 :n ja kupari(II)kloridin reaktiossa käytetään emästä (NEt_3), tapahtuu H_2Lq_2 :lla sisäinen reaktio, joka johtaa kompleksin $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ ²⁸ muodostumiseen reaktioyhtälön 19 osoittamalla tavalla (kokonaisreaktio):

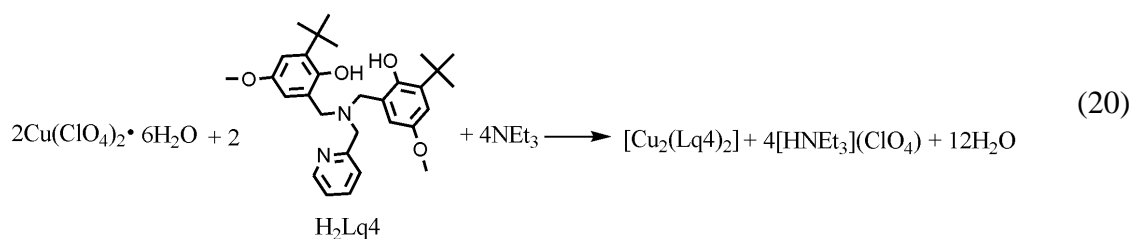


[Cu(HL)Cl₂]:n (kuva 62) synteesissä ligandia H₂Lq₂ (s. 11) ja CuCl₂·2H₂O:a liuotettiin dikloorimetaanin, asetonitriilin ja heksaanin (1:1:1) liuokseen, johon lisättiin hieman trietyyliamiinia. Tällöin alkoi muodostua [Cu(H₂Lq₂)Cl₂]:n dimeeristä muotoa. Seosta pidettiin viikko huoneen lämpötilassa, jona aikana tapahtui dimeerisen [Cu(H₂Lq₂)Cl₂] kompleksin sisäinen uudelleenjärjestäytyminen ja [Cu(HL)Cl₂] erotettiin suodattamalla. Luultavasti tämä tapahtuu Cu(II)fenoksoadikaalin muodostumisen kautta toisen kupariatomin muodostaessa samanaikaisesti kompleksin vapautuvien kloridien ja liuottimen kanssa. Muodostunut uusi aminofenoli (HL) sitoutuu neutraalina kaksihampaisena ligandina amiinin ja pyridiinin typpi-atomeihin sekä kahteen kloridi-ioniin muodostaen [Cu(HL)Cl₂]:n.

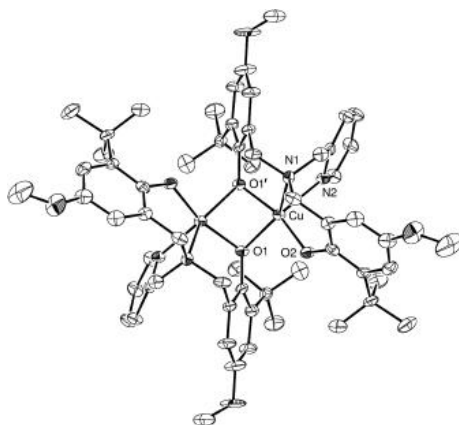


Kuva 62. kompleksi [Cu(HL)Cl₂].

Reaktioyhtälö 20 osoittaa kokonaisreaktion kompleksin [Cu₂(Lq4)]¹⁷ valmistamiseksi:

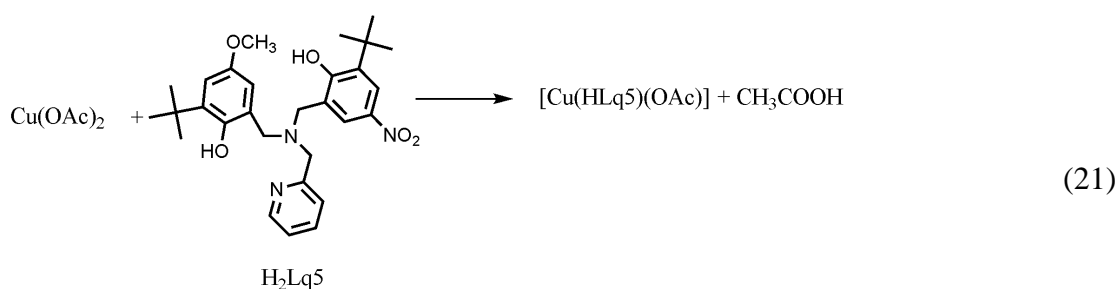


[Cu₂(Lq4)₂]:n synteesissä ligandia H₂Lq4 (s. 12) liuotettiin asetonitriiliin ja liuokseen lisättiin trietyyliamiinia ja sama ainemäärä kupari(II)perkloraattia kuin oli ligandia. Astia asetettiin kylmään ja 12 tunnin kuluttua saatiin tummanruskeita kiteitä muotoa [Cu₂(Lq4)₂] (kuva 63). Kompleksissa rakenne kuparin ympärillä on kolmiokaksoispyramidin ja neliöpohjaisen pyramidin välimuoto. Kompleksin rakenne on dimeeri, joka koostuu kahdesta kupari(II)ionista ja kahdesta dianionisesta ligandista. Kuparit ovat koordinoituneet kummankin ligandin amiinin ja pyridiinin tyypeen sekä fenoksohappiin. Molempien ligandien toinen fenoksohappi on sitoutunut kumpaankin kupariatomiin sitoen rakenteen yhteen.



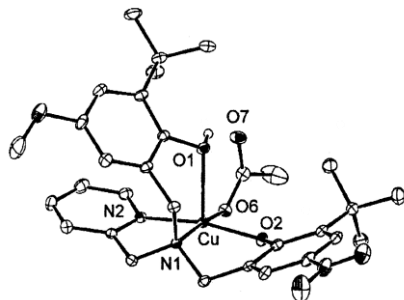
Kuva 63. Kompleksi [Cu₂(Lq4)₂].

H₂Lq5:n kompleksia [Cu(HLq5)(OAc)]²⁹ voidaan valmistaa seuraavasti (reaktioyhtälö 21):



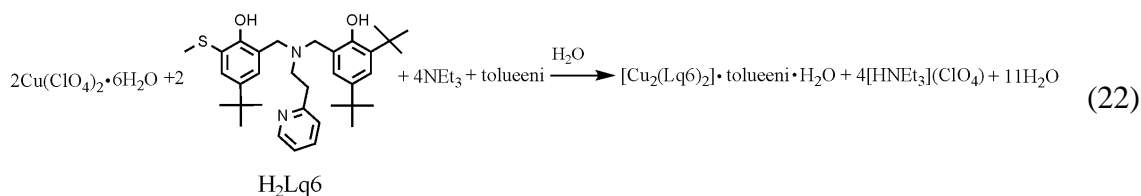
[Cu(HLq5)(OAc)]:a (kuva 64) on saatu liuottamalla Cu(OAc)₂:a ja ligandia H₂Lq5 (s. 12) asetonitriiliin ja dikloorimetaanin (1:1) seokseen. Dikloorimetaanin haihdutuksen jälkeen seos asetettiin -20 °C:een kolmeksi vuorokaudeksi, jona aikana muodostui vihreitä kiteitä muodoltaan [Cu(HLq5)(OAc)]. Rakenne kuparin ympärillä on vääristynyt neliöpohjainen pyramidi. Pyramidin pohjan muodostavat kupariin koordinoituneet amiinin ja pyridiinin typpiatomit, fenoksohappi (O2) ja asetaatti-ionin happi. Pyramidin huippuun koordinoituu fenoli-happi (O1), joka sitoutuu kupariin

pohjan atomeja heikommin. Cu^{2+} -kationi sijaitsee pohjan tason keskellä. Kompleksin rakenne on samankaltainen kuin on $[\text{Cu}(\text{HLq2})(\text{OAc})]$:lla.

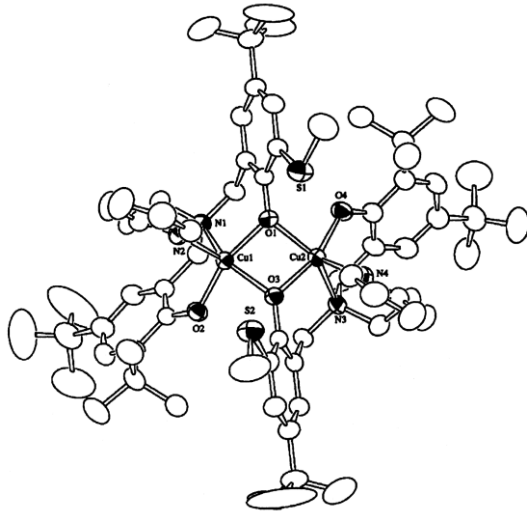


Kuva 64. Kompleksin $[\text{Cu}(\text{HLq5})(\text{OAc})]$ rakenne kiinteässä tilassa.

Reaktioyhtälö 22 kuvaa kompleksin $[\text{Cu}_2(\text{Lq6})_2] \cdot \text{tolueeni} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n$ ²⁰ valmistamista:



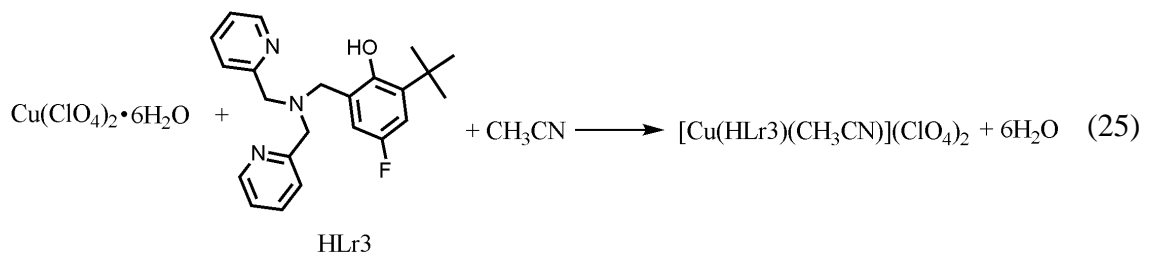
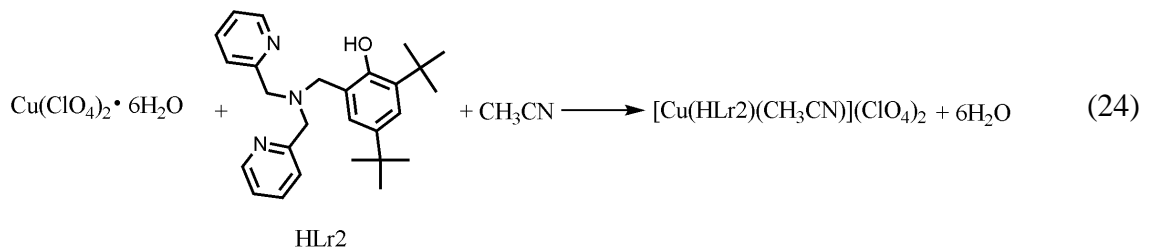
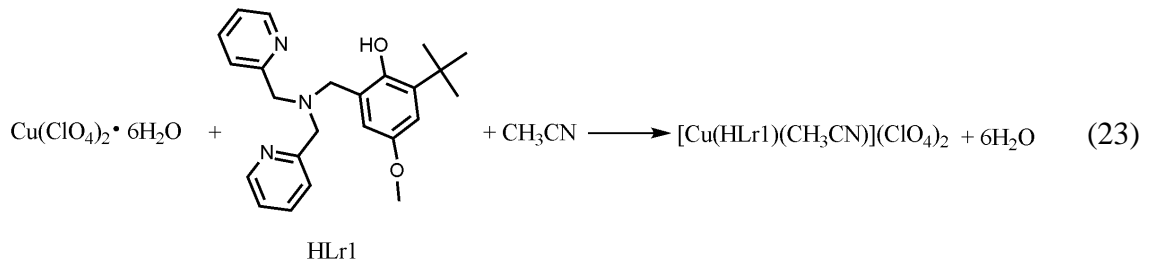
Synteesissä käytetyssä lähtöaineessa $\text{H}_2\text{Lq6}$ on yksi CH_2 -ryhmä enemmän alkyylipyridyyliryhmässä kuin aikaisemmissa pyridyyliaminobisfenoleissa. $[\text{Cu}_2(\text{Lq6})_2] \cdot \text{tolueeni} \cdot \text{H}_2\text{O}$:a (kuva 65) valmistettiin liuottamalla ligandia $\text{H}_2\text{Lq6}$ (s. 12), kupari(II)perklooraattia ja trietyyliamiinia metanoliin. Liuosta refluksoitettiin kolme tuntia, jonka jälkeen seos kaadettiin veteen. Tumman violetti sakka suodatettiin ja sitä pestiin eetterillä. $[\text{Cu}_2(\text{Lq6})_2]$ uudelleenkiteytettiin tolueenin, metanolin ja veden seoksesta, jolloin muodostui $[\text{Cu}_2(\text{Lq6})_2] \cdot \text{tolueeni} \cdot \text{H}_2\text{O}$:a. Kompleksissa kaksi kupari(II)ionia muodostaa kahden deprotonoituneen ligandin kanssa dimeerisen kompleksin, jonka rakenne kummankin kupari(II)ionin ympärillä on vääristynyt neliöpohjainen pyramidi. Pyramidin pohjan muodostavat kupariin koordinoituneet amiinin typpiatomit sekä fenoksohapet. Molemmissa metyyliitioeetteriryhmän sisältävissä fenyyllisissä ryhmissä fenoksohapet (O1 ja O3) ovat koordinoituneet kumpaankin kupariatomiin sitoen asymmetriset yksiköt toisiinsa dimeeriksi. Pyramidin huippuun koordinoituu alkyylipyridiinin typpiatomi, joka sitoutuu heikommin kuin muut donoriatomit. Cu-atomi sijaitsee pohjataso keskellä.

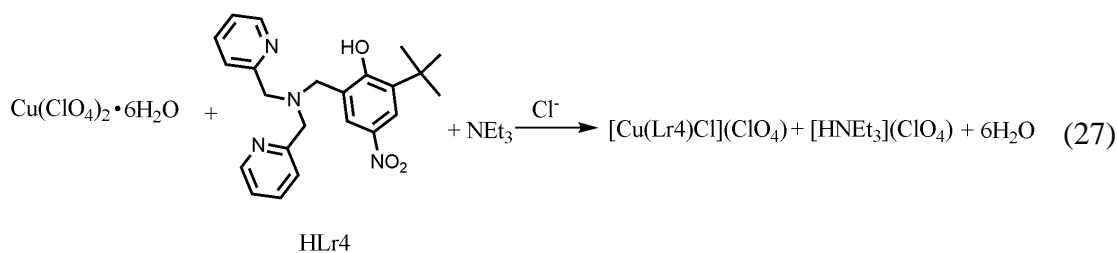
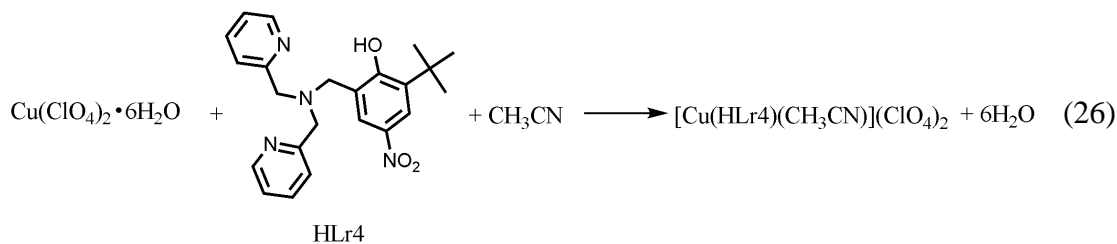


Kuva 65. Kompleksin $[\text{Cu}_2(\text{Lq6})_2]$ rakenne.

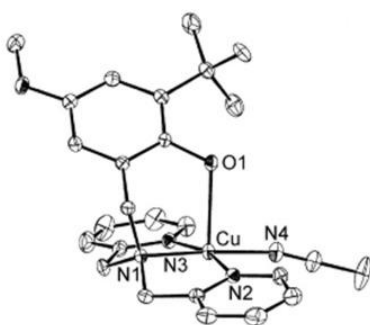
4.3.5. Dipyridyyliaminofenolien kuparikomplekseja

Reaktioyhtälöt 23–27 kuvaavat kompleksien $[\text{Cu}(\text{HLr1})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{HLr2})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{HLr3})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{HLr4})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ ja $[\text{Cu}(\text{Lr4})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ ¹⁷ valmistamista:

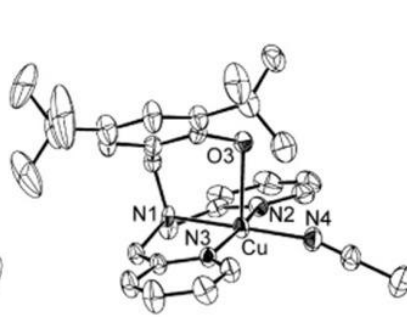




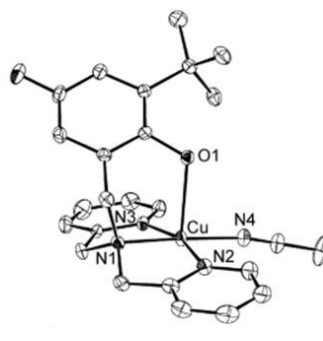
Kompleksit $[\text{Cu}(\text{HLr1})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{HLr2})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{HLr3})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{HLr4})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ ja $[\text{Cu}(\text{Lr4})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ (kuvat 66–70) valmistettiin liuottamalla vastaavaa ligandia (s. 12–13) ja kupari(II)perklooraattia asetonitriiliin tai asetonitriilin ja dikloorimetaanin seokseen. Kompleksin $[\text{Cu}(\text{Lr4})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ synteesissä käytettiin emäksenä trietyyliamiinia. Seoksia sekoitettiin muutamasta tunnista muutamaan päivään RT:ssä, jonka jälkeen kompleksit saatiin värillisinä kiteinä. Kompleksi $[\text{Cu}(\text{Lr4})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ on vihreä ja loput ovat sinisiä. Kaikissa komplekseissa kupari on sitoutunut kumpaankin pyridiiniin ja amiinin tyypeen sekä fenoksohappeen. Kaikissa komplekseissa fenolin happi on aksiaalissa asemassa keskusmetalliin nähden. Kompleksin $[\text{Cu}(\text{Lr4})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ rakenne muistuttaa eniten neliöpohjaista pyramidia. Muiden kompleksien aksiaalinen sidos on selkeästi muita sidoksia pidempi, mikä vääristää pyramidirakennetta.



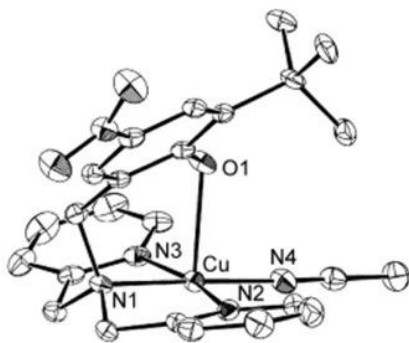
Kuva 66. Kompleksi-ioni $[\text{Cu}(\text{HLr1})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$.



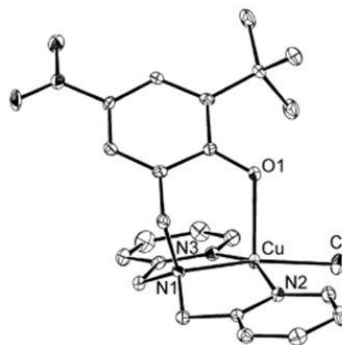
Kuva 67. Kompleksi-ioni $[\text{Cu}(\text{HLr2})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$.



Kuva 68. Kompleksi-ioni $[\text{Cu}(\text{HLr3})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$.



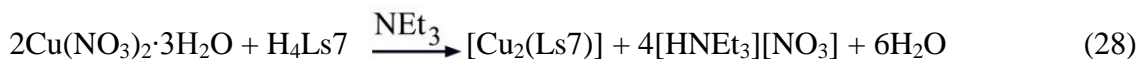
Kuva 69. Kompleksi-ioni
[Cu(HLr4)(CH₃CN)]²⁺.



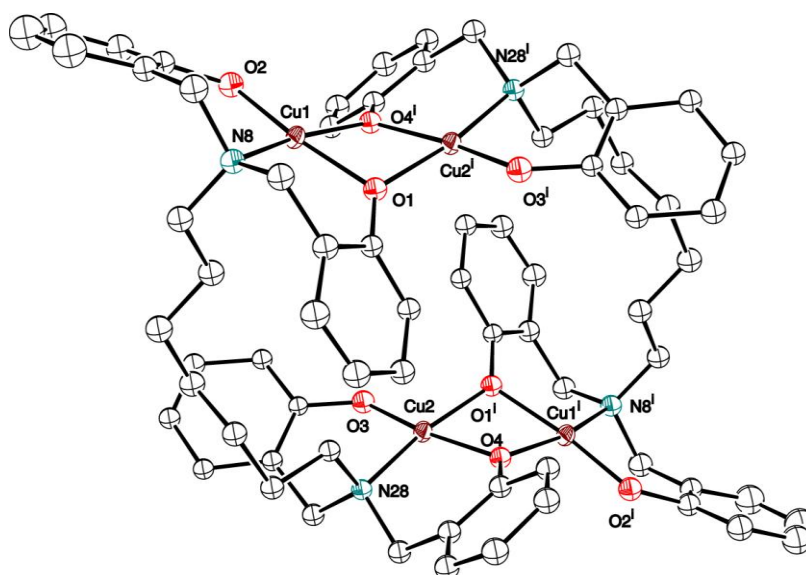
Kuva 70. Kompleksin [Cu(Lr4)Cl](ClO₄)
kationisen osan [Cu(Lr4)Cl]⁺:n rakenne.

4.3.6. Diaminotetrafenolien kuparikomplekseja

Kompleksin [Cu₄(Ls7)₂] (kuva 71) asymmetrisen yksikön valmistaminen on kuvattu reaktioyhtälössä 28:



Kompleksi valmistettiin kokeellisen osan suorittamisen aikana. Synteesissä ligandia H₄Ls7 liuotettiin 33 mg (0,06 mmol) 5,0 ml:aan asetonitriliä ja liuokseen lisättiin 25 µl (0,18 mmol) trietyyliamiinia. Cu(NO₃)₂·3H₂O:a liuotettiin 24 mg (0,10 mmol) 5,0 ml:aan asetonitriliä ja lisättiin pisaroittain edelliseen liuokseen samalla voimakkaasti sekoittaen. Ligandin sisältävän kellertävän liuoksen ja sinisen kuparinitraattiliuoksen yhdistyessä muodostui vihertävä liuos. Seos oli huoneen lämpötilassa yön yli ja seuraavana aamuna todettiin muodostuneen vihreätä hienojakoista sakkaa, joka suodatettiin ja suodos jätettiin huoneen lämpötilaan vielä vuorokaudeksi. Tällöin koeputken seinämille oli syntynyt tummanvihreitä kiteitä, joiden koostumus röntgendiffraktion mukaan oli [Cu₄(Ls7)₂] (kuva 71). Kiteiden liukoisuus on heikko tavallisimpiin orgaanisiin liuottimiin.

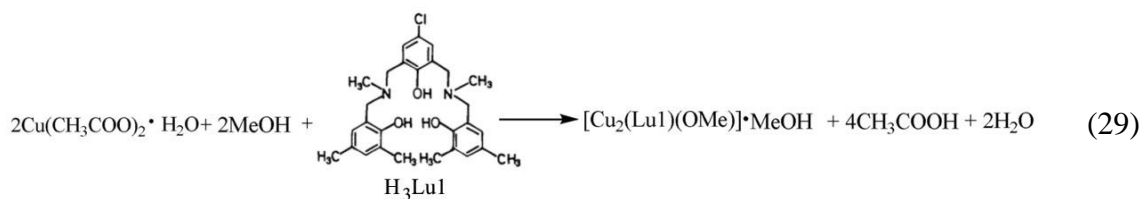


Kuva 71. Kompleksin $[\text{Cu}_4(\text{Ls7})_2]$ rakenne kiinteässä tilassa. Fenyylirenkaiden metyyliiryhmät on poistettu selvyuden vuoksi.

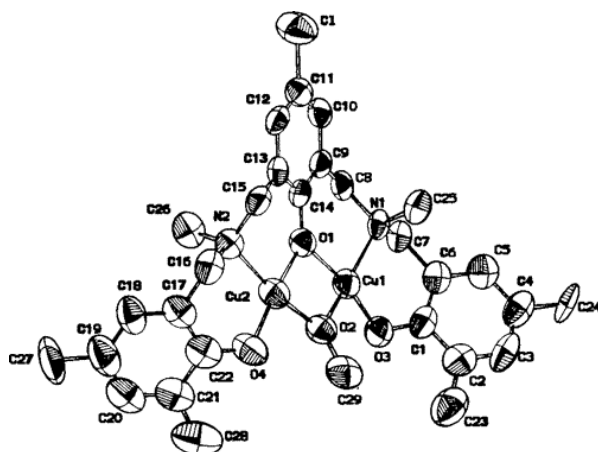
Kompleksissa kaikki keskusmetallit ovat sitoutuneet päittäin ligandin kahteen fenoksohappeen ja amiinin tyypeen. Lisäksi toinen ligandin kummankin pään fenoksohapesta on sitoutunut kahteen vierekkäiseen kupariatomiin sitoen rakenteen paikallisesti dimeeriksi. Rakenteessa kupari esiintyy koordinaatioluvulla neljä ja rakenne keskusmetallin ympärillä on vääntynyt tasoneliö.

4.3.7. Muiden aminofenolien kuparikomplekseja

$[\text{Cu}_2(\text{Lu1})(\text{OMe})] \cdot \text{MeOH}$:a ⁷ voidaan valmistaa esimerkiksi reaktioyhtälön 29 osoittamalla tavalla:



$[\text{Cu}_2(\text{Lu1})(\text{OMe})] \cdot \text{MeOH}$:n (kuva 72) synteessissä ligandia H₃Lu1 (s. 17) liuotettiin metanoliin ja liuokseen lisättiin veteen liuotettua kupari(II)asettaattia. Muutaman minuutin kuluttua saatiin kiteitä, jotka suodatettiin ja pestiin dietyylieetterillä. Näin saatiin $[\text{Cu}_2(\text{Lu1})(\text{OMe})] \cdot \text{MeOH}$.



Kuva 72. Kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{Lu1})(\text{OMe})] \cdot \text{MeOH}$.

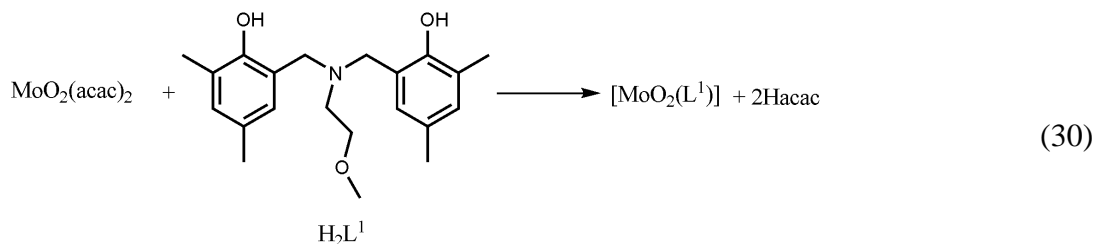
Rakenteessa kupari esiintyy koordinaatioluvulla neljä. Rakenne kummankin keskusmetallin ympärillä on vääristynyt tasoneliö. Rakenteessa keskusmetallit ovat sitoutuneet laitimmaisiiin fenoksohappiin ja amiinityppiin. Keskimmäisen kloorifenyylin fenokso- ja metanolin oksohappi ovat koordinoituneet kumpaankin keskusmetalliin sitoen rakenteen.

Vastaavan tyyppinen kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{Lu2})(\text{OMe})] \cdot \text{MeOH}$ valmistettiin samantyyppisellä reaktiolla käyttäen lähtöaineena ligandia $\text{H}_3\text{Lu2}$.⁷ $\text{H}_3\text{Lu2}$ eroaa $\text{H}_3\text{Lu1}$:stä siten, että siinä amiiniin liittyneet metyyliiryhmät (kuva 72, C25 ja C26) on korvattu sykloheksyyliiryhmällä, aminoryhmien välissä olevan fenolin kloori metyyliiryhmällä ja muiden fenyyliiryhmien metyyliiryhmät (C23, C24, C27 ja C28) kloorilla. Kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{Lu2})(\text{OMe})] \cdot \text{MeOH}$ valmistettiin liuottamalla ligandia metanolin ja dikloorimetaanin (2:1) liuokseen ja lisäämällä siihen pieneen määrään vettä liuotettua kupari(II)asetaattia. 15 minuutin refluksoinnin jälkeen saatiin tummanvihreitä kiteitä. Ligandien $\text{H}_3\text{Lu1}$ ja $\text{H}_3\text{Lu2}$ rakenne ja valmistusohje on kuvattu sivulla 17.

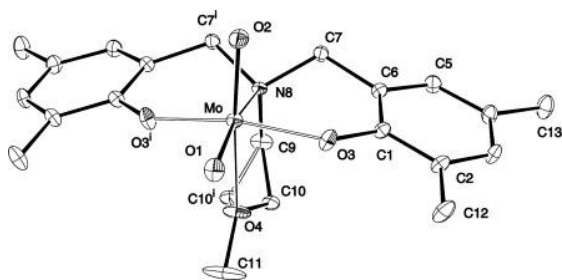
4.4. Molybdeenikompleksit

Kaikissa tarkastelluissa tapauksissa molybdeeni(VI)ioni pyrkii muodostamaan komplekseja koordinaatioluvulla kuusi ja synteeseissä muodostuu oktaedrisia rakenteita. Tämä johtunee siitä, että kaikki tarkastellut synteetit suoritettiin samankaltaisin menetelmin käyttäen lähtöaineena molybdeeni(VI)asetyyliasetonaattia ja molybdeeni(VI) muutenkin pyrkii muodostamaan oktaedrisiä rakenteita. Komplekseissa molybdeeni täydentää koordinaatiopiirinsä mieluummin liuotinmolekyyleillä kuin toisella aminofenolilla.

Kompleksia $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]$ ³⁰ voidaan valmistaa esimerkiksi reaktioyhtälön 30 osoittamalla tavalla:



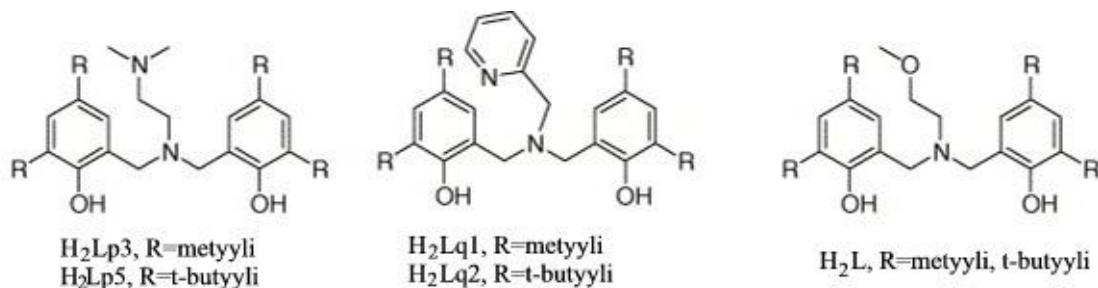
Kompleksia valmistettiin liuottamalla sama ainemäärä molybdeeni(VI)-asetyyliasetonaattia ja ligandia kloroformiin ja lämmittämällä seosta 15 minuuttia. Tämän jälkeen oranssinkeltainen liuos sai jäähtyä huoneen lämpötilaan ja siihen lisättiin metanolia, jolloin yhdistettä $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]$ alkoi muodostua. Seoksen annettiin kuitenkin olla RT:ssä vielä 12 tuntia, jonka jälkeen kiteinen $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]$ suodatettiin ja sitä pestiin metanolilla. Kompleksin rakenne on kuvassa 73.



Kuva 73. Kompleksin $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]$ rakenne.

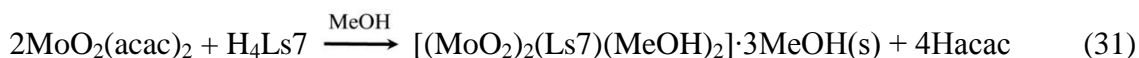
Mo(VI)ioni on koordinoitunut amiinityypeen, fenoksohappiatomeihin, eetterin happeen ja kahteen dioksoryhmään. Rakenne Mo(VI)ionin ympärillä on vääristynyt oktaedri.

Tämäntyyppisiä yhdisteitä on valmistettu samalla menetelmällä myös kuvan 74 ligandeilla, joilla valmistettujen kompleksien yleinen muoto on $[\text{MoO}_2(\text{x})]$, missä x on L, Lp3, Lp5, Lq1 tai Lq2.

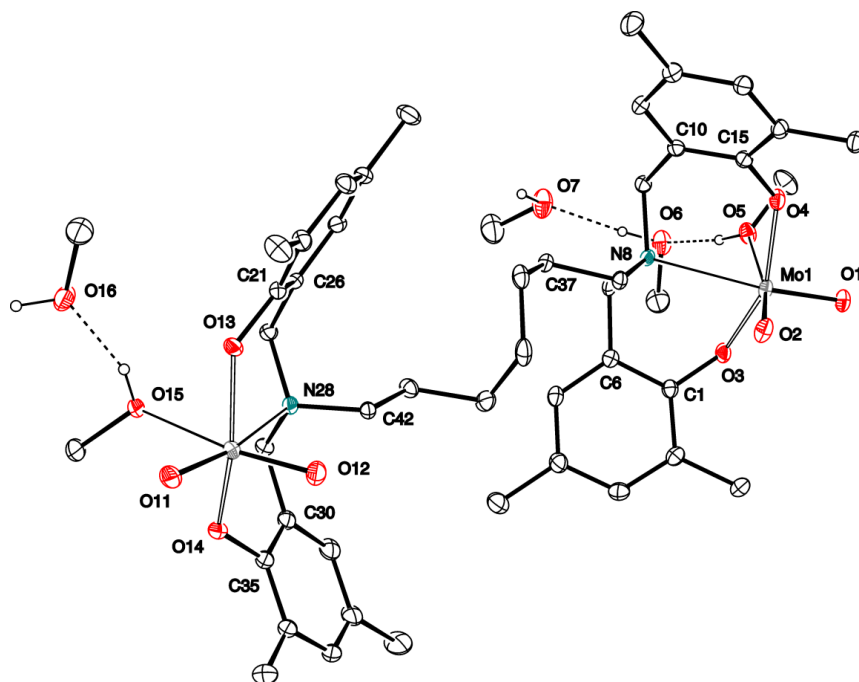


Kuva 74. Ligandeja, joista on valmistettu molybdeeni(VI)komplekseja.³⁰

Ligandista H_4Ls7 saadaan kompleksi, jonka muoto kiinteässä tilassa on $[(MoO_2)_2(Ls7)(MeOH)_2] \cdot 3MeOH(s)$ reaktioyhtälön 31 mukaisesti:



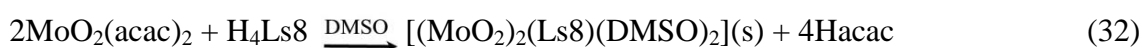
Kompleksi valmistettiin kokeellisen osan suorittamisen aikana. Synteesissä ligandia H_4Ls7 liuotettiin 33 mg (0,060 mmol) 5,0 ml:aan metanolia. $MoO_2(acac)_2$:a liuotettiin 33 mg (0,10 mmol) 5,0 ml:aan metanolia ja lisättiin pisarittain edelliseen liuokseen samalla voimakkaasti sekoittaen. Liuosta pidettiin ensin kaksi vuorokautta jääkaapissa, jonka jälkeen se siirrettiin pakastimeen. Kuukauden kuluttua suodatettiin vähäinen määrä keltaisia kiteitä, joista yksi analysoitiin röntgenkristallografiolla. Reaktiossa muodostui molybdaattikompleksi $[(MoO_2)_2(Ls7)(MeOH)_2] \cdot 3MeOH$ (kuva 75).



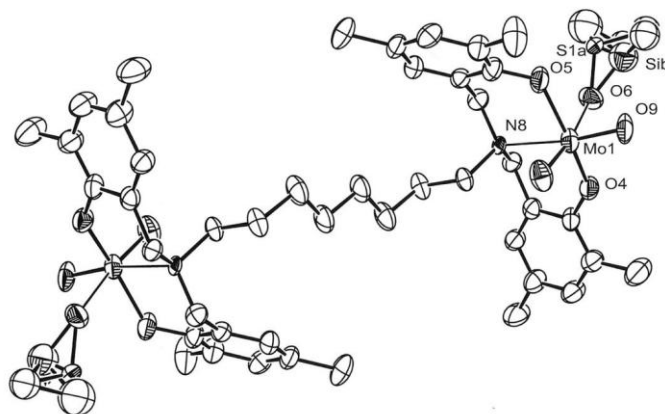
Kuva 75. Kompleksin $[(MoO_2)_2(Ls7)(MeOH)_2] \cdot 3MeOH(s)$ rakenne kiteisenä.

Kompleksissa $Mo(VI)$ ionit sitoutuvat päittäin kumpaankin fenoksohappeen, amiinityypeen ja kahteen terminaaliseen happiatomiin. Koordinaatiopiiriä täydentävät sidokset metanolimolekyylin happeen. Lisäksi rakenteeseen on sitoutunut kolme metanolimolekyylä liuottimesta. Rakenne molybdeenin ympärillä on vääristynyt oktaedri.

Ligandista H_4Ls8 voidaan valmistaa kompleksi $[(MoO_2)_2(Ls8)(DMSO)_2]$ reaktioyhtälön 32 mukaisesti:



Myös tämä kompleksi valmistettiin kokeellisen osan suorittamisen aikana. Alun perin synteesin suoritti Ari Lehtonen FT Turun yliopistossa. Reaktiossa noin 40 mg ligandia H_4Ls8 ja $MoO_2(acac)_2$:a liuotettiin 0,5 ml:aan DMSO:a, jolloin syntyi keltainen liuos. Liuokseen lisättiin 1,5 ml asetonitriliä, jolloin yön aikana todettiin saostuneen keltaisia kiteitä huoneen lämpötilassa. Kiteiden todettiin liukenevan DMSO:hon. Yksi kite analysoitiin röntgendiffraktiomittauksilla (kuva 76).

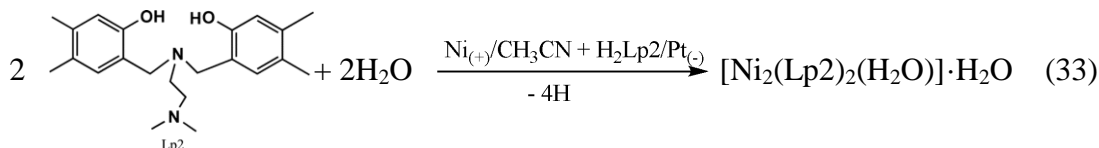


Kuva 76. Kompleksin $[(MoO_2)_2(Ls8)(DMSO)_2](S)$ rakenne.

Kompleksissa Mo(VI)ionit sitoutuvat päittäin kumpaankin fenoksohappeen, amiinityyppeen ja kahteen oksohappeen. Koordinaatiopiiriä täydentää sidos epäjärjestyneen DMSO:n happiatomiin. Rakenne molybdeenin ympärillä on vääntynyt oktaedri.

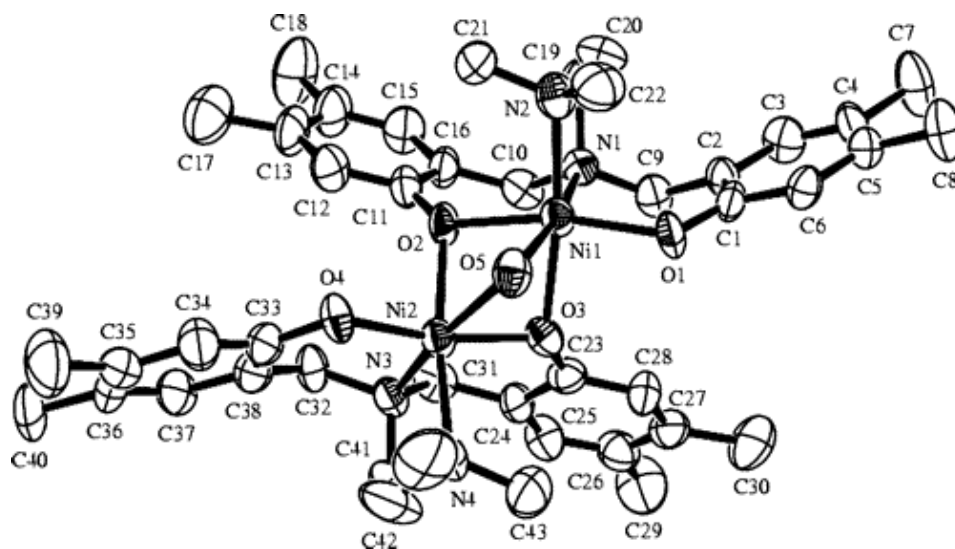
4.5. Diaminobisfenolin (H_4Lp2) nikkelikompleksi

Kompleksia $[Ni_2(Lp2)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ ¹⁵ valmistettiin elektrolyttisesti reaktioyhtälön 33 osoittamalla tavalla:



Kompleksi syntyi liuottamalla ligandia H_2Lp2 asetonitriliin ja lisäämällä siihen elektrolyytiksi tetrametyyliammoniumperklooraattia. Katodiksi kytkettiin platinal levy ja anodiksi nikkeli levy. Liuokseen johdettiin 5 mA:n virta tunnin ajan, jonka jälkeen anodilta saatiin vihreitä kiteitä, $[Ni_2(Lp2)_2(H_2O)] \cdot H_2O$. Kompleksissa $[Ni_2(Lp2)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (kuva 77) kaksi $[Lp2]^{2-}$ -ionia (s. 10) on koordinoitunut kahden nikkeliatomin kanssa seuraavasti: kumpikin nikkeliatomi on koordinoitunut saman

ligandin kahteen alkoksohappeen ja sen lisäksi toisen ligandin yhteen alkoksohappeen. Näiden lisäksi nikkeli on koordinoitunut kumpaankin aminotyypeen. Nikkeliatomien välissä on veden hapesta muodostunut silta, joka myös sitoo metallit toisiinsa. Kompleksissa nikkeli esiintyy koordinaatioluvulla 6. Kompleksin rakenne poikkeaa huomattavasti s. 20 kobolttikompleksin $[\text{Co}_2(\text{Lp}2)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ rakenteesta, vaikka se on dimeeri. Kobolttikompleksissa ei ole vesisiltaa kobolttiatomien välissä ja siinä koboltin koordinaatioluku on viisi.

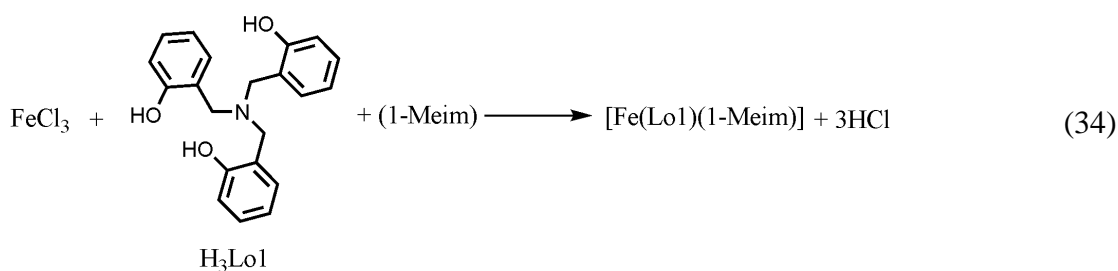


Kuva 77. Kompleksi $[\text{Ni}_2(\text{Lp}2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

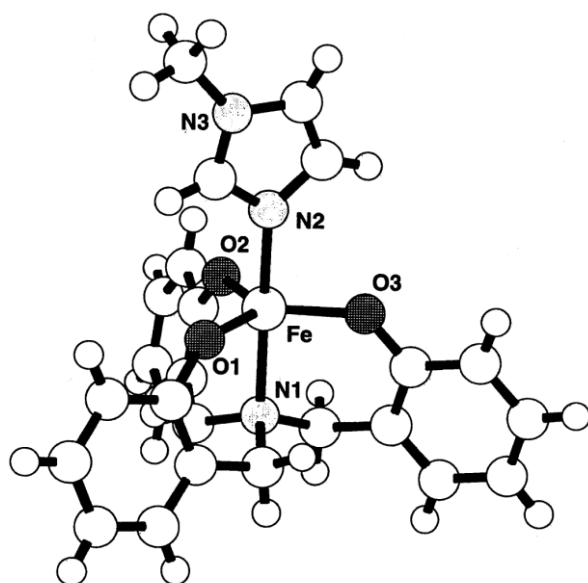
4.6. Aminotrisfenolien rautakompleksit

Aminotrisfenolikompleksit on valmistettu käyttäen lähtöaineina kolmenarvoista rautaa joko rauta(III)kloridina tai rauta(III)perkloraattina. Kaikissa tapauksissa aminotrisfenoli koordinoituu aminotyypen ja fenoksohappien kautta, sillä Fe^{3+} -ioni on kova Lewisin happo. Raudan koordinaatiopiiri täydentyy viideksi tai kuudeksi neutraaleilla tai anionisilla ligandeilla.

Esimerkiksi kompleksin $[\text{Fe}(\text{Lo}1)(1\text{-Meim})]$ ¹³ (1-Meim = 1-metyyli-imidatsoli) synteesissä tapahtuu reaktioyhtälön 34 osoittama kokonaisreaktio:

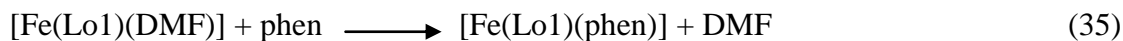


Kompleksia $[\text{Fe}(\text{Lo1})(1\text{-Meim})]$ valmistettiin liuottamalla ligandin $\text{H}_3\text{Lo1}$ (s. 8) trilitiumsuolaa, rauta(III)kloridia ja 1-metyyli-imidatsolia metanoliin, jolloin saatiin tummanpunaisia kiteitä muotoa $[\text{Fe}(\text{Lo1})(1\text{-Meim})]$. Tuote uudelleenkiteytettiin DMF-isopropanoli seoksesta. Kompleksissa rauta on koordinoitunut kaikkiin fenolien alkoksohappiin, amiinin tyypeen sekä 1-metyyli-imidatsoliin tyyppiin (kuva 78). $\text{Fe}(\text{III})$ kompleksin rakenne keskusmetallin ympärillä on kolmiokaksoispyramidi, jossa $[\text{Lo1}]^{3-}$:n amiinin ja 1-metyyli-imidatsolin asemassa 3 olevat tyyppiin sijaitsevat aksiaalisesti.

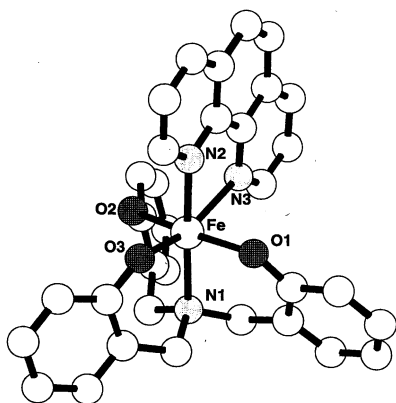


Kuva 78. Kompleksi $[\text{Fe}(\text{Lo1})(1\text{-Meim})]$.

$[\text{Fe}(\text{Lo1})(\text{DMF})]$ on toinen viisikoordinoitunut $\text{Fe}(\text{III})$ aminotrisfenoliyhdiste, josta $[\text{Fe}(\text{Lo1})(\text{phen})]^{13}$ (phen = 1,10-fenantroliini) valmistettiin seuraavasti (reaktioyhtälö 35):

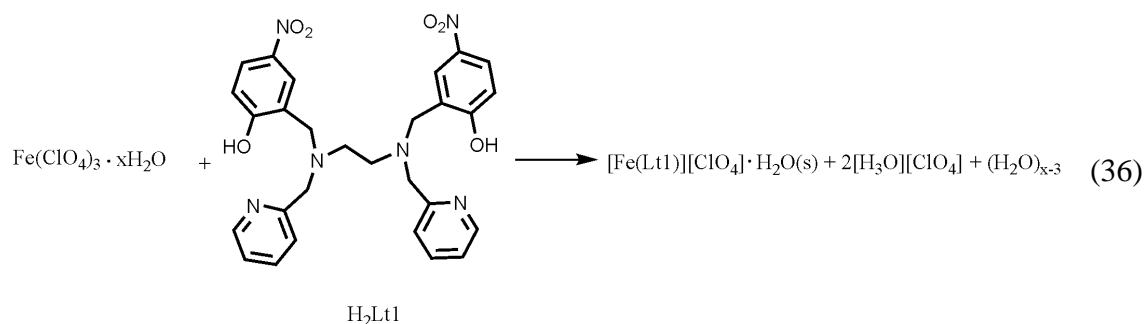


Kompleksi $[\text{Fe}(\text{Lo1})(\text{DMF})]$ ja 1,10-fenantroliini liuotettiin DMF:ään ja liuokseen lisättiin metanolia, jolloin saatiin $[\text{Fe}(\text{Lo1})(\text{phen})]$ tummanpunaisina kiteinä. Rakenteessa rauta koordinoituu ligandin fenoksohappiin ja aminotyypeen sekä kumpaankin fenantroliinin tyypeen. Kompleksin rakenne keskusmetallin ympärillä on vääristynyt oktaedri (kuva 79).

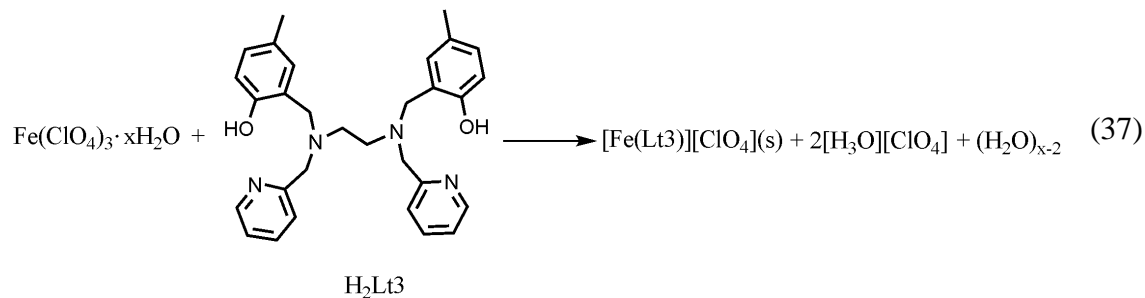


Kuva 79. Kompleksin [Fe(Lo1)(phen)] rakenne.

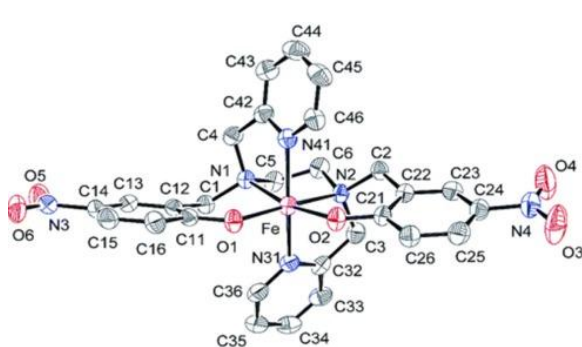
Diaminobispyridylibisaminofenolin (H_2Lt1) kompleksi $[Fe(Lt1)] \cdot H_2O$ ²¹ valmistus tehtiin reaktioyhtälön 36 mukaisesti:



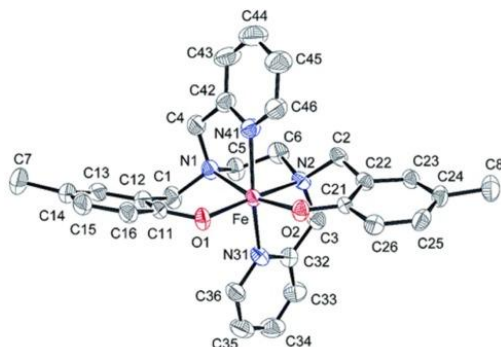
Samoin H_2Lt3 muodostaa kompleksin $[Fe(Lt3)][ClO_4]$ ²¹ (reaktioyhtälö 37):



Reaktiot tehtiin metanolissa ja mikrokiteiset tuotteet suodatettiin sekä pestiin metanolilla. Kompleksit uudelleenkiteytettiin asetonitriilin ja isopropanolin seoksesta.



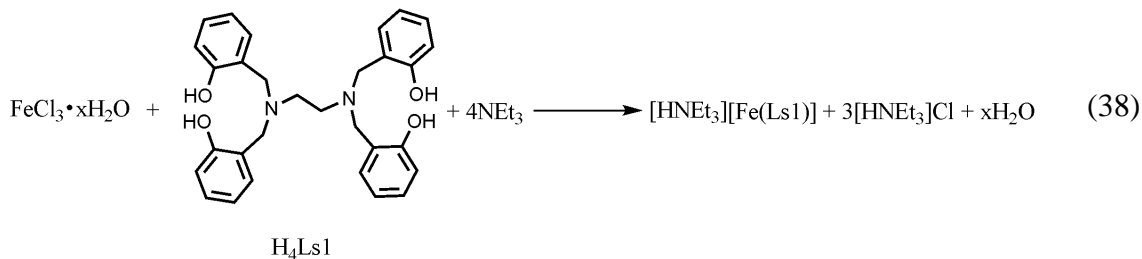
Kuva 80. $[Fe(Lt1)]^+$ -ioni.



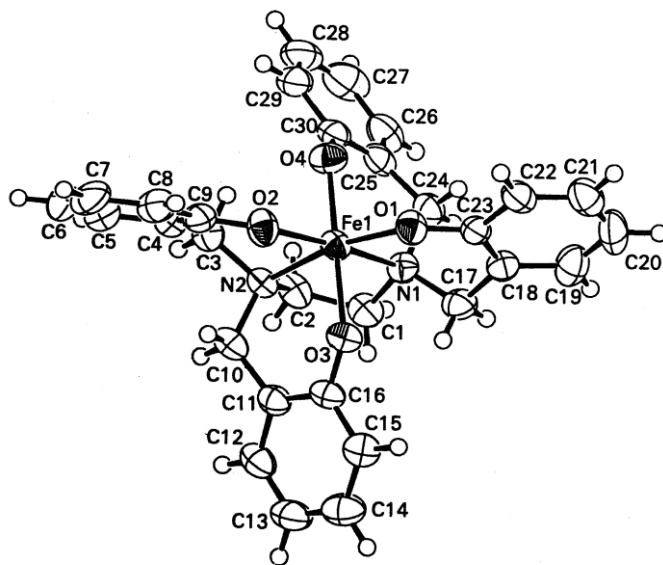
Kuva 81. $[Fe(Lt3)]^+$ -ioni.

Komplekseissa $[\text{Fe}(\text{Lt}1)][\text{ClO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kuva 80) ja $[\text{Fe}(\text{Lt}3)][\text{ClO}_4]$ (kuva 81) Fe(III)ioni on sitoutunut fenoksohappiatomeihin ja pyridiinien ja amiinien tyypiatomeihin. Kompleksien Fe(III)ionin koordinaatioluku on kuusi ja rakenne on vääntynyt oktaedri, jossa pyridiinityypet sijaitsevat aksiaalisesti.

Diaminotetrafenolin ($\text{H}_4\text{Ls}1$) kanssa emäksisissä olosuhteissa muodostuu kompleksi $[\text{HNEt}_3][\text{Fe}(\text{Ls}1)]^{3-}$, joka voidaan valmistaa esimerkiksi reaktioyhtälön 38 mukaisesti:



Reaktio on tehty metanolissa, josta $[\text{HNEt}_3][\text{Fe}(\text{Ls}1)]$ on kiteytetty (kuva 82).

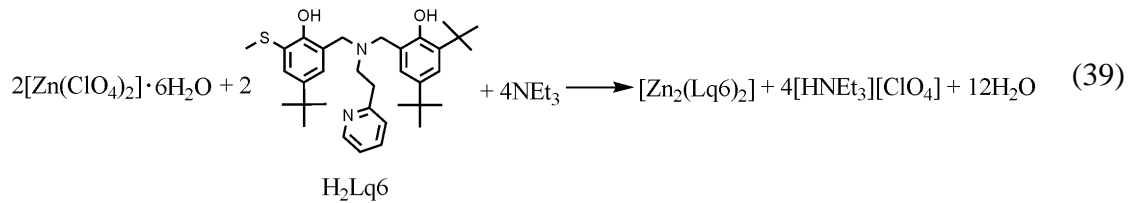


Kuva 82. $[\text{Fe}(\text{Ls}1)]^-$ -ionin rakenne.

Kompleksin anionissa Fe(III)ioni sitoutuu kaikkiin fenoksohappiin ja kumpaankin aminotyypeen. Kompleksissa raudan koordinaatioluku on kuusi. $[\text{HNEt}_3]^+$ toimii kompleksin varaustasapainon täydentäjänä.

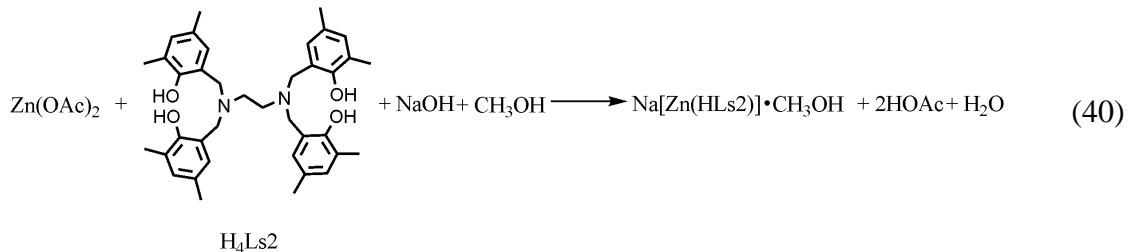
4.7. Sinkkikompleksit

Aminopyridyylibisfenoli ($\text{H}_2\text{Lq}6$) reagoi $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n$ kanssa emäksisissä olosuhteissa seuraavasti (reaktioyhtälö 39):

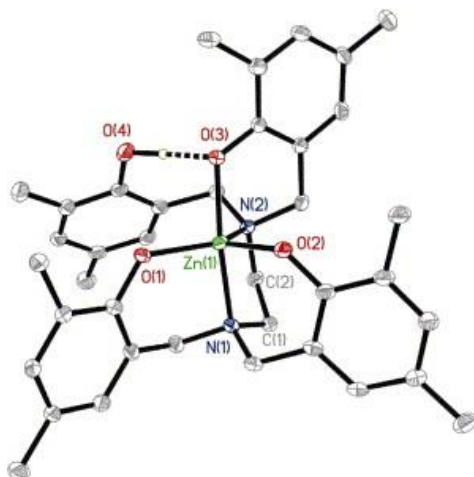


Syntyneen sinkkikompleksin $[\text{Zn}_2(\text{Lq6})_2]$ ²⁰ rakenne on sivulla 28 olevan vastaavan kuparikompleksin $[\text{Cu}_2(\text{Lq6})_2] \cdot \text{tolueeni} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kaltainen. Zn(II)kompleksi on valmistettu Cu(II)kompleksin menetelmällä käyttäen kupari(II)perkloraatin tilalla sinkki(II)-perkloraattia.

Diaminotetrafenoli ($\text{H}_4\text{Ls2}$) muodostaa Zn(II)ionin kanssa kompleksin $\text{Na}[\text{Zn}(\text{HLs2})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. ⁴ Reaktiotapahtumaa kuvaa yhtälö 40:



$\text{Na}[\text{Zn}(\text{HLs2})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$:n valmistus oli seuraava: Ligandi $\text{H}_4\text{Ls2}$ (s. 14), $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ja NaOH liuotettiin metanoliin (suhteessa 1:1:4) ja seos oli RT:ssä neljä vuorokautta, jonka jälkeen metanoli haihdutettiin pois. Jäännös liuotettiin metanoliin ja tolueenin annettiin diffuntoitua metanoliliuokseen suljetussa astiassa, jolloin $\text{Na}[\text{Zn}(\text{HLs2})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ saostui. Anionissa $[\text{Zn}(\text{HLs2})]^-$ (kuva 83) Zn(II)ionilla on viisikoordinaatio, koska yksi fenolinen OH-ryhmä ei sitoudu Zn(II)ioniin. Rakenne sinkki(II):n ympärillä on kolmiokaksoispyramidi.

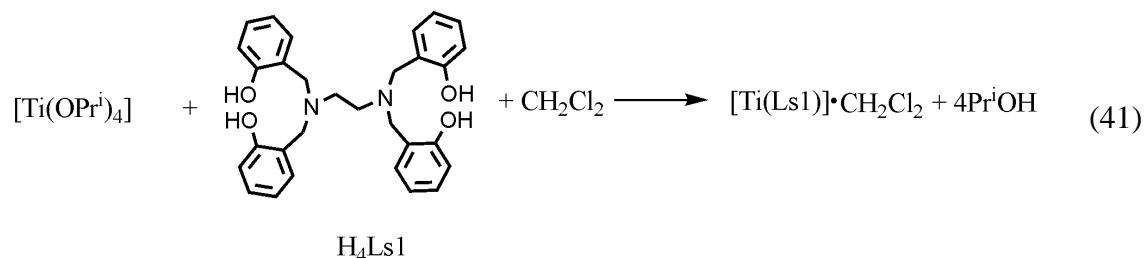


Kuva 83. $[\text{Zn}(\text{HLs2})]^-$ -anionin rakenne.

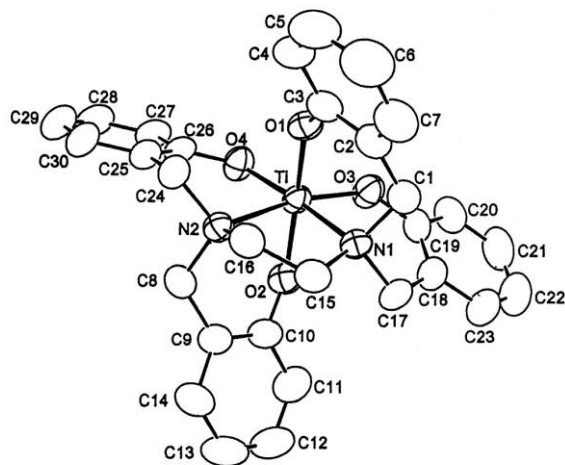
4.8. Titaanikompleksit

Kompleksit valmistettiin käyttäen lähtöaineena titaani(IV)isopropoksidia $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$. Kaikissa tapauksissa titaani koordinoituu saatavilla oleviin tertiäärisiin aminotyyppiin. Titaani(IV):n koordinaatioluku on kuusi, jos ligandina ovat diaminotetrafenolit, diaminobisfenolit ja aminobisfenolit. Jos lähtöaineina on anionisia isopropanolaatoligandeja, ne täydentävät titaanin koordinaatiopiirin viiden- tai kuudenarvoiseksi. Aminotrisfenolien kanssa Titaani(IV) muodostaa viisikoordinoituneita rakenteita. Asiaa kuvataan seuraavilla esimerkeillä.

Diaminotetrafenoli ($\text{H}_4\text{Ls1}$) muodostaa kompleksin $[\text{Ti}(\text{Ls1})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ³² seuraavan reaktioyhtälön (41) mukaisesti:

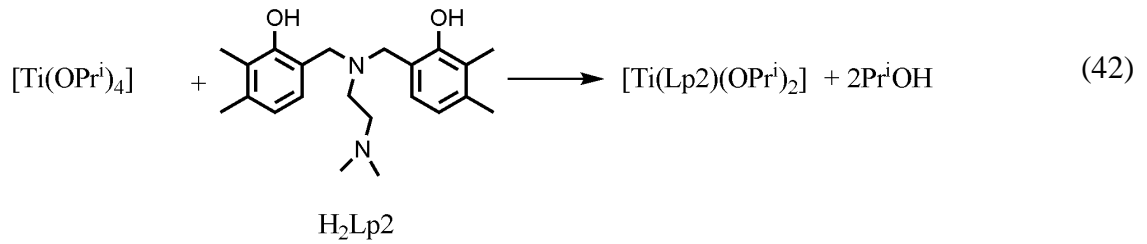


Kompleksia $[\text{Ti}(\text{Ls1})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ valmistettiin refluksomalla titaani(IV)tetraisopropoksidia ja ligandia $\text{H}_4\text{Ls1}$ (s. 14) suhteessa (1:1) metanolissa kolme tuntia, jonka jälkeen tuote uudelleenkiteytettiin dikloorimetaanista keltaisina kiteinä. Kompleksissa Ti(IV) esiintyy koordinaatioluvulla kuusi (kuva 84). Kompleksissa titaani on sitoutunut ligandin kaikkiin neljään fenoksohappeen ja kahteen amiinin tyyppiin, eli ligandi $\text{H}_4\text{Ls1}$ koordinoituu kuusihampaisena.

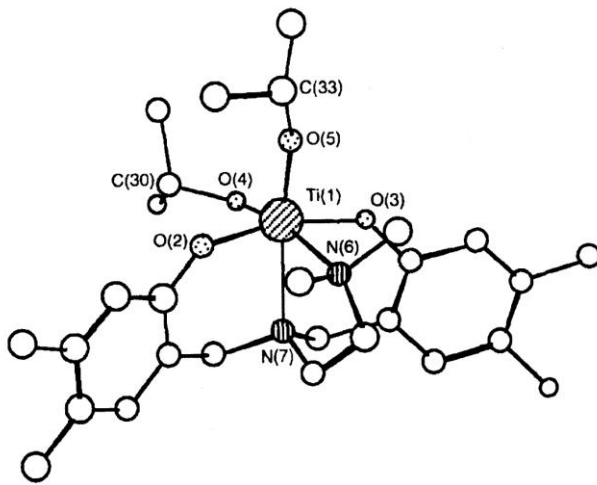


Kuva 84. Kompleksin $[\text{Ti}(\text{Ls1})]$ rakenne.

Diaminobisfenoli (H_2Lp2) reagoi saman lähtöaineen $[Ti(OPr^i)_4]$ kanssa reaktioyhtälön 42 mukaisesti:

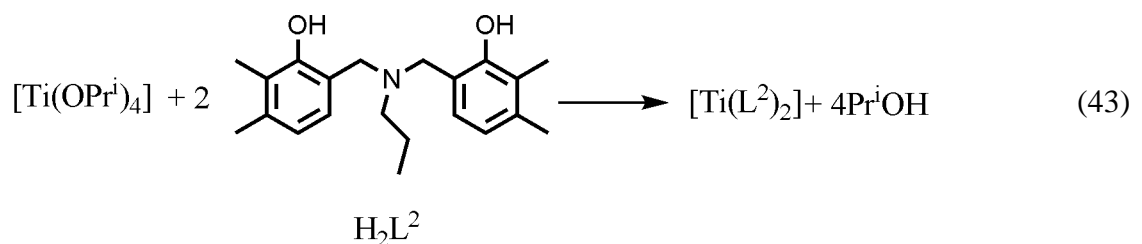


Kompleksia $[Ti(Lp2)(OPr^i)_2]$ ³³ valmistettiin seuraavasti: ligandia H_2Lp2 liuotettiin eetteriin ja yhdistettiin pisaroittain titaanitetraisopropoksidin eetteriliuokseen typpi-atmosfäärissä. Seosta sekoitettiin kaksi tuntia, jonka jälkeen eetteri poistettiin alipaineessa ja saatiin $[Ti(Lp2)(OPr^i)_2]$. Kompleksissa Ti(IV)ioni on sitoutunut kumpaankin ligandin fenoksohappeen ja kummankin amiinin tyyppeen sekä kahteen isopropoksohappeen (kuva 85). Rakenne Ti(IV):n ympärillä on vääristynyt oktaedri, sillä isopropoksooryhmät ovat cis-asemissa.

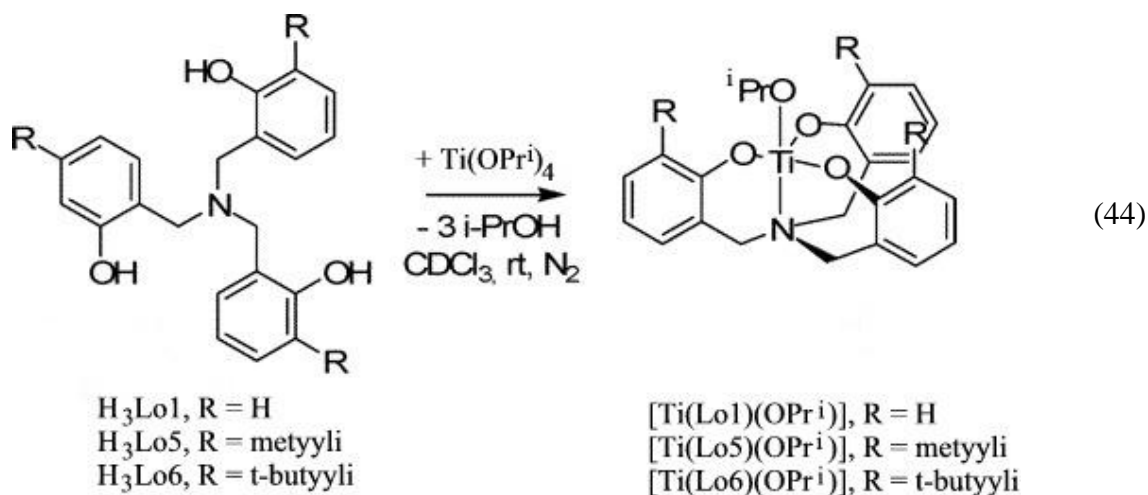


Kuva 85. Kompleksin $[Ti(Lp2)(OPr^i)_2]$ rakenne.

Propyyliaminobisfenoli H_2L^2 muodostaa metalli:ligandi (1:2) kompleksin $[Ti(L)_2]$ ³³ titaani(IV)ionin kanssa. Synteesiä kuvaa reaktioyhtälö 43:



Aminotrisfenolit (H_3Lo1 , H_3Lo5 ja H_3Lo6) reagoivat $Ti(OPr^i)_4$:n kanssa reaktioyhtälön 44 mukaisesti, jolloin saadaan vastaavat titaani(IV)kompleksit $[Ti(Lo1)(OPr^i)]$, $[Ti(Lo5)(OPr^i)]$ ja $[Ti(Lo6)(OPr^i)]$.³⁴



Komplekseissa Ti(IV)ioni on koordinoitunut kaikkiin fenoksohappiatomeihin ja amiinin tyypeen sekä isopropoksidin happeen. Rakenne keskusmetallin ympärillä on kolmiokaksispyramidi.

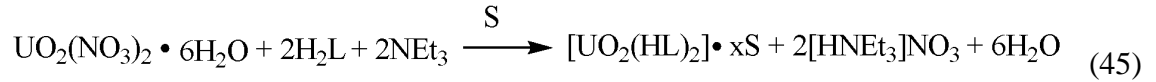
4.9. Aminofenolien uraanikomplekseja

4.9.1. Yleistä asiaa uranyyli-ionin koordinoitumisesta aminobisfenoleihin

Uraanin koordinaatiokemiaa hallitsee uranyyli-ioni, UO_2^{2+} , jossa uraanilla on hapetusluku VI ja koordinaatioluku 6–8. Aminobisfenolien kanssa uranyyli-ioni reagoi mielellään moolisuhteessa 1:2 (U:L). Uranyyli-ioni koordinoituu helposti tarkasteltavien ligandien fenoksohappiatomeihin eikä koordinoituminen fenoleja yhdistävään aminotyypeen ole tavallista, koska UO_2^{2+} on kova Lewisin happo ja aminotyyppi protonoituu helposti. Jos uranyyli-ioni ja ligandi muodostavat kompleksin suhteessa 1:1 (U:L), syntyvät kompleksit $[UO_2(HLp5)(NO_3)] \cdot 2CH_3CN$ ja $[UO_2(HLp3)(NO_3)] \cdot CH_3CN$. Näissä komplekseissa uranyyli-ioni koordinoituu myös aminotyypeen. Uraanikompleksien valmistuksessa asetonitriili on osoittautunut hyväksi liuottimeksi. Riippuen käytettyjen lähtöaineiden suhteista, synteesit on suoritettu joko käyttäen lisättyä, ligandia hieman vahvempaa, emästä tai ylimäärää ligandia. Tavallisimmin käytetty emäs on ollut trietyyliamiini.

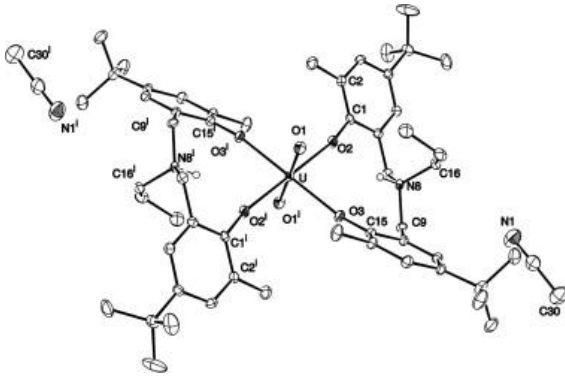
4.9.2. Alkyyliaminobisfenolien uranyylikomplekseja

Uranyylikompleksien, muotoa $[\text{UO}_2(\text{HL})] \cdot x\text{S}^{36}$, muodostumista kuvaa reaktioyhtälö 45:

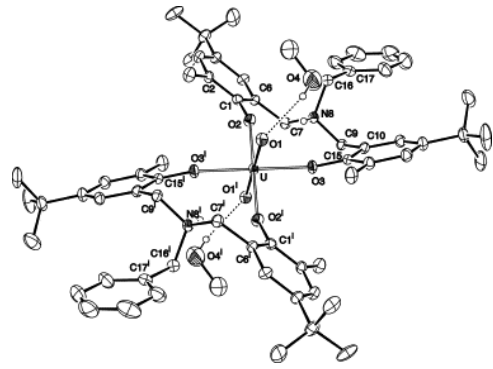
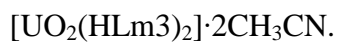


missä H_2L on tutkittava ligandi, S liuotin (MeOH tai CH_3CN) ja $x = 0-2$.

Komplekseja $[\text{UO}_2(\text{HLm3})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{UO}_2(\text{HLm6})_2]$ ja $[\text{UO}_2(\text{HLm7})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ valmistettiin liuottamalla uranyyli(II)nitraattiheksahydraattia ja ligandia (s. 6) moolisuhteessa 1:2 asetonitriiliin sekä lisäämällä emäkseksi trietyyliamiinia. Seosta säilytettiin RT:ssä viikko, jonka jälkeen kompleksit suodatettiin oransseina kiteinä. Kiteitä pestiin etanolilla. Kompleksissa uranyyli-ioni sitoutuu kahden ligandin kaikkiin fenoksohappiin ja kahteen oksohappeen, jolloin uraanilla on koordinaatioluku kuusi. Rakennekeskusmetallin ympärillä on vääntynyt oktaedri, jossa fenoksohapet muodostavat tason ja oksohapet sijaitsevat tasoa vastaan kohtisuorassa (ks. kuvat 86–88).

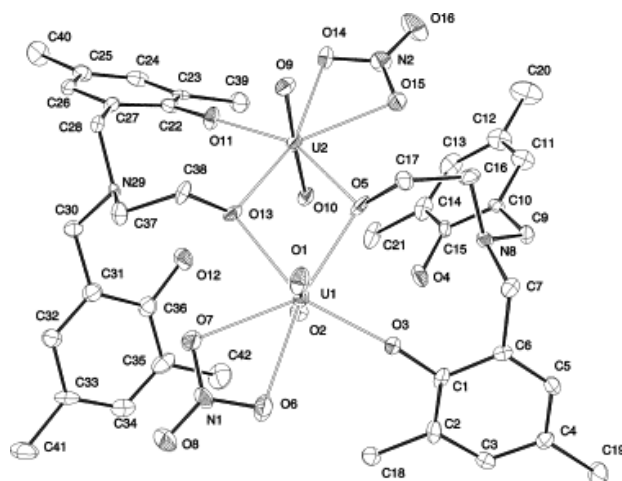


Kuva 87.



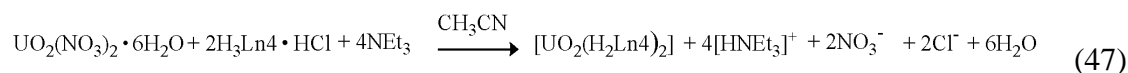
Kuva 86.



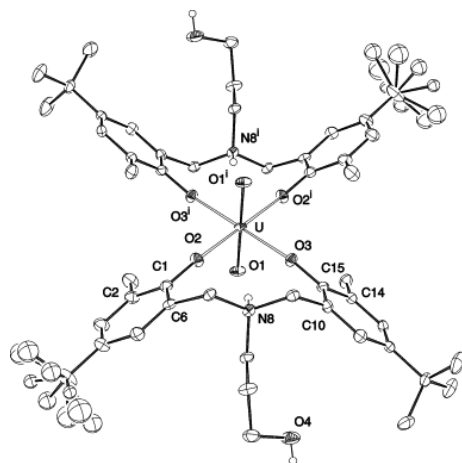


Kuva 89. Kompleksin $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{Ln}1)_2(\text{NO}_3)_2]$ rakenne.

Reaktioyhtälö 47 kuvaa 1:2 (U:L) kompleksin $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Ln}4)_2]$ ⁹ muodostumista.



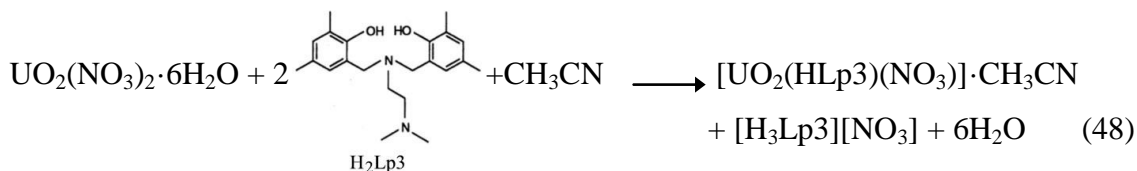
Kompleksia $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Ln}4)_2]$ (kuva 90) valmistettiin liuottamalla uranyyli(II)nitraattiheksahydraattia ja ligandia $\text{H}_3\text{Ln}4$ (s. 7) asetonitriiliin likimain moolisuhteessa 1:2. Emäkseksi lisättiin trietyyliamiinia. Seosta säilytettiin RT:ssä kaksi vuorokautta, jonka aikana $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Ln}4)_2]$ kiteytyi punaisina kiteinä. Uranyyli-ionin sitoutuminen ja rakenne kompleksissa $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Ln}4)_2]$ on sama kuin komplekseissa $[\text{UO}_2(\text{HLm}3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{UO}_2(\text{HLm}6)_2]$ ja $[\text{UO}_2(\text{HLm}7)_2] \cdot 2\text{MeOH}$.



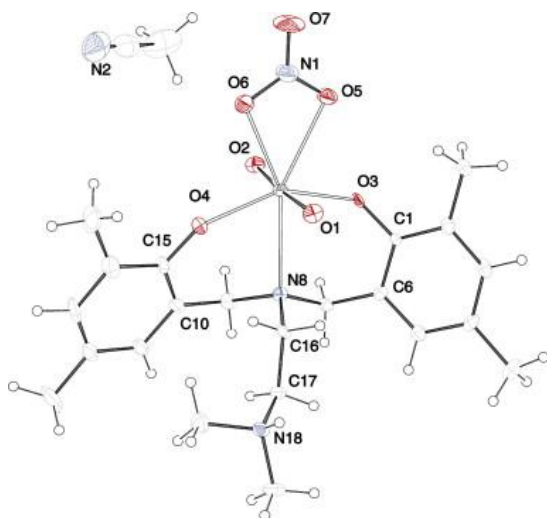
Kuva 90. Kompleksin $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Ln}4)_2]$ rakenne.

4.9.4. Diaminobisfenolien uranyylikomplekseja

Diaminobisfenolit muodostavat uranyyli-ionin kanssa komplekseja moolisuhteissa 1:1 ja 1:2 (U:L). 1:1 kompleksi $[\text{UO}_2(\text{HLp}3)(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ¹⁶ on valmistettu reaktioyhtälön 48 mukaisesti:

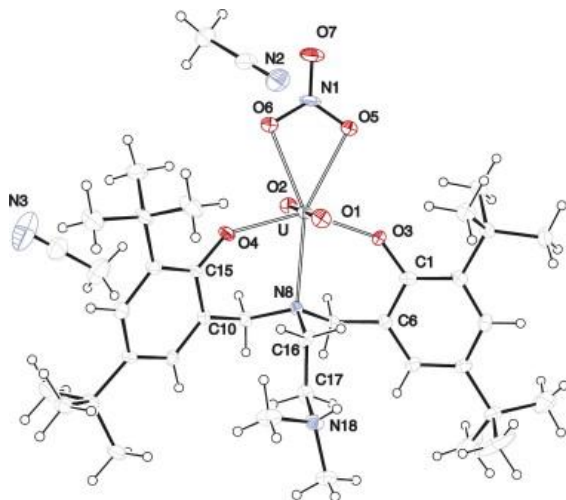


Kompleksin $[\text{UO}_2(\text{HLp3})(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ valmistus tehtiin liuottamalla ligandia $\text{H}_2\text{Lp3}$ (s. 11) ja uranyylinitraattia asetonitriiliin ja lisäämällä seokseen 4 Å:n molekyyliseulaa. Seosta pidettiin pakastimessa kolme viikkoa, jonka jälkeen saatiin $[\text{UO}_2(\text{HLp3})(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ punaisina kiteinä. Kompleksissa uraani(VI)ioni on sitoutunut kumpaankin fenoksohappeen ja bentsyyliamiinotyypeen. Koordinaatiopiiriä täydentävät sidokset kahteen nitraattianionin happeen. Dimetyloitu N-atomi on protonoitu. Kompleksissa uraani esiintyy koordinaatioluvulla seitsemän (kuva 91).



Kuva 91. Kompleksin $[\text{UO}_2(\text{HLp3})(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ rakenne.

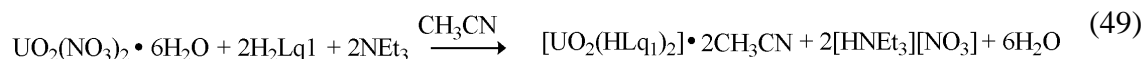
$[\text{UO}_2(\text{HLp5})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ syntyy vastaavasti ja sen rakenne on edellisen kaltainen (kuva 92).



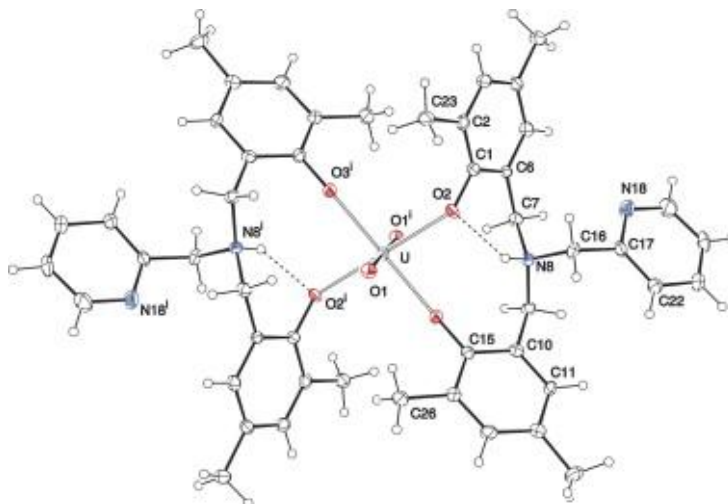
Kuva 92. Kompleksin $[\text{UO}_2(\text{HLp5})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ rakenne.

4.9.5. Aminopyridyylibisfenolin uranyylikompleksi

Kompleksi $[\text{UO}_2(\text{HLq1})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ¹⁶ syntyy reaktioyhtälön 49 mukaisesti:



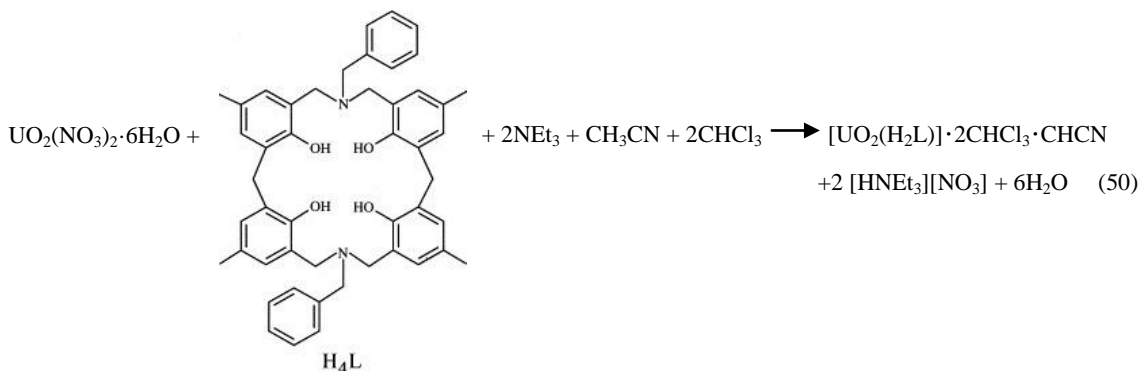
$[\text{UO}_2(\text{HLq1})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ valmistettiin uranyyli(II)nitraatin heksahydraatista ja ligandista $\text{H}_2\text{Lq1}$ (s. 11), jotka liuotettiin asetonitriiliin suhteessa 1:2. Emäkseksi lisättiin trietyyliamiinia. Seosta säilytettiin pakastimessa kahdesta kolmeen viikkoa, jonka jälkeen $[\text{UO}_2(\text{HLq1})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ kerättiin oransseina kiteinä. Uranyyli-ionin sitoutuminen ja rakenne on sama kuin komplekseissa $[\text{UO}_2(\text{HLM})_2]$ (kuva 93). Pyridiininen tyyppi ei koordinoitu uraaniin.



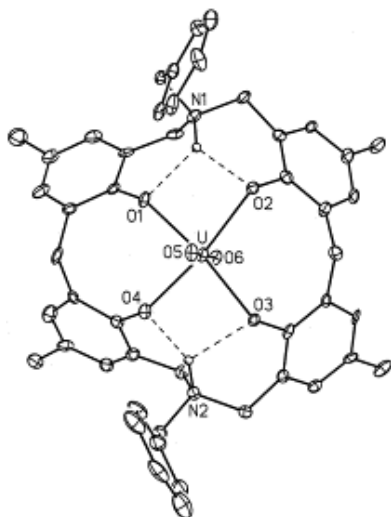
Kuva 93. Kompleksin $[\text{UO}_2(\text{HLq1})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ rakenne.

4.9.6. Atsakaliksareenin uranyylikompleksi

Monilla edellä olleilla aminobisfenolien uranyylikomplekseilla on samankaltaisia rakennepiirteitä kompleksin $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L})] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CHCN}$ ³⁸ kanssa, jota voidaan valmistaa reaktioyhtälön 50 mukaisesti:



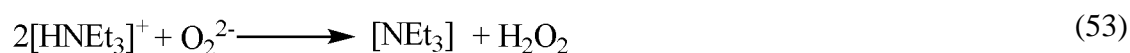
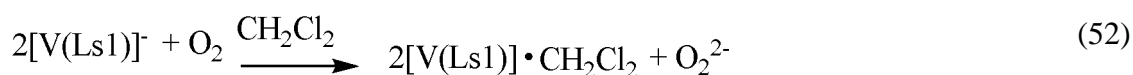
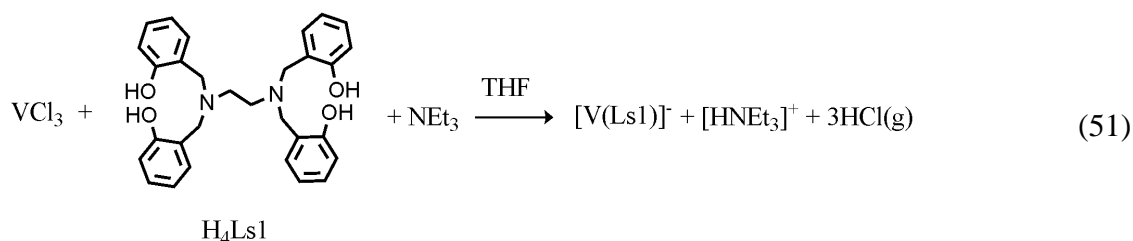
$[\text{UO}_2(\text{HL})] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CHCN}$ valmistettiin liuottamalla ligandia ja trietyyliamiinia kloroformiin ja lisäämällä uranylinitraatin asetonitriiliin tehtyä liuosta. Muutaman päivän kuluttua liuotin haihdutettiin hitaasti, jolloin saatiin $[\text{UO}_2(\text{HL})] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CHCN}$:a hienojakoisena jauheena. Kompleksissa uraaniatomi on sitoutunut kumpaankin oksohappeen ja neljään fenoksohappeen. Kompleksissa uraani esiintyy koordinaatio-luvulla kuusi. Rakenne (kuva 94) muistuttaa uranyyli-ionin alkyyliminobisfenoli-komplekseja.



Kuva 94. Kompleksin $[\text{UO}_2(\text{HL})] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CHCN}$ rakenne.

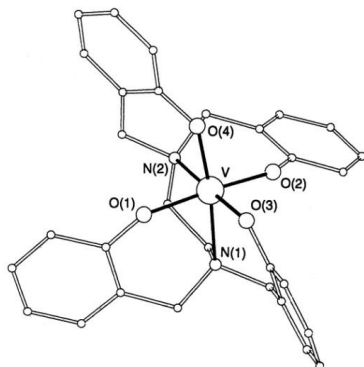
4.10. Diaminotetrafenolin vanadiini(IV)kompleksi

Kompleksin $[\text{V}(\text{Ls1})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ⁵ voidaan olettaa muodostuvan vaiheittain seuraavasti (reaktioyhtälöt 51–53):



Kompleksia $[\text{V}(\text{Ls1})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ valmistettiin liuottamalla vanadiini(III)kloridia kuivaan THF:iin. Liuosta refluksoitettiin argonatmosfäärissä, jonka jälkeen kuumaan liuokseen lisättiin sama määrä N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroksibetsyyli)etyleenidiamiinia ($\text{H}_4\text{Ls1}$) (s. 14) ja trietyyliamiinia (yhtälö 51). Muodostui vihreä tuote, joka erotettiin ja

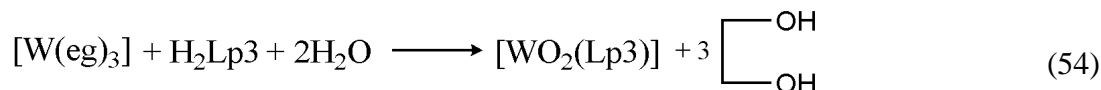
liuotettiin kuumaan dikloorimetaaniin, jota kuplitettiin hapella. Jäähdyessään 5 °C:een seos muuttui purppuranpunaiseksi ja muodosti purppuran värisiä kiteitä muotoa $[V(Ls1)] \cdot CH_2Cl_2$ (yhtälöt 52 ja 53). Rakenteessa (kuva 95) V(IV)ioni on koordinoitunut kaikkiin neljään fenoksohappeen ja kumpaankin aminotyypeen. Rakenne V(IV)ionin ympärillä on vääntynyt oktaedri.



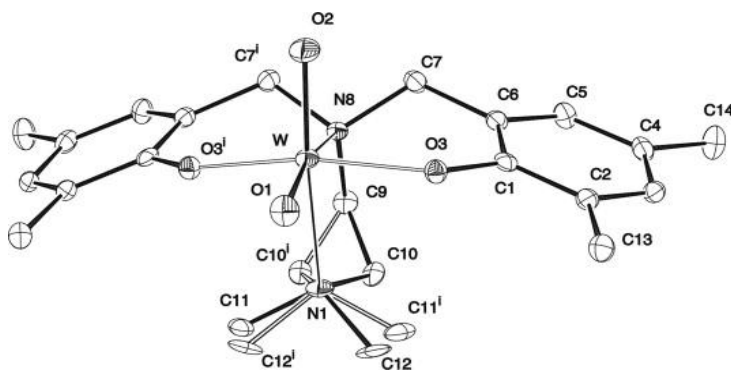
Kuva 95. Kompleksin $[V(Ls1)]$ rakenne.

4.11. Volframikomplekseja

Diaminobisfenoli (H_2Lp3) muodostaa kompleksin $[WO_2(Lp3)]$ ³⁰ seuraavasti (reaktioyhtälö 54):

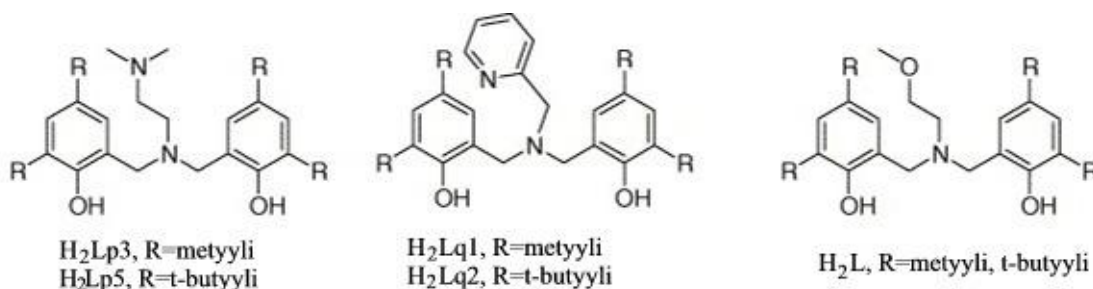


Kompleksia $[WO_2(Lp3)]$ valmistettiin liuottamalla tris(1,2-etaanidiolaatto)volframi(VI):tta ja ligandia H_2Lp3 (s. 11) kloroformin ja metanolin (1:1) seokseen. Liuosta kuumennettiin 70 °C:ssa noin tunti. Vaaleankeltainen seos jäähdytettiin huoneen lämpötilaan, jossa sitä säilytettiin 12 tuntia. $[WO_2(Lp3)]$ erotettiin suodattamalla ja sitä pestiin metanolilla. W(VI)ioni on koordinoitunut kumpaankin aminotyypeen, fenoksohappeen ja kahteen oksohappeen (kuva 96). Rakenteessa volframi esiintyy koordinaatioluvulla kuusi ja rakenne keskusmetallin ympärillä on vääntynyt oktaedri.



Kuva 96. Kompleksin $[WO_2(Lp3)]$ rakenne.

Samantyyppisiä yhdisteitä on valmistettu samalla menetelmällä myös kuvan 97 ligandeilla ja kompleksien yleinen muoto on $[\text{WO}_2(\text{x})]$, missä x on L, Lp3, Lp5, Lq1 tai Lq2.



Kuva 97. Ligandeja volframikomplekseihin.³⁰

Komplekseissa volframi esiintyy koordinaatioluvulla kuusi ja kompleksin rakenne on vääntynyt oktaedri.

4.12. Aminobisfenolien zirkoniumkomplekseja

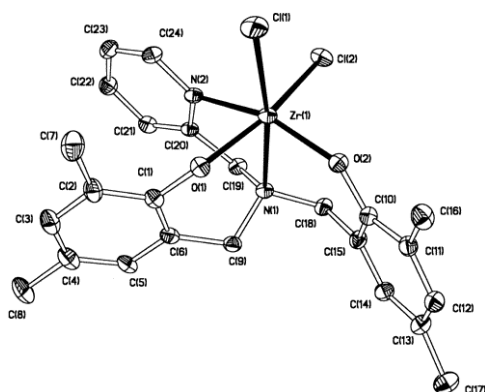
Tarkastelluissa komplekseissa, joissa zirkonium ja ligandi reagoivat suhteessa 1:1, on muodostuvan kompleksin geometria Zr(IV):n ympärillä vääristynyt oktaedri, lukuun ottamatta kompleksia $[\text{Zr}(\text{Lp5})(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$.^{39,40} Kompleksin $[\text{Zr}(\text{Lq1})_2]$ rakenne keskusmetallin ympärillä on neliöpohjainen antiprisma. Siinä kaksi ligandia on koordinoitunut samaan keskusmetalliin, jolloin zirkonium esiintyy koordinaatioluvulla kahdeksan. Näissä komplekseissa zirkonium koordinoituu fenoksohappiin, ligandin amino- ja pyridiinityypeen ja täydentää koordinaatiopiirinsä anioneilla.

Aminopyridyylibisfenolit $\text{H}_2\text{Lq1}$ ja $\text{H}_2\text{Lq2}$ muodostavat Zr(IV)ionin kanssa (1:1) kompleksit $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq1})]$ ja $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq2})]$.³⁹ Niiden valmistamista kuvaa reaktioyhtälö 55 (ligandina on $\text{H}_2\text{Lq1}$):

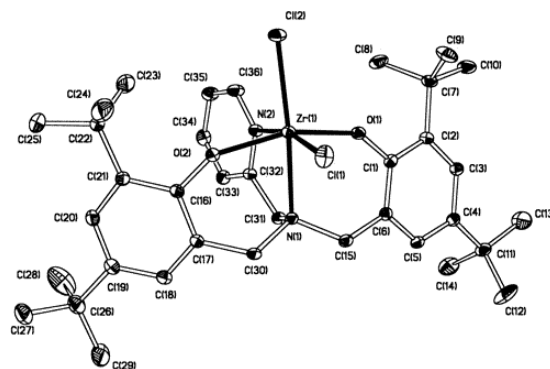


Kompleksit $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq1})]$ ja $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq2})]$ valmistettiin liuottamalla ligandi (s. 11) bentseeniin ja siihen lisättiin pisaroittain 0 °C:ssa $[\text{ZrCl}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$:n bentseeniliuos. Seos sai lämmitä huoneen lämpötilaan ja sitä sekoitettiin yli yön. Saatu valkea jauhe erotettiin suodattamalla, sitä pestiin pentaanilla, kuivattiin ja sitä uutettiin dikloorimetaanilla. Uute suodatettiin ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin valkea sakka, joka oli $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq1})]$ tai $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq2})]$ riippuen lähtöaineena olleesta ligandista. Kompleksia $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq2})]$ on valmistettu myös liuottamalla ligandia vedettömään

THF:iin ja lisäämällä pisaroitain $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$:n vedetöntä THF-liuosta $-78\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Seoksen annettiin lämmetä huoneen lämpötilaan, jonka jälkeen sitä sekoitettiin vielä neljä tuntia. Suodatuksen ja liuottimen haihdutuksen jälkeen saatu jauhe puhdistettiin seuraavasti: se uutettiin dikloorimetaaniin, uutos suodatettiin ja sen päälle asetettiin heksaanikerros. Kahden tunnin jälkeen saatiin värittömiä levyjä. Kompleksien rakenteet on esitetty kuvissa 98 ja 99.



Kuva 98. $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq1})]$.



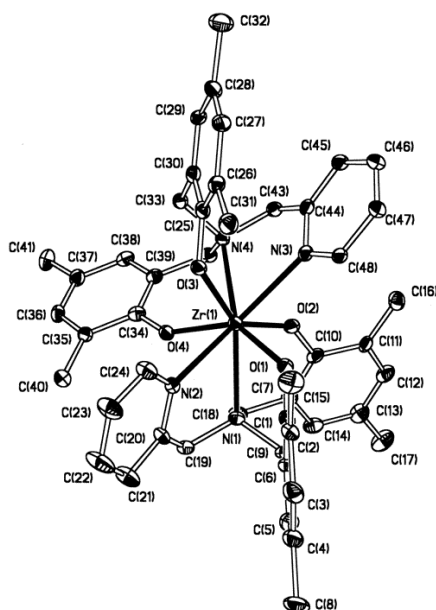
Kuva 99. $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq2})]$.

Komplekseissa zirkonium(IV)ioni on koordinaatioluvulla kuusi. Komplekseissa fenoksohapet, pyridiinin tyyppi sekä toinen kloridi-ioni ovat likimain tasossa ja amiinin tyyppi sekä toinen klooriatomi sijaitsevat tämän tason ylä- ja alapuolella. Kloridi-ionit ovat cis-asemassa.

Ligandista $\text{H}_2\text{Lq1}$ saadaan myös 1:2 (Zr:L) kompleksi $[\text{Zr}(\text{Lq1})_2]$ ³⁹, joka valmistettiin reaktioyhtälön 56 mukaisesti:

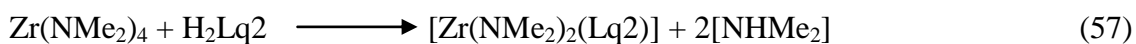


Kompleksi $[\text{Zr}(\text{Lq1})_2]$ syntyi liuottamalla ZrCl_4 :a ja ligandi $\text{H}_2\text{Lq1}$ (s. 11) bentseeniin ja sekoittamalla seosta yli yön RT:ssä. Tämän jälkeen liuos haihdutettiin alipaineessa ja jäännöstä uutettiin dikloorimetaanilla, jonka jälkeen saatu $[\text{Zr}(\text{Lq1})_2]$ uudelleenkitettiin toluenista $-80\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Kompleksin $[\text{Zr}(\text{Lq1})_2]$ rakenteesta (kuva 100) ilmenee, että kaikki donoriatomit koordinoituvat Zr(IV)ioniin, jonka koordinaatioluku on siten kahdeksan.

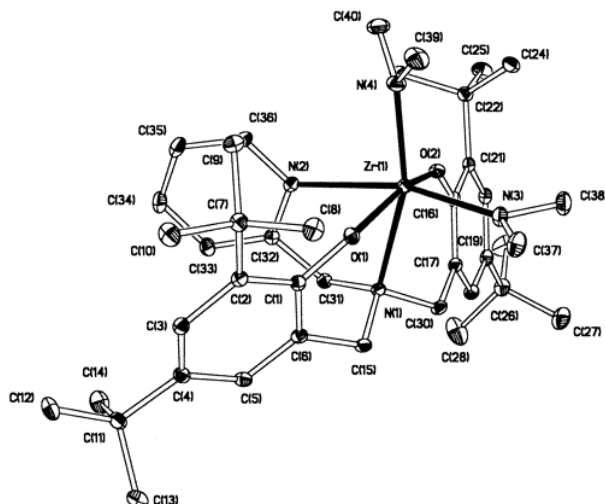


Kuva 100. Kompleksin $[Zr(Lq1)_2]$ rakenne.

Ligandista H_2Lq2 on valmistettu kompleksi $[Zr(NMe_2)_2(Lq2)]$ ³⁹ seuraavasti (reaktioyhtälö 57):



Kompleksi $[Zr(NMe_2)_2(Lq2)]$ tehtiin liuottamalla ligandi H_2Lq2 (s. 11) bentseeniin ja tämä liuos lisättiin pisaroitain $Zr(NMe_2)_4$:n bentseeniliuokseen pitäen reaktioastia jäämurskassa. Seuraavaksi liuos sai lämmitä huoneen lämpötilaan ja sitä sekoitettiin vielä kaksi tuntia. Haihtuvat aineet poistettiin alipaineessa ja jäännös pestiin pentaanilla. $[Zr(NMe_2)_2(Lq2)]$ saatiin valkeana jauheena. Kompleksissa Zr(IV)ioni sitoutuu ligandiin nelihampaisena ja täydentää koordinaatiopiirinsä kahdella dimetyyliamidi-tyyppellä (kuva 101).



Kuva 101. Kompleksin $[Zr(NMe_2)_2(Lq2)]$ rakenne.

Kompleksista $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq1})]$ ³⁹ voidaan valmistaa dimetyyli johdannainen esimerkiksi reaktioyhtälön 58 osoittamalla tavalla:

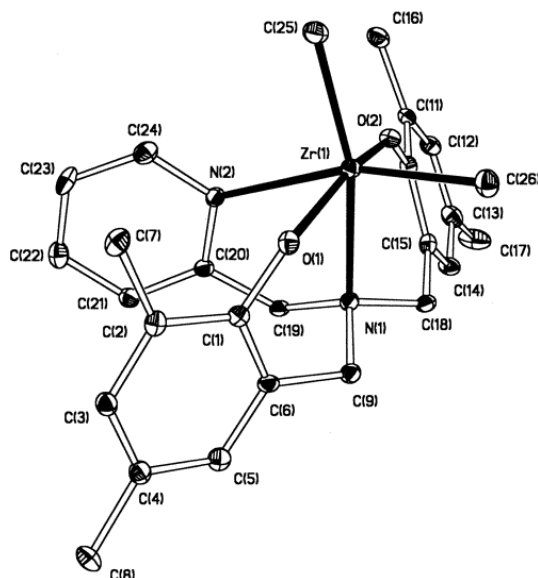


Yhdiste $[\text{ZrMe}_2(\text{Lq1})]$ on valmistettu liuottamalla kompleksi $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq1})]$ bentseeniin ja lisäämällä pisaroittain MeLi:n eetteriliuosta 0 °C:ssa. Seuraavaksi seos sai lämmitä huoneen lämpötilaan ja sitä sekoitettiin vielä kaksi tuntia. Liuotin haihdutettiin alipaineessa ja jäännös uutettiin eetteriin. Sakka suodatettiin ja hylättiin. Suodos haihdutettiin kuiviin ja jäännös pestiin heksaanilla. $[\text{ZrMe}_2(\text{Lq1})]$ saostui valkeana jauheena, josta valmistettiin yksittäiskide bentseenistä (kuva 102).

Tämä kompleksi voidaan valmistaa myös toisella menetelmällä liuottamalla $[\text{ZrCl}_2(\text{Lq1})]$:a THF:iin ja lisäämällä siihen pisaroittain MeMgBr:n tolueeni-THF (3:1) liuosta -78 °C:ssa. Tuote saadaan reaktioyhtälön 59 mukaisesti:

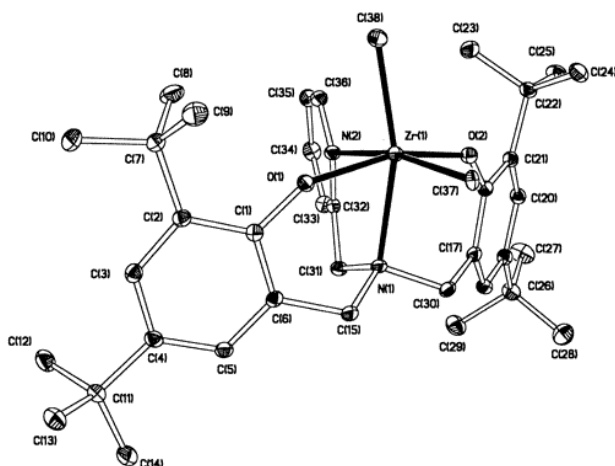


Kompleksissa zirkonium esiintyy koordinaatioluvulla kuusi. Rakenne Zr(IV)ionin ympärillä on likimain oktaedri ja metyyliiryhmät ovat cis-asemissa (kuva 102).



Kuva 102. Kompleksin $[\text{ZrMe}_2(\text{Lq1})]$ rakenne.

Kompleksi $[\text{ZrMe}_2(\text{Lq2})]$ ³⁹ on valmistettu samoilla menetelmillä kuin kompleksi $[\text{ZrMe}_2(\text{Lq1})]$. $[\text{ZrMe}_2(\text{Lq2})]$:n rakenne on analoginen kompleksin $[\text{ZrMe}_2(\text{Lq1})]$ kanssa (kuva 103).

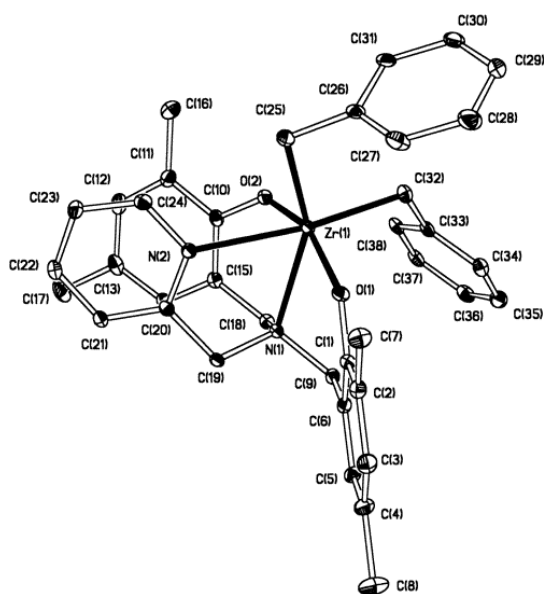


Kuva 103. Kompleksin $[\text{ZrMe}_2(\text{Lq}2)]$ rakenne.

Dibentsyylikompleksi $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{Lq}1)]$ ³⁹ voidaan valmistaa reaktioyhtälön 60 osoittamalla tavalla:



Kompleksi $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{Lq}1)]$ valmistettiin liuottamalla ligandi $\text{H}_2\text{Lq}1$ (s. 11) bentseeniin ja lisäämällä liuokseen pisaroittain $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$:n bentseeniliuosta $0\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Seuraavaksi seos sai lämmitä huoneen lämpötilaan, jossa sitä sekoitettiin vielä kaksi tuntia valolta suojattuna. Liuotin poistettiin alipaineessa. Raakatuote uutettiin eetteriin ja uuttoliuos suodatettiin. Suodos väkevöitiin ja jäähdytettiin $-30\text{ }^\circ\text{C}$:een, jossa aine kiteytyi keltaisina levyinä. Kompleksin rakenne on samankaltainen vastaavan dimetyylikompleksin kanssa (kuva 104).



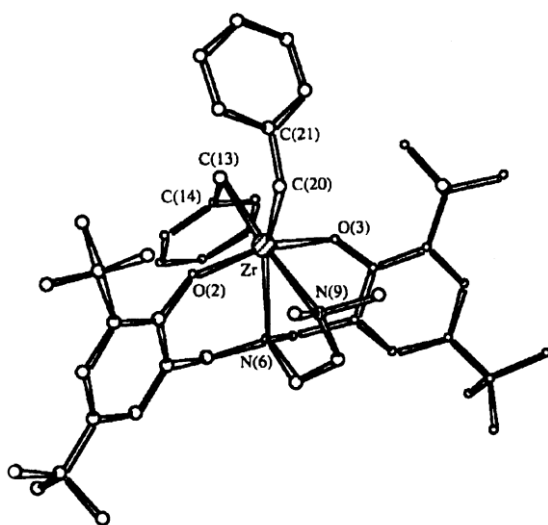
Kuva 104. Kompleksin $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{Lq}1)]$ rakenne.

Ligandi H_2Lp5 muodostaa samanlaisen kompleksin $Zr(IV)$ ionin kanssa kuin ligandit H_2Lq1 ja H_2Lq2 . Synteesin reaktioyhtälö on seuraava (reaktioyhtälö 61):

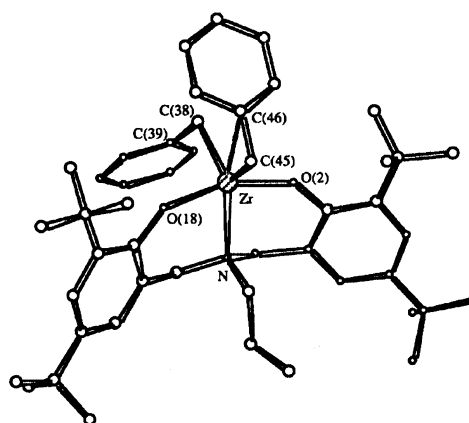


Yhdistettä $[Zr(Lp5)(CH_2Ph)_2]$ ⁴⁰ valmistettiin liuottamalla ligandi H_2Lp5 (s. 11) tolueniin. Tämä liuos lisättiin pisaroittain $[Zr(CH_2Ph)_4]$:n tolueniliuokseen typpiatmosfäärissä. Reaktioliuos kuumennettiin 65 °C:een, jossa sitä sekoitettiin kaksi tuntia, ja josta aine kiteytyi kvantitatiivisesti keltaisina kiteinä. Kompleksin rakenne (kuva 105) on samankaltainen kompleksien $[ZrMe_2(Lq1)]$ ja $[Zr(CH_2Ph)_2(Lq1)]$ kanssa.

Alkyyliaminobisfenoli (ligandi H_2Lm8) reagoi muodollisesti $Zr(CH_2Ph)_4$:n kanssa kuten H_2Lp5 , mutta koska H_2Lm8 :ssa on yksi donoriatomi vähemmän kuin H_2Lp5 :ssa, niin saadun kompleksin rakenne on erilainen: $[Zr(Lp5)(CH_2Ph)_2]$:ssa $Zr(IV)$ ionin koordinaatioluku on kuusi, mutta $[Zr(Lm8)(CH_2Ph)_2]$:ssa se on viisi (kuva 106).



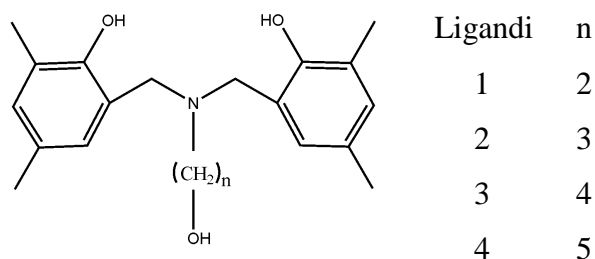
Kuva 105. Kompleksin $[Zr(Lp5)(CH_2Ph)_2]$ rakenne.



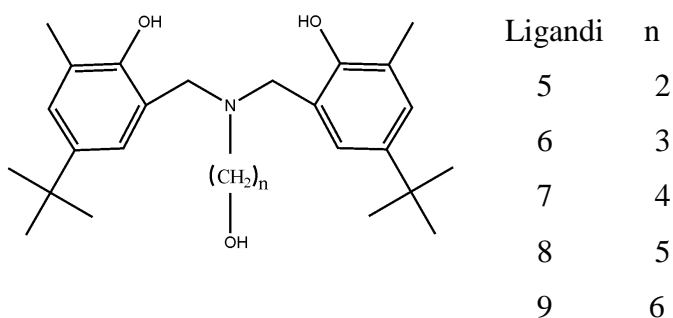
Kuva 106. Kompleksin $[Zr(Lm8)(CH_2Ph)_2]$ rakenne.

4.13. Uranyyli-ionin uuttaminen aminobisfenoleilla

Uranyyli-ionin uuttautumista vesi- ja dikloorimetaanifaasisen muodostamassa kaksifaasisysteemissä rakenteeltaan samankaltaisten ligandien avulla on tutkinut Harri Sopo.^{9–10,16,35–37} Kokeissa liuotettiin ligandia dikloorimetaanin ja asetettiin sen päälle uranyylinitraattia sisältävä vesikerros. Tarkasteltavat ligandit olivat neutraalissa muodossa (kuvat 107 ja 108).



Kuva 107. Ligandit 1–4 uraanin uutostutkimuksessa.



Kuva 108. Ligandit 5–9 uraanin uutostutkimuksessa.

Tutkimuksessa³⁵ todetaan pääkohtina:

- Uranyyli-ionin konsentraatio vesifaasissa saavuttaa tietyn minimitason, joka on jokseenkin riippumaton ligandin konsentraatiosta orgaanisessa liuottimeissa.
- Sekoittaminen ja ligandin liuoksen väkevöiminen nopeuttavat kompleksinmuodostusta.
- Kompleksinmuodostus on hitaampaa voimakkaasti happamassa liuoksessa.

Tutkimuksista^{9–10,16,36} voidaan lisäksi tehdä johtopäätöksiä seuraavia havaintoja:

- Alkyyliketjun pidentäminen amiinin substituentissa pääsääntöisesti parantaa uraanin uuttautumista (taulukot 1 ja 2).
- Fenolin *para*-asemassa olevan metyyliiryhmän vaihtaminen *t*-butyyliiryhmäksi näyttää myös parantavan uraanin uuttautumista käytettäessä pitkäketjuisia aminobisfenoleita. Lyhytketjuisilla aminobisfenoleilla uraani uuttautuu paremmin, kun fenolin substituentti on pieni. Tämä havaitaan vertaamalla pareittain yhtä pitkän hiiliketjun omaavia ligandeja (taulukot 1 ja 2).

Taulukko 1. Uraanipitoisuus vesifaasissa ligandeilla 1–4

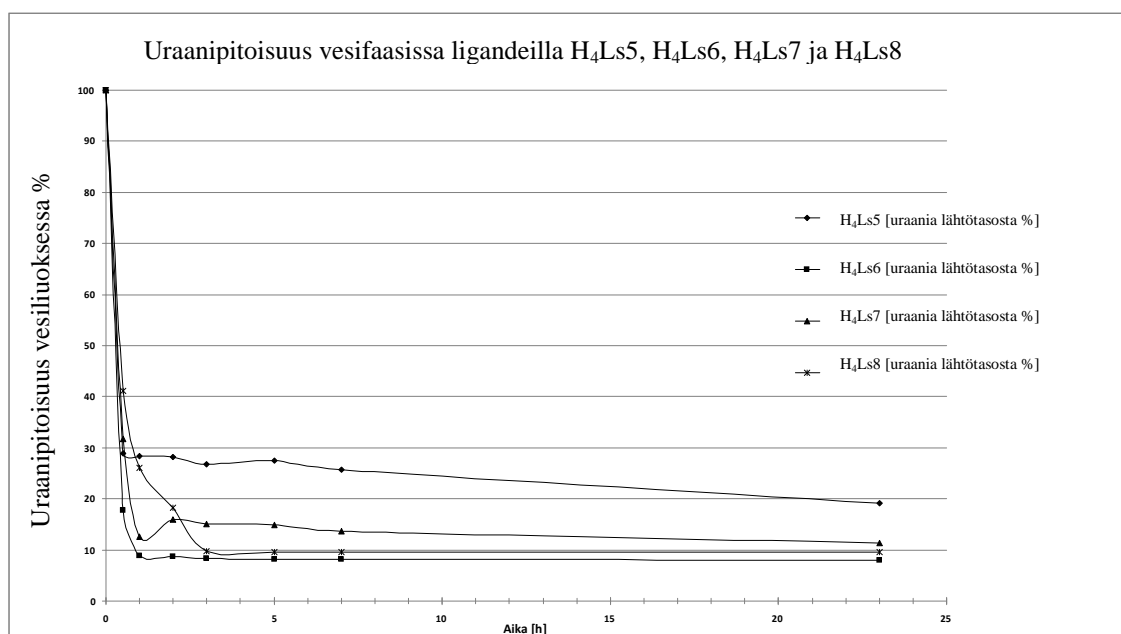
Ligandi	1	2	3	4
U [% lähtötasosta]	26	8	7	7

Taulukko 2. Uraanipitoisuus vesifaasissa ligandeilla 5–9

Ligandi	5	6	7	8	9
U [% lähtötasosta]	37	17	9	6	6

4.14. Uranyyli-ionin uutostutkimukset uusilla diaminotetrafenoleilla

Kokeellisessa osassa tutkittiin uranyyli-ionin uuttautumista vesi-dikloorimetaani kaksifaasisysteemissä yhdisteillä H_4Ls5 – H_4Ls8 (s. 67–73). Uuttautumista vedestä dikloorimetaaniin tapahtui kaikilla tutkituilla ligandeilla. Oheisesta kaaviosta (kuva 109) nähdään, että nopeinta uranyyli-ionin uuttautuminen oli ligandilla H_4Ls6 , jolla uranyyli-ionin pitoisuuden minimitaso vesifaasissa saavutettiin jo ensimmäisen tunnin kuluessa reaktion käynnistämisestä. Heikoimmaksi osoittautui ligandi H_4Ls5 , jolla myös lopputaso jäi kaikkein korkeimmaksi, noin 19 % lähtötasosta. Loput tutkituista ligandeista saavuttivat jokseenkin samansuuruisen lopputason, noin 10 % lähtötasosta.

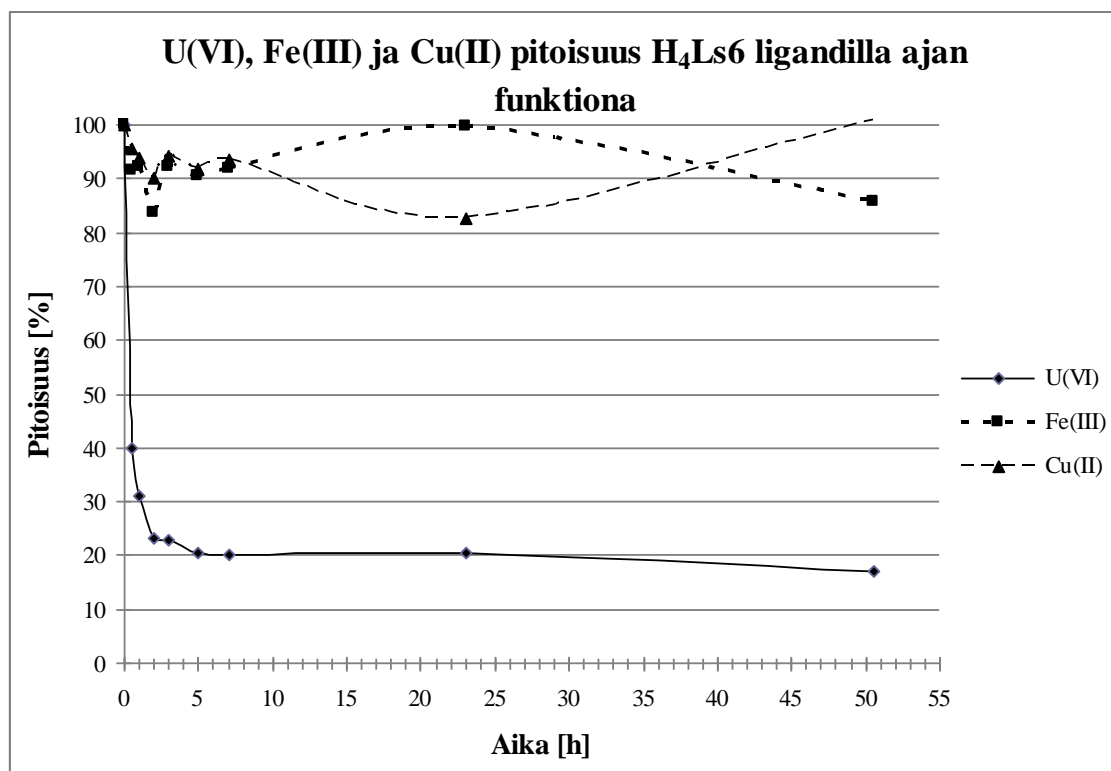
Kuva 109. Uraani(VI) pitoisuus vesifaasissa ligandeilla H_4Ls5 , H_4Ls6 , H_4Ls7 ja H_4Ls8 .

4.15. Ligandien H_4Ls6 ja H_4Ls7 uutosselektiivisyys uranyyli-, rauta(III)-, ja kupari(II)ioneihin

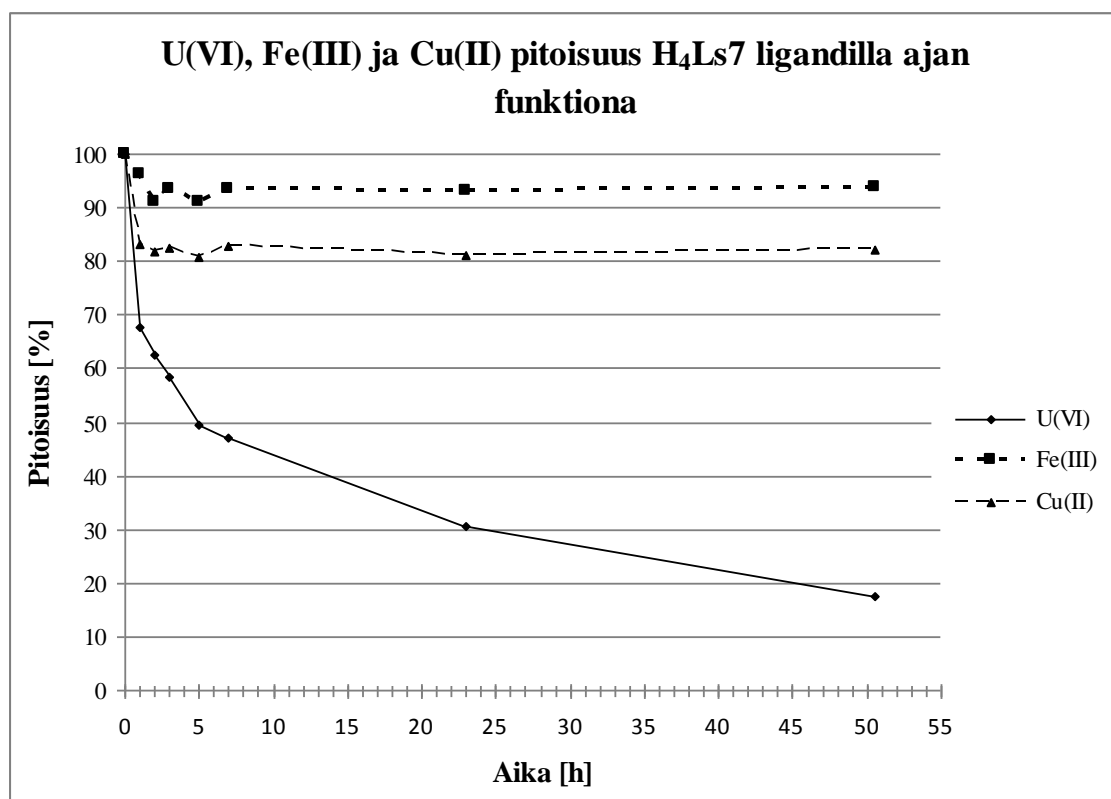
Kokeellisessa osassa tutkittiin ligandien H_4Ls6 ja H_4Ls7 selektiivisyyttä muodostaa komplekseja urania, rautaa ja kuparia sisältävissä liuoksissa. Selektiivisyyskokeessa havaittiin selvästi, että tutkitut ligandit H_4Ls6 ja H_4Ls7 kompleksoivat etupäässä uranyyli-iona. Tieto tarjoaa mahdollisuuksia käyttää ligandeja uranin erottamiseen

vedestä orgaaniseen liuokseen. Kokeissa uraanipitoisuus ei saavuttanut yhtä alhaista tasoa kuin pelkkää urania sisältävien kokeiden tapauksessa kuvassa 109. Tuolloin uraanipitoisuuden minimiarvoksi saatiin 8 % ligandilla H₄Ls6 ja 11 % ligandilla H₄Ls7. Fe³⁺ ja Cu²⁺ ionit kompleksoituvat myös ligandien kanssa ja siten vähentävät ligandipitoisuutta, mikä heikentää uranyyli-ionin uuttautumista.

Kuten oheisista kuvista (kuvat 110 ja 111) nähdään, saavuttaa uraani(VI)pitoisuus tässä kokeessa kummallakin tutkitulla ligandilla noin 17 % tason rauta(III)- ja kupari(II)pitoisuuksien pysytellessä yli 80 % tasossa. Rauta(III)ioni uuttautuu heikoimmin. Ligandin H₄Ls6 tapauksessa uraanin minimitaso saavutetaan huomattavasti nopeammin kuin jos ligandina on H₄Ls7. Ihmetystä herättää rauta ja kuparipitoisuuksien voimakas vaihtelu vailla selvää suuntaa ligandilla H₄Ls6 tehdyssä kokeessa. Käyttäytyminen johtunee reaktiosysteemin heterogeenisyydestä: systeemissä oli sakkaa, joka johtui uranyylikompleksin muodostumisesta. Ligandilla H₄Ls7 tilanne oli sama, mutta se ei vaikuttanut häiritsevästi muiden ionien määrittämiseen.



Kuva 110. U(VI), Fe(III) ja Cu(II) pitoisuus selektiivisyystutkimuksessa ligandilla H₄Ls6.



Kuva 111. U(VI), Fe(III) ja Cu(II) pitoisuus selektiivisyystutkimuksessa ligandilla H₄Ls7.

Harri Sopen³⁵ tutkimuksessa on tutkittu joidenkin alkyyliketjuisten aminobisfenolien (H₂Lm3–H₂Lm7) käyttöä uraani(VI):n uuttautumiseen samantapaisessa kaksifaasisysteemissä. Tässä kokeessa systeemiä ei kuitenkaan sekoitettu, mutta liuosten konsentraatio oli sama. Tutkimuksessa todettiin, että uranyyli-ionin uuttautuminen saavutti tasapainotilan siten, että vesikerrokseen jäi uuttautumatta 5–8 % uraani(VI):tta. Omissa tutkimuksissani (kuva 109) diaminotetrafenoliligandeilla H₂Ls5–H₂Ls8 saavutettiin 8–19 % taso uuttautumattomaa uraani(VI):tta. Paras tulos saatiin ligandilla H₄Ls6. Kuitenkin Sopo *et al.* tutkimuksissa³⁶ todettiin, että ligandilla H₂Lm7 sekoitetussa systeemissä suoritettussa kokeessa tasapainon asettuminen kesti noin kaksi tuntia, kun taas ligandeilla H₂Ls5–H₂Ls8 suorittamissani kokeissa tasapaino saavutettiin jo noin tunnin kuluessa sekoittamisen aloittamisesta. Siten voidaan todeta, että mikäli halutaan käyttää vain vähän ligandia, kannattaa suosia aminobisfenoliligandeja ja mikäli aika on ratkaiseva tekijä, diaminotetrafenoleja.

5. Yhteenveto

Bentsyylistesti substituoitujen amiinien, joissa bentsyyliyhdyksen fenyyliosassa on hydroksyyliyhdyksen, valmistamiseen voidaan käyttää ainakin neljää tapaa: Mannichin kondensaatiota, nukleofiilistä substituutiota, bentsoksatsiinien aminoalkylointia ja Schiffin emäksen pelkistämistä, joista viimeksi mainittua ei tässä työssä ole yhtä esimerkkiä enempää käsitelty. Mannichin kondensaatioreaktiossa tai siihen rinnastettavassa menetelmässä fenolia, formaldehydiä ja amiinia kuumennetaan proottisessa liuotuksessa, jolloin syntyy aminofenolia ja vettä. Reaktiossa syntyy tavallisesti suuri määrä sivutuotteita, kuten mono- ja dibentsoksatsiinia ja tuotteita, joissa vain osa tarkoitetuista bentsyyliyhdyksistä on liittynyt ligandiin. ^(4, kokeellinen osa s. 73–77)

Koska bentsyylisten ryhmien liittymistä samaan mono- tai diamiiniin ei voi ohjata tiettyyn paikkaan, ei samaan aminofenoliin voida tällä menetelmällä liittää erilaisia fenolisia substituenteja niin, että muodostuva rakenne olisi ennustettavissa. Kirjallisuudessa on esitetty viitteitä esimerkiksi formaldehydin määrän vaikutuksesta Mannichin reaktion lopputuotteeksi (Higham *et al.* ⁴). Artikkelin mukaan bentsoksatsiinituotteelta vältytään käyttämällä formaldehydiä moolisuhteiden vaatima määrä ja fenolia ylimäärin. Kokeellisessa osassa s. 75 todettiin kuitenkin ligandin H₄L8 valmistuksessa noin 25 % formaldehydyylimäärän parantavan diaminotetrafenolien saantoa. Tosin synteeseissä oli myös 25 % fenolyylimäärä. Pienen formaldehydin ylimäärän vaikutus saatuun lopputuotteeseen riippuu kuitenkin eniten tapauskohtaisesti käytetystä fenolista ja amiinista.

Amiinien nukleofiilisessä substituutiossa ¹ alkyylihalidi ja primäärinen tai sekundäärinen amiini reagoivat S_N2 reaktiomekanismilla tuottaen aminofenolin ja vetyhalidia. Reaktion haittoja voivat olla kiraalisten molekyylien tapauksessa rakenteen inversio, inversiosta aiheutuvat raseemiset seokset ja ei-toivotut sivureaktiot (esimerkiksi jatkoreaktio, jossa muodostuu pysyvä kvaternäärinen amiini). Käytettäessä lähtöaineena primääristä amiinia, voidaan ensimmäinen substituutio tehdä yhdellä alkyylihalidifenolilla ja toinen substituutio toisella, jolloin samaan aminofenoliin saadaan erilaisia substituenteja.

Fenoli, amiini ja formaldehydi muodostavat bentsoksatsiinirenkkaan, joka voidaan alkyloida joko samalla tai eri fenolilla. ^{3b, 4} Mikäli bentsoksatsiinista halutaan valmistaa yhden fenyyliyhdyksen sisältävä aminofenoli, voidaan rengasta hydrolysoida hapon

vesiliuoksella. Tällöin vapautuu formaldehydiä. Monosubstituoitua tuotetta voidaan edelleen substituoida eri fenoleilla.

Aminofenolien valmistamisessa kannattaa ottaa huomioon lähtöaineet (lähinnä fenoli ja amiini). Dimetyylifenolit ja lyhytketjuiset aminoalkoholit tuottavat vaikeasti erotettavia aineita. Valitettavasti samaa aminofenolia ei ollut valmistettu useilla eri menetelmillä, joten menetelmien paremmuutta ei pystytty vertailemaan. Asiaa voisi olla syytä tutkia lisää, sillä pääosassa aminofenolien synteesejä on mielekäs kehitystarve paremman saannon tai lyhyemmän synteesiajan reaktiolle. Tällä hetkellä monien aminofenolien synteesi kestää vähintäänkin päiviä, joskus jopa viikkoja. Parhaaksi menetelmäksi osoittautui Mannichin reaktio, joka suoritetaan tavallisesti kolmen komponentin reaktiona samassa astiassa. Tällöin amiiniin liitettävien fenolien tulee olla samoja, jotta synteessissä halutun tuotteen saanto olisi mielekäs ja erilaisten reaktiotuotteiden määrä mahdollisimman pieni. Menetelmän etuna on kuitenkin työvaiheiden pieni määrä ja raakatuotetta saadaan melko nopeasti.

Aminofenolien kompleksinmuodostusta tarkasteltiin Lewisin happo-emäsvaihtoreaktiona. Tarkastelluissa aminofenoleissa aminotyyppi voi osallistua toisen aminofenolimolekyylin deprotonaatioon, mutta pääasiassa ligandit deprotonoidaan käyttäen ulkoista emästä. Deprotonoitu ligandi toimii Lewisin emäksenä eli se voi luovuttaa elektroniparin. Tutkimuksessa osoitettiin, että di- tri- ja tetrasubstituoituja ligandeja voidaan valmistaa samoin menetelmin ja että ligandit reagoivat samankaltaisin reaktioiden muodostaen metallikomplekseja.

Kirjallisen osan tutkimuksessa osoitettiin ligandien muodostavan komplekseja koboltti(II):n, kupari(II):n, molybdeeni(VI):n, nikkeli(II):n, rauta(III):n, sinkki(II):n, titaani(IV):n, uraani(VI):n, vanadiini(IV):n, volframi(VI):n ja zirkonium(IV):n kanssa. Joissakin tapauksissa tapahtui metallin ja ligandin välillä hapetus-pelkistysreaktioita. Reaktioiden varsinaisena eteenpäin viejänä ovat Lewisin happojen ja -emästen neutralointi- ja vaihtoreaktiot. Metallikomplekseja on valmistettu ligandeista ja metallista usein eri menetelmin, jotka on kuvattu tapauskohtaisesti.

Tutkimuksessa havaittiin, että metallikationit koordinoituvat ligandeihin eri tavoin. Koordinoitumista ohjaa yleensä keskusatomin tai ionin koko, ligandien keskinäinen vuorovaikutus ja elektroniset tekijät. Keskenään samantyyppiset Lewisin hapot ja

emäkset koordinoituvat tavallisesti keskenään. Kelaattiefekti suosii monihampaista koordinoitumista. Fenoksohappi on kova Lewisin emäs ja tertiäärinen amino-N-donori sekä pyridiinin N-donori ovat puolikovia Lewisin emäksiä. Siten N-donorit koordinoituvat herkästi puolikoviin Lewisin hapoihin, kuten Cu(II)-, Ni(II)-, Co(II)- ja Zn(II)ionit. Fenolinen happi ei välttämättä aina koordinoitu näihin kationeihin.

Kovat Lewisin hapot sitoutuvat N-donoriin tapauskohtaisesti riippuen syntyvän kompleksin geometriasta. Näissä komplekseissa N-donori protonoituu herkästi ja siten sitoutuminen siihen voi estyä. Kovat Lewisin hapot pyrkivät täyttämään koordinaatiopaikkansa kovilla Lewisin emäksillä kuten fenoksohapella. Lisäksi koordinoitumiseen vaikuttaa käytetty liuotin, joka saattaa täyttää keskusmetallin koordinoitumispaikkoja.

Pääsääntöisesti tarkastellut amonifenolit koordinoituvat metallikationeihin koordinaatioluvuilla viisi ja kuusi. Aminofenolien koordinoituminen epämetallien kanssa jää aiheen laajuuden vuoksi myöhemmin tutkittavaksi eikä aihetta ole tässä tutkielmassa käsitelty.

Matalia koordinaatiolukuja (2-5) suosivat yleisellä tasolla pehmeät ligandit ja metallit, joilla on matala hapetusaste, isot ja tilaa vievät ligandit sekä vastaionit, joilla on pieni emäksisyys. Tällaisia komplekseja ovat esimerkiksi kuparikompleksit $[\text{Cu}_4(\text{Ls7})_2]$ (s. 31) ja $[\text{Cu}_2(\text{Lu1})(\text{OMe})]\cdot\text{MeOH}$ (s. 32), sekä sinkkikompleksi $\text{Na}[\text{Zn}(\text{HLs2})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (s. 41). Kaikissa tapauksissa kompleksissa on huomattavan suuri ligandi ja matalalla hapetusluvulla kaksi oleva kupari- tai sinkki-ioni. Kuparikomplekseissa Cu(II):n koordinaatioluku on neljä ja sinkkikompleksissa Zn(II):n koordinaatioluku on viisi. Matalan koordinaatioluvun komplekseja voidaan olettaa muodostavan myös Co(II)-, ja Ni(II)ionit yhdessä suurten ligandien kanssa, vaikkakaan tätä ilmiötä ei havaittu. Mahdollisesti aineisto oli tältä osin liian suppea ja ligandit tarkastelluissa komplekseissa asian havaitsemiseen liian pieniä.

Sivulla 36–37 tarkastellussa Ni(II)kompleksissa nikkelin koordinaatioluku on kuusi, joka on tyypillinen I:n siirtymäryhmän metallien kahdenarvoisilla ioneilla, jotka ovat puolikovia Lewisin happoja. Tarkastellussa Co(II)kompleksissa s. 20–21 koboltin koordinaatioluku on viisi. Co(II):lla tunnetaan kuitenkin suuri joukko tetraedrisiä rakenteita. Näin ollen matalan koordinaatioluvun I:n siirtymäryhmän II:n arvoisilla metalli-ioneilla määrää ligandin steeriset esteet.

Korkeita koordinaatiolukuja suosivat yleisellä tasolla korkean hapetustilan omaavat metallit, jotka ovat kovia Lewisin happoja, sellaiset ligandit, joilla on pienet steeriset vaatimukset ja isot ei-happamat kationit. Tällaisia komplekseja ovat mm. $[\text{UO}_2(\text{HLp3})(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (s. 48), jonka koordinaatioluku on seitsemän ja $[\text{Zr}(\text{Lq1})_2]$ (s. 53), joissa uraanin ja zirkoniumin koordinaatioluku on kahdeksan. Kummassakin tapauksessa kompleksin emäsosa on suhteellisen pienikokoinen ligandi, jonka dimetyloidulla fenoliosalla on pienet steeriset vaatimukset. Uraani(VI)- ja zirkonium(IV)ionit taas ovat kovia Lewisin happoja, joilla on korkea hapetusaste. Korkean koordinaatioluvun komplekseja muodostavat lisäksi Fe(III)-, Mo(VI)- ja Ti(IV)ionit, joilla koordinaatioluku kuusi on tavallinen. Fe(III)- ja Ti(IV)ioneilla oli esillä myös koordinaatioluvulla viisi olevia komplekseja.

Harri Sopo *et al.* ^{9–10,16,35–36} tutkimuksissa selvitettiin aminobisfenolien alkyylifenoli-substituenttien ja N-substituenttien vaikutuksia uranyyli-ionin kompleksointiin. Tutkimuksista on nähtävissä, että aminotyyppessä olevan alkyyliketjun pidentäminen paransi uranyyli-ionin uuttautumista. Niin ikään uraani(VI):n uuttautumista paransi bentsyyli-ryhmän *para*-asemassa olevan substituentin vaihtaminen metyyli-ryhmästä *t*-butyyli-ryhmäksi pitkäketjuisilla aminofenoleilla. Lyhytketjuisilla aminofenoleilla (CH_2 -ketju lyhempi kuin neljä) dimetyloidut fenolisubstituentit uuttivat paremmin uraania. Tämä johtunee steerisistä tekijöistä.

Avoimeksi jää, voisiko tätä tulosta soveltaa muiden metallien uutossa, sillä samoilla aminofenoliligandeilla tehtyjä eri metallin komplekseja löytyy vain vähän, eikä vastaavaa tutkimussarjaa samantyyppisistä aminofenoleista ollut saatavilla muista metalleista. Tämä voi johtua siitä, ettei muodostuvien kompleksien rakennetta ole saatu ratkaistua, vaikka kompleksinmuodostus havaittaisiinkin liuoksen värin muuttumisena tai sakan muodostuksena. Jatkotutkimukset aiheesta ovat onneksi jo vireillä valmistamillani uusilla dinaminotetrafenoliligandeilla.

Sivulla 61 todettiin, että mikäli uraani(VI):n uuttamiseen halutaan käyttää vain vähän ligandia, kannattaa suosia aminobisfenoliligandeja ja mikäli aika on ratkaiseva tekijä, diaminotetrafenoleja.

Kokeellinen osa

Diaminotetrafenolien valmistaminen ja käyttö kahden- ja kolmenarvoisten metallikationien kompleksoinnissa

6. Työn tarkoitus

Työn tarkoituksena oli valmistaa uusia diaminotetrafenoleita, kerätä niistä mahdollisimman paljon kiinnostavaa tietoa ja tutkia niiden kompleksoitumista kahden- ja kolmenarvoisten epäorgaanisten kationien kanssa. Valmistettaville ligandeille ei asetettu erityisiä vaatimuksia. Ainoat kriteerit olivat valita kohtuuhintaisia lähtöaineita ja päästä työssä kohtuullisessa ajassa eteenpäin. Mikäli synteesi ei näyttänyt johtavan toivottuun tulokseen, siirryttiin nopeassa tahdissa uusiin lähtöaineisiin tai menetelmiin.

7. Käytetyt lähtöaineet ja mittalaitteet

Työn suorituksessa tarvittiin seuraavia reagensseja:

Amiinit:

- 1,5-diaminopentaani (97 %) (Fluka)
- 1,6-diaminoheksaani (98 %) (Aldrich)
- 1,7-diaminoheptaani (98 %) (Aldrich)
- 1,8-diamino-oktaani (\geq 98 %) (Fluka)
- trietyyliamiini (99 %) (Riedel)

Fenoli:

- 2,4-dimetyylifenoli (\geq 97 %) (Fluka)

Liuottimet:

- asetoni (99,5 %) (Mallinckrodt)
- asetonitrili (99,8 %) (Chromanorm)
- deuterokloroformi (99,8 %) (Euriso-Top)
- dietyylieetteri (99,5 %) (Riedel)
- dimetyylisulfoksidi (99,5 %) (Riedel)
- d₆-dimetyylisulfoksidi (99,8 %) (Euriso-Top)
- etanoli, absoluutoitu (99,5 %) (Primalco Oy)
- n-heksaani (95 %) (Mallinckrodt)
- isopropanoli (99,5 %) (Riedel)
- di-isopropylietteri (99 %) (Merck)
- 1,2-dikloorietaani (99 %) (J.T Baker)
- 1,1,2,2-tetrakloorietaani (98 %) (Fluka)
- dikloorimetaani (99,9 %) (Fluka)
- kloroformi (99 %) (BDH)
- metanoli (99,8 %) (J.T Baker)

- tolueni (99,5 %) (BDH)
- vesi (ultrapure) (laboratoriossa)

Muut:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99,5 %) (Merck)
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99 %) (Merck)
- HCl (37 %, vedessä) (Ya Kemia)
- alfa,alfa,alfa-tris-(hydroksimetyyli)-metyyliamiini (99,9 %) (Aldrich)
- $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (laboratorion kaapista)
- paraformaldehydi (Riedel)
- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %) (Merck)
- puskuriliuos (MeOH 975 ml, alfa,alfa,alfa-tris-(hydroksimetyyli)-metyyliamiini 5,0 g, H_2O 20 ml)

Mittalaitteet ja välineet:

- vedenpuhdistuslaite, Elga, Elgastat Maxima, MAM142774
- teflonastia (sylinterin muotoinen kierrekorkilla suljettava astia, jonka sisähalkaisija on 22,5 mm, ulkohalkaisija 31,0 mm ja sisäkorkeus 59 mm)
- NMR spektrometri: Bruker ADVANCE DRX 500 FT NMR spectrometer
 - Datankäsittelyohjelmisto: Bruker: X-WIN NMR version 3.5
- alkuaineanalyysointilaitteisto: Vario El III elemental analyzer
- HPLC-laitteisto: Perkin-Elmer Series 200, jossa:
 - UV/VIS detektori
 - Perkin-Elmer NCI 900 Network Chromatography Interface
 - PE Nelson 600 Series Link
 - Kolonni: Phenomenex 00G-4041-E0, Luna 5 μ C18, 250 x 4.60 mm 5 μ micron
 - Datankäsittelyohjelmisto: Perkin Elmer Totalchrom Navigator 6.2.0.0.0:B27
 - Mittausolosuhteet: Mittauksia suoritettiin virtausnopeudella 2,0 ml/min puskuriliuoksessa huoneen lämpötilassa isokraattisina ajoina.
- Yksiköiden röntgendiffraktiolaitteisto: Enraf Nonius Kappa CCD
 - Datankäsittelyohjelmisto: Nonius, COLLECT, Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1998.
- Sulamispistemittari: Mettler Toledo FP62
- ICP-OES: Perkin Elmer Optima 4300DV
- Vaaka: Denver instrument APX-200

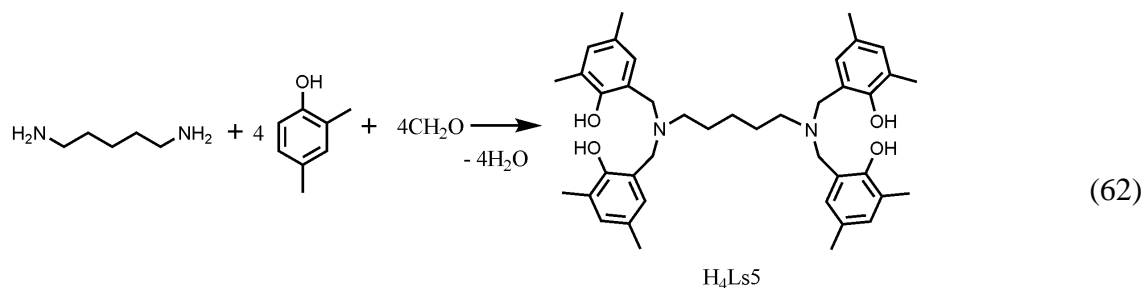
- automaattipipettejä
- lasitavaraa

8. Diaminotetrafenolien synteetit

Kokeet suoritettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella epäorgaanisen kemian osastolla. Teknistä apua tarjosi Reijo Kauppinen NMR-mittauksiin, Ari Väisänen FT ICP-OES-mittauksiin ja Elina Hautakangas CHN-analyysihin. Ari Lehtonen FT valmisti kompleksin $[(\text{MoO}_2)_2(\text{Ls8})(\text{DMSO})_2](\text{s})$ kokeellisen osan suoritusajana valmistetusta ligandista $\text{H}_4\text{Ls8}$ Turun yliopistossa.

8.1. $\text{H}_4\text{Ls5}$:n synteesi

N,N,N',N' -tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyyli)bentsyyli)-1,5-diaminopentaania valmistettiin reaktioyhtälön 62 mukaan:



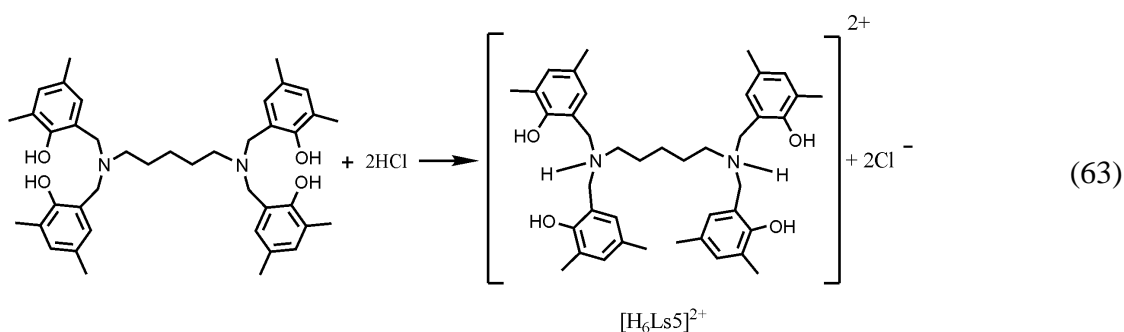
Synteesiin käytettiin:

- 613 mg (0,0060 mol) 1,5-diaminopentaania
- 2,93 g (0,024 mol) 2,4-dimetyylifenolia
- 0,720 g (0,024 mol) paraformaldehydiä

Synteesi suoritettiin punnitsemalla lähtöaineet teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Astia asetettiin lämpökaappiin 120 °C:een tunniksi, jonka jälkeen se sai jäähtyä lähes huoneen lämpötilaan. Astia avattiin ja keltainen jähmeä tuote puhdistettiin kiteyttämällä (saostamalla). Seos liuotettiin 20,0 ml:aan kuumaa absoluutoitua etanolia, johon lisättiin pisaroitain 2,20 ml vettä (n. 90 %:a etanolia) samalla voimakkaasti sekoittaen. Suljettu astia asetettiin jääkaappiin yön ajaksi. Seuraavana päivänä seos dekantoiitiin kylmänä ja alempi faasi otettiin talteen. Jähmeälle öljymäiselle tuotteelle suoritettiin uudelleen-kiteytys kuten edellä. Tuotteen annettiin jähmettyä RT:ssä. Synteesin saanto oli 1,73 g (2,7 mmol, 45 %). Saatu tuote $\text{H}_4\text{Ls5}$ on venyvää kellertävää muovimaista tuotetta.

H₄Ls5 liukenee ainakin asetonitriiliin, dikloorimetaaniin, kloroformiin, tetrahydrofuraaniin, tolueniin, di-isopropyylieetteriin sekä kuumaan metanoliin ja etanoliin, mutta ei liukene tai on hyvin niukkaliukoinen veteen.

H₄Ls5:n puhdistamiseksi pieni määrä H₄Ls5 raakatuotetta liuotettiin koeputkessa metanoliin ja siihen lisättiin pisaroittain 6 M HCl kunnes liuos alkoi samentua ja koeputki jätettiin huoneen lämpötilaan. Noin kahden tunnin kuluttua koeputkessa havaittiin värittämiä kiteitä. Putkessa tapahtuu yhtälön 63 mukainen reaktio:



Edellinen koe toistettiin liuottamalla 0,37 g raakatuotetta 6,0 ml:aan metanolia koeputkessa. Liuokseen lisättiin 400 µl 6 M HCl samalla voimakkaasti sekoittaen. Putki suljettiin parafilmillä ja asetettiin huoneen lämpötilaan. Toisena aamuna lisättiin vielä 400 µl H₂O ja siirrettiin koeputki jääkaappiin. Seuraavana aamuna lisättiin 200 µl 6 M HCl. Kolmantena vuorokautena kokeen aloittamisesta havaittiin värittämiä kiteitä, jotka erotettiin suodattamalla.

[H₆Ls5]Cl₂:n ¹H NMR-spektristä havaittiin seuraavat siirtymät: 8,87 ppm (s, 2H, N-H), 8,73 ppm (s, 4H, aryyli OH), 6,92 ppm (s, 4H, aryyli H), 6,79 ppm (s, 4H, aryyli H), 4,19 ppm (s, 8H, N-CH₂-aryyli), 3,26 ppm (t, 4H, alkyyli N-CH₂), 2,37 ppm (s, 12H, aryyli-CH₃), 2,17 ppm (s, 12H, aryyli-CH₃), 1,76 ppm (m, 4H, alkyyli CH₂) ja 1,36 ppm (m, 2H, alkyyli CH₂). Liuottimena ollut CDCl₃ näkyy singlettinä siirtymänä 7,26 ppm.

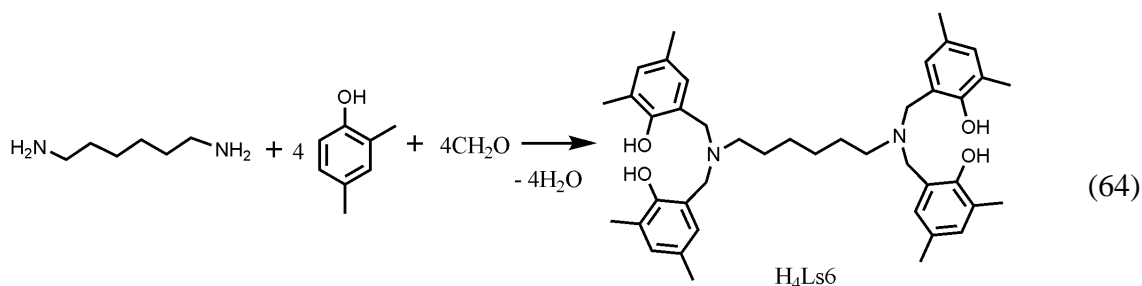
[H₆Ls5]Cl₂:n ¹³C NMR-spektristä havaittiin seuraavat siirtymät: 151 ppm (aryyli C), 133 ppm (aryyli C), 130 ppm (aryyli C), 129 ppm (aryyli C), 127 ppm (aryyli C), 117 ppm (aryyli C), 56,6 ppm (N-CH₂-aryyli), 53,6 ppm (alkyyli N-CH₂), 24,3 ppm (aryyli-CH₃), 22,9 ppm (aryyli-CH₃), 20,3 ppm (alkyyli CH₂), 16,8 ppm (alkyyli CH₂) ja 16,7 ppm (alkyyli CH₂). Liuottimena olevan CDCl₃:n siirtymä näkyy kohdassa 77,0 ppm.

[H₆Ls5]Cl₂:stä tehtiin alkuaineanalyysi. Tuloksiksi saatiin (suluissa teoreettinen arvo): typpeä 3,84 % (3,94 %), hiiltä 67,0 % (69,1 %) ja vetyä 7,91 % (7,93 %). [H₆Ls5]Cl₂:n sulamispisteeksi saatiin 196 °C.

H₄Ls5:stä mitattiin HPLC kromatogrammi liuottamalla pieni määrä tuotetta THF:iin ja laimentamalla sitä metanolilla. HPLC kromatogrammi mitattiin noin 3340 psi:n paineessa puskuriliuoksen virtausnopeuden ollessa 2,0 ml / min. H₄Ls5:n retentioajaksi saatiin 4,3 min. H₄Ls5:n dihydrokloridi tutkittiin myös röntgendiffraktiolla, joka osoitti, että aine on oikeaa, [H₆Ls5]·2HCl₂·2H₂O·CH₃OH, mutta R:n arvot ovat korkeita (yli 13 %).

8.2. H₄Ls6:n synteesi

N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyyli-bentsyyli)-1,6-diaminoheksaania valmistettiin reaktioyhtälön 64 mukaan:



Synteesiin käytettiin:

- 1,74 g (0,015 mol) 1,6-diaminoheksaania
- 9,16 g (0,075 mol) 2,4-dimetyylifenolia (25 % ylimäärä)
- 2,25 g (0,075 mol) paraformaldehydiä (25 % ylimäärä)

Synteesi suoritettiin punnitsemalla lähtöaineet teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Astia asetettiin lämpökaappiin 120 °C:een tunniksi, jonka jälkeen se sai jäähtyä lähes huoneen lämpötilaan. Astia avattiin ja kellertävä jähmeä tuote puhdistettiin kiteyttämällä seuraavasti. Tuote liuotettiin 20,0 ml:aan kuumaa THF:ää. Kuumaan liuokseen lisättiin 10,0 ml asetonia ja pisaroittain 8,0 ml huoneenlämpöistä vettä samalla voimakkaasti sekoittaen. Seos asetettiin jääkaappiin yön ajaksi. Kahden vuorokauden kuluessa (kahdella eri suodatuskerralla) suodatettiin imusuodatuksella valkea sakka H₄Ls6, jolle tehtiin uudelleenkiteytys kuten edellä. Suodokset yhdistettiin ja niitä säilytettiin jääkaapissa vielä kaksi vuorokautta. Saatu sakka lisättiin alkuperäisiin sakkoihin. Synteesin saanto oli 2,03 g (0,003 mol, 21 %). Astia tuli aika

täyteen lähtöaineita, joten suuremmalla astialla tai pienemmällä lähtöainemäärällä voisi mahdollisesti parantaa saantoa.

Aineen H₄LS6 ¹H NMR-spektristä havaittiin seuraavat siirtymät: 9,47 ppm (s, 4H, aryyli OH), 6,75 ppm (s, 4H, aryyli H), 6,69 ppm (s, 4H, aryyli H), 3,57 ppm (s, 9H, N-CH₂-aryyli), 2,33 ppm (t, 4H, alkyyli N-CH₂), 2,13 ppm (s, 12H, aryyli-CH₃), 2,09 ppm (s, 12H, aryyli-CH₃), 1,42 ppm (m, 4H, alkyyli CH₂) ja 1,03 ppm (m, 4H, alkyyli CH₂). Liuottimena ollut DMSO näkyy kvintettinä siirtymänä 2,5 ppm. Epäpuhtauksista näkyvät heikosti THF: multipletti 3,60 ppm, multipletti 1,75 ppm (kirjallisuusarvot 3,60 ppm, 1,76 ppm ⁴¹), vesi: singletti 3,3 ppm (kirjallisuusarvo HOD 3,33 ppm ⁴¹), ja tunnistamattomana singletti 1,2 ppm.

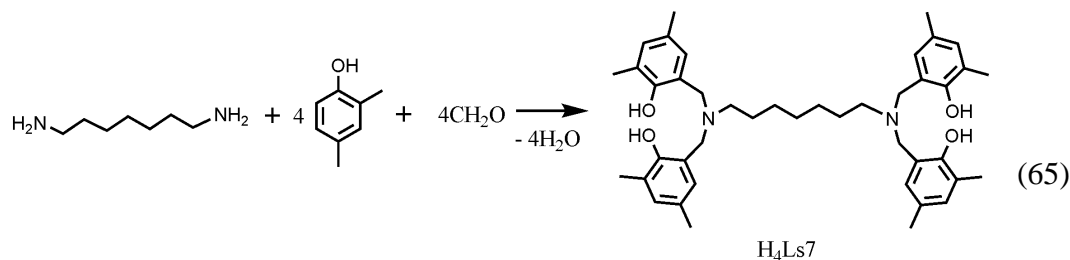
Aineen H₄LS6 ¹³C NMR-spektristä havaittiin seuraavat siirtymät: 152 ppm (aryyli C), 130 ppm (aryyli C), 128 ppm (aryyli C), 127 ppm (aryyli C), 124 ppm (aryyli C), 123 ppm (aryyli C), 66,9 ppm (N-CH₂-aryyli), 54,5 ppm (alkyyli N-CH₂), 52,3 ppm (aryyli-CH₃), 26,3 ppm (aryyli-CH₃), 25,0 ppm (alkyyli CH₂), 20,0 ppm (alkyyli CH₂) ja 16,0 ppm (alkyyli CH₂).

Alkuaineanalyysi osoittaa tuotteen sisältävän (suluissa teoreettinen arvo): typpeä 3,90 % (4,29 %), hiiltä 77,4 % (77,2 %) ja vetyä 8,72 % (8,65 %).

Tuotteen sulamispisteeksi mitattiin 196 °C (sulamisväli 196,1–196,7 °C). Sulamispiste on mitattu osittain puhdistetusta tuotteesta. Yhdiste liukenee tetrahydrofuraaniin, kuumaan dimetyylisulfoksidiin, 1,2-dikloorietaaniin ja 1,1,2,2-tetrakloorietaaniin. Se liukenee huonosti tai on liukenematon veteen, asetonitriiliin, metanoliin, etanoliin, tolueniin ja heksaaniin. Aine liukenee osittain dikloorimetaaniin ja kloroformiin. Aineesta mitattiin HPLC kromatogrammi liuottamalla sitä pieni määrä THF:iin ja laimentamalla sitä metanolilla. Kromatogrammi mitattiin noin 3340 psi:n paineessa puskuriliuoksen virtausnopeuden ollessa 2,0 ml / min. H₄LS6:n retentioajaksi saatiin 4,6 min. Aineen yksittäiskiteestä saatu rakenne on sivulla 79.

8.3. H₄Ls7:n synteesi

N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyyli-bentsyyli)-1,7-diaminoheptaania valmistettiin reaktioyhtälön 65 mukaan:



Synteesiin käytettiin:

- 391 mg (0,0030 mol) 1,7-diaminoheptaania
- 1,48 g (0,012 mol) 2,4-dimetyylifenolia
- 0,360 g (0,012 mol) paraformaldehydiä

Synteesi suoritettiin punnitsemalla lähtöaineet teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Astia asetettiin lämpökaappiin 120 °C:een tunniksi, jonka jälkeen astian annettiin jäähtyä lähes huoneen lämpötilaan. Astia avattiin ja kellertävä jähmeä tuote puhdistettiin kiteyttämällä. Tuote liuotettiin 20 ml:aan asetonitriiliä ja asetettiin pakastimeen -25 °C:een lämpötilaan. Seuraavana aamuna dekantoitiin saatu seos kylmänä ja toistettiin kiteytys kuten edellä. Syntyneet valkeat kiteet suodatettiin. Kahden vuorokauden kuluttua saatiin yhdistetyistä suodoksista vielä hieman tuotetta, joka yhdistettiin alkuperäiseen tuotteeseen. Kolmen samanaikaisen synteessin keskimääräinen saanto oli 0.79 g (1,18 mmol, 39 %).

Tuotteen karakterisoimiseksi valmistettiin puhdasta tuotetta suorittamalla kolmas uudelleenkiteytys: punnittiin 90 mg raakatuotetta ja liuotettiin se 10 ml:aan asetonitriiliä koeputkessa. Koeputki asetettiin pakastimeen -25 °C:een lämpötilaan. Seuraavana päivänä seoksesta erotettiin suodattamalla 71 mg kirkkaita kiteitä.

H₄Ls7:n ¹H NMR-spektristä havaittiin seuraavat siirtymät: 7,1 ppm (s, 4H, aryyli OH), 6,85 ppm (s, 4H, aryyli H), 6,72 ppm (s, 4H, aryyli H), 3,65 ppm (s, 8H, N-CH₂-aryyli), 2,47 ppm (t, 4H, alkyyli N-CH₂), 2,22 ppm (s, 12H, aryyli-CH₃), 2,17 ppm (s, 12H, aryyli-CH₃), 1,57 ppm (m, 4H, alkyyli CH₂), 1,24 ppm (m, 4H, alkyyli CH₂) ja 1,18 ppm (m, 2H, alkyyli CH₂), (CDCl₃ 7,26 ppm).

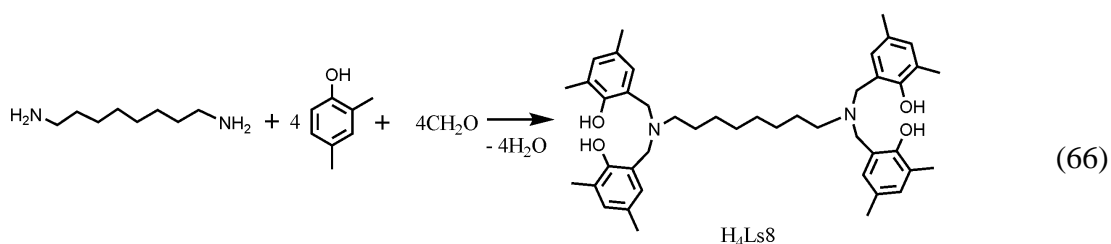
H₄Ls7:n ¹³C NMR-spektristä havaittiin seuraavat siirtymät: 152 ppm (aryyli C), 131 ppm (aryyli C), 129 ppm (aryyli C), 128 ppm (aryyli C), 124 ppm (aryyli C), 122 ppm (aryyli C), 56,1 ppm (N-CH₂-aryyli), 53,4 ppm (alkyyli N-CH₂), 29,1 ppm (aryyli-CH₃), 27,0 ppm (aryyli-CH₃), 26,1 ppm (alkyyli CH₂), 20,4 ppm (alkyyli CH₂) ja 15,9 ppm (alkyyli CH₂), (CDCl₃ 77,0 ppm).

Alkuaineanalyysi osoittaa tuotteen sisältävän (suluissa teoreettinen arvo): typpeä 4,22 % (4,20 %), hiiltä 77,3 % (77,4 %) ja vetyä 8,85 % (8,77 %). Tuotteen sulamispisteeksi mitattiin 128 °C (sulamisväli 127,9–128,5 °C). Yhdiste liukenee dikloorimetaaniin, kloroformiin, tetrahydrofuraaniin ja kuumaan asetonitriiliin. Yhdiste liukenee huonosti tai on liukenematon veteen, metanoliin ja etanoliin. Aineen rakenne yksittäiskiteestä on sivulla 79.

H₄Ls7:stä mitattiin HPLC kromatogrammi liuottamalla pieni määrä H₄Ls7:ää THF:iin ja laimentamalla sitä metanolilla. HPLC kromatogrammi mitattiin noin 3340 psi:n paineessa puskuriliuoksen virtausnopeuden ollessa 2,0 ml / min. H₄L7:n retentioajaksi saatiin 5,0 min.

8.4. H₄Ls8:n synteesi

N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyyli)bentsyyli)-1,8-diamino-oktaania valmistettiin reaktioyhtälön 66 mukaan:



Synteesiin käytettiin:

- 433 mg (0,0030 mol) 1,8-diamino-oktaania
- 1,83 g (0,015 mol) 2,4-dimetyylifenolia (25 % ylimäärä)
- 0,450 g (0,015 mol) paraformaldehydiä (25 % ylimäärä)

Synteesi suoritettiin punnitsemalla lähtöaineet teflonastiaan, joka suljettiin tiiviisti. Astia asetettiin lämpökaappiin 120 °C:een tunniksi ja astian annettiin jäähtyä lähes huoneen lämpötilaan. Astia avattiin ja kellertävä jähmeä tuote uudelleenkiteytettiin liuottamalla se 20,0 ml:aan kuumaa asetonitriiliä ja pitämällä astiaa jääkaapissa yli yön.

Seuraavana aamuna saatu sakka suodatettiin ja kiteytettiin uudestaan asetonitriilistä. Synteesin saanto oli 1,0 g (1,53 mmol, 51 %) vaaleaa jauhetta.

Puhdasta ainetta saatiin liuottamalla 0,10 g raakatuotetta 9,0 ml:aan kuumaa asetonitriiliä ja lisäämällä 1,0 ml THF. Seoksen annettiin olla yli yön jääkaapissa. Seuraavana aamuna suodatettiin kirkkaita kiteitä 56 mg, joita käytettiin yhdisteen karakterisointiin.

H₄Ls8:n ¹H NMR-spektristä havaittiin seuraavat siirtymät: 8,3 ppm (s, 4H, aryyli OH), 6,83 ppm (s, 4H, aryyli H), 6,73 ppm (s, 4H, aryyli H), 3,64 ppm (s, 8H, N-CH₂-aryyli), 2,52 ppm (t, 4H, alkyyli N-CH₂), 2,22 ppm (s, 13H, aryyli-CH₃), 2,07 ppm (s, 12H, aryyli-CH₃), 1,62 ppm (m, 4H, alkyyli CH₂), 1,46 ppm (m, 4H, alkyyli CH₂) ja 1,26 ppm (m, 4H, alkyyli CH₂), (CDCl₃ 7,26 ppm).

H₄Ls8:n ¹³C NMR-spektristä havaittiin seuraavat siirtymät: 152 ppm (aryyli C-OH), 131 ppm (aryyli C), 129 ppm (aryyli C), 128 ppm (aryyli C), 124 ppm (aryyli C), 122 ppm (aryyli C), 55,9 ppm (N-CH₂-aryyli), 54,1 ppm (alkyyli N-CH₂), 30,0 ppm (aryyli-CH₃), 26,9 ppm (aryyli-CH₃), 26,8 ppm (alkyyli CH₂), 20,4 ppm (alkyyli CH₂) ja 16,0 ppm (alkyyli CH₂), (CDCl₃ 77,0 ppm).

Tuotteesta mitattiin HPLC kromatogrammi liuottamalla pieni määrä tuotetta THF:iin ja laimentamalla sitä metanolilla. HPLC kromatogrammi mitattiin noin 3340 psi:n paineessa puskuriliuoksen virtausnopeuden ollessa 2,0 ml / min. H₄L8:n retentioajaksi saatiin 5,6 min.

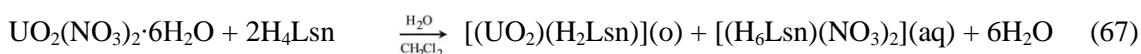
Alkuaineanalyysi osoitti tuotteen sisältävän (suluissa teoreettinen arvo) typpeä 4,24 % (4,11 %), hiiltä 77,3 % (77,5 %) ja vetyä 8,87 % (8,88 %). Tuotteen sulamispisteeksi mitattiin 140 °C (sulamisväli 140,3–140,6 °C). Aine on liukoinen dikloorimetaaniin, kloroformiin ja tetrahydrofuraaniin. Kuumana aine liukenee asetonitriiliin. Aine on liukenematon tai hyvin niukkaliukoinen veteen, metanoliin ja etanoliin. Aineen yksittäiskiteestä saatu rakenne on kuvattu sivulla 80.

9. Molybdeeni(VI)- ja kupari(II)kompleksien valmistaminen

Kokeellisessa osassa saadut metallikompleksit ja niiden valmistaminen on kuvattu aikaisemmin kirjallisessa osassa. Valmistetut yhdisteet, joiden rakenne saatiin määritettyä, olivat $[\text{Cu}_4(\text{Ls7})_2]$ (s. 31), $[(\text{MoO}_2)_2(\text{Ls7})(\text{MeOH})_2] \cdot 3\text{MeOH}(\text{s})$ (s. 35) ja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{Ls8})(\text{DMSO})_2]$ (s. 35).

9.1. Uranyyli-ionin uuttaminen ligandeilla $\text{H}_4\text{Ls5}$ – $\text{H}_4\text{Ls8}$ vedestä dikloorimetaaniin

Ligandien kykyä kompleksoimalla uuttaa uranyyli-ioneja vesiliuoksesta orgaaniseen liuokseen tutkittiin liuottamalla ligandi dikloorimetaaniin ja asettamalla tämän kerroksen päälle uranyylinitraattia sisältävä vesikerros. Kokeessa oletetaan tapahtuvan yhtälön 67 osoittama reaktio:



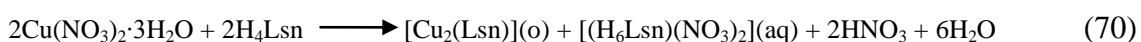
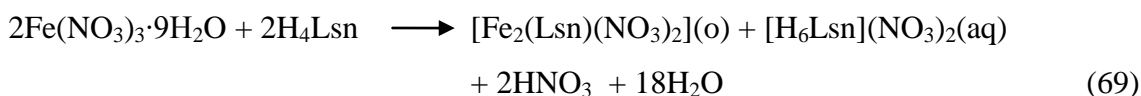
missä Lsn on tutkittava ligandi,

$n = 5$ – 8 ja o on uranyylikompleksi orgaanisessa faasissa.

Uuttoa tehostettiin voimakkaalla sekoituksella. Uraanin pitoisuutta vesikerroksessa seurattiin ottamalla vesikerroksesta 50 μl :n näytteitä määrääjain ja laimentamalla ne vedellä 10 ml:ksi. Näytteet analysoitiin ICP:llä mitaten kahdella eri aallonpituudella. Tulokset ovat sivulla 59.

9.2. Ligandien $\text{H}_4\text{L6}$ ja $\text{H}_4\text{L7}$ uutosselektiivisyys uranyyli-, rauta(III)-, ja kupari(II)ioneihin

Ligandien $\text{H}_4\text{Ls6}$ ja $\text{H}_4\text{Ls7}$ selektiivisyyttä uranyyli-, rauta(III)-, ja kupari(II)kompleksien muodostamisessa tutkittiin $[\text{UO}_2]^{2+}$ -, Fe(III)- ja Cu(II)ioneja sisältävässä kaksifaasisessa liuossysteemissä. Kokeessa oletetaan tapahtuvan reaktioyhtälöiden 68–70 osoittamat kokonaisreaktiot:



missä Lsn on tutkittava ligandi

$n = 6$ tai 7 ja o on kompleksi orgaanisessa faasissa

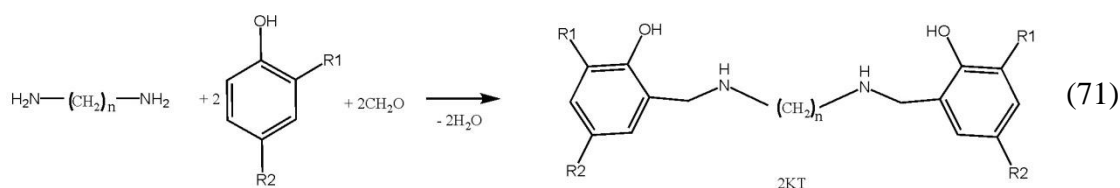
Ensin 0,2 mmol ligandia liuotettiin 4,0 ml:aan 1,1,2,2-tetrakloorietaania. Sitten 0,050 mmol $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:a, 0,050 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:a ja 0,050 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:a liuotettiin 4,0 ml:aan H_2O , jolloin $[\text{UO}_2]^{2+}$ -, $\text{Fe}(\text{III})$ - ja $\text{Cu}(\text{II})$ ionien pitoisuuksien suhde oli 1:1:1. Liuokset yhdistettiin koeputkessa, jolloin vesifaasi jäi ylemmäksi. Seosta sekoitettiin voimakkaasti magneettisekoitussauvalla. Metallien pitoisuutta tutkittiin ottamalla vesikerroksesta 50 μl :n näytteitä määrääjain ja laimentamalla ne vedellä 10 ml:ksi. Näytteet analysoitiin ICP:llä mitaten kahdella eri aallonpituudella. Tulokset on esitetty s. 60–61.

10. Yhteenveto ligandien synteeseistä

10.1. Yleistä ligandien synteeseistä

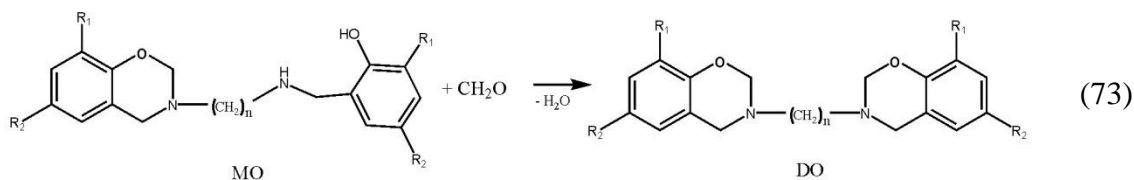
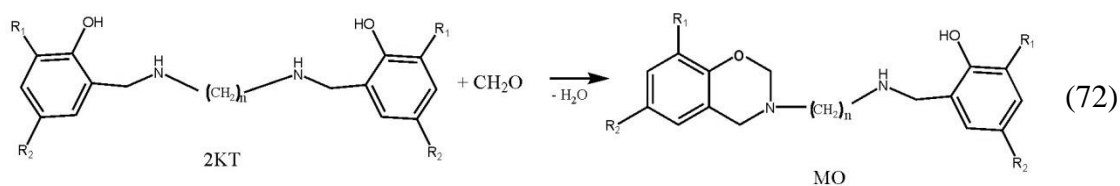
Ligandien synteetit onnistuivat parhaiten menetelmällä, jossa kaikki lähtöaineet siirrettiin samaan astiaan ilman liuotinta ja saatua seosta kuumennettiin lämpökaapissa 120 °C:ssa noin tunti. Fenolin ja formaldehydin n. 25 % ylimäärä amiiniin nähden paransi synteetin saantoa. Näin toimien raakatuotetta oli mahdollista saada noin puolen päivän työskentelyllä laboratoriossa.

Aineet valmistettiin siis yhden reaktioerän synteeseinä, jonka välivaiheita ei täysin tunneta. Voidaan kuitenkin olettaa reaktion etenevän vaiheittain. Esimerkiksi ensimmäinen vaihe voi olla fenolin ja formaldehydin reaktio kummankin typpiatomien kanssa muodostaen difenolituotteen (ks. reaktioyhtälö 71). Pitkä hiiliketju amiinissa aiheuttaa sen, ettei päättereagoimisen nopeuksissa ole suurta eroa.

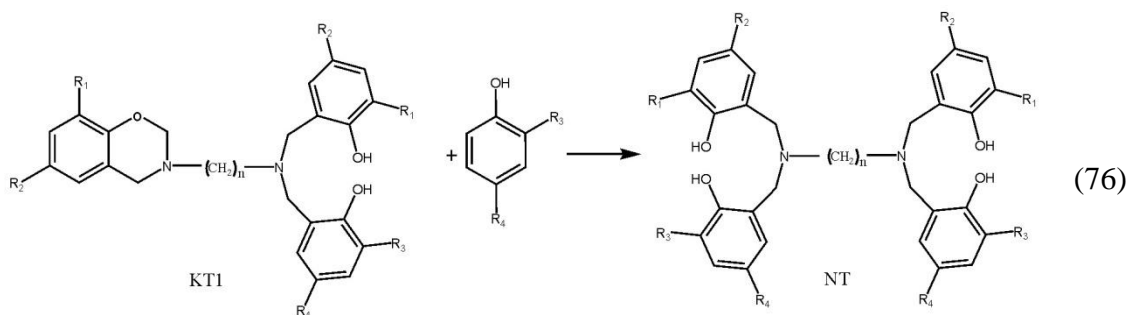
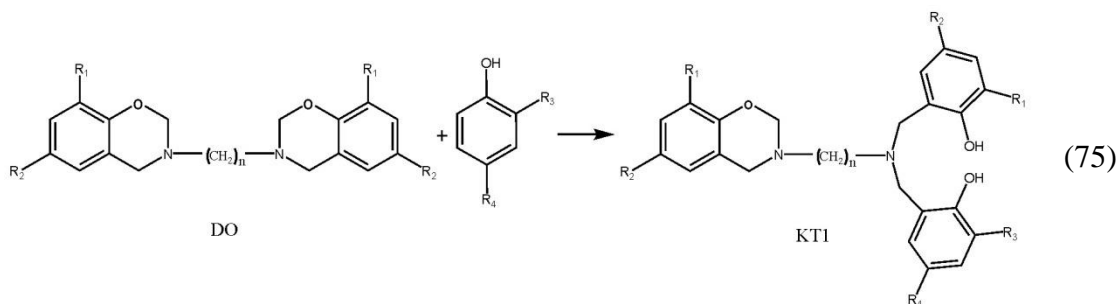
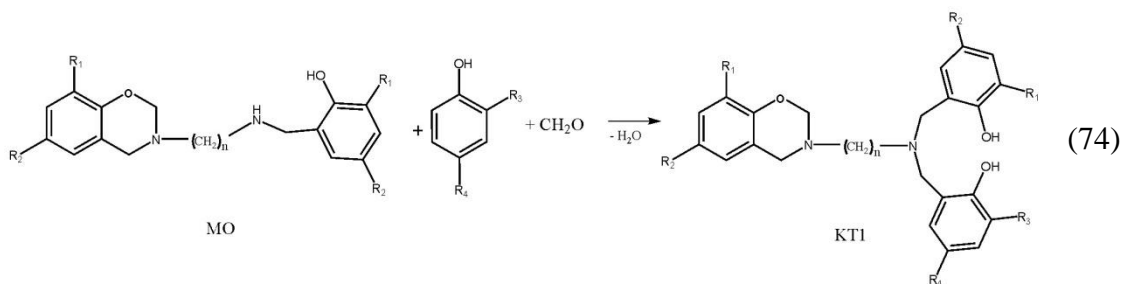


n on 5–8.

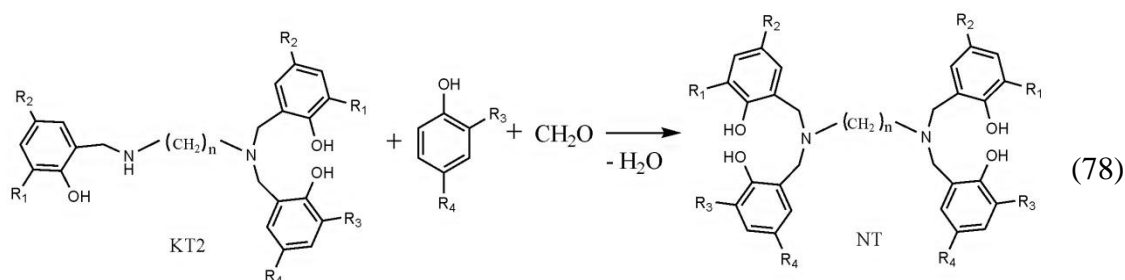
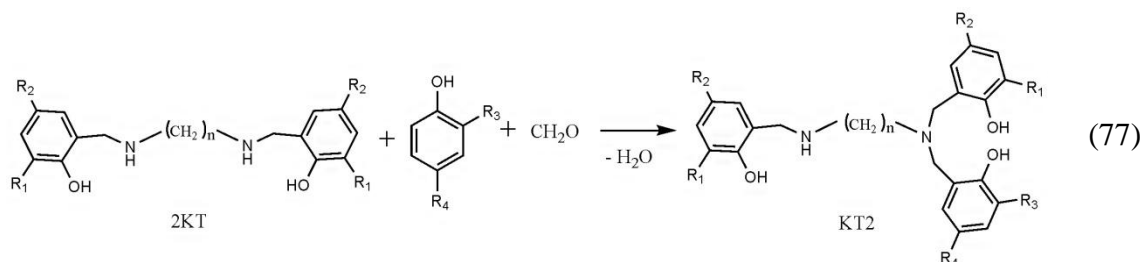
Fenoliryhmä on sen verran iso, että se voi muodostaa steristä estettä toisen samanlaisen ryhmän kiinnittymiselle. Tästä syystä ensimmäisen fenoliryhmän kiinnittymisen jälkeen aminofenoli (2KT) muodostaa nopeasti mono- (MO) ja dibentsoksatsiinia (DO) (reaktioyhtälöt 72–79).



Kolmannen ja neljännen fenoliryhmän kiinnittymisen tuotteisiin yhtälöissä 72–73 uskotaan steerisen esteen vuoksi olevan hitaampaa kuin kahden ensimmäisen. Bentsoksatsiinit (MO ja DO) reagoivat kolmi- ja nelikäsisiksi tuotteiksi seuraavasti (yhtälöt 74–76):



Samanaikaisesti voi tapahtua suorat mono-N-substituoitujen amiinien reaktiot formaldehydin ja fenolin kanssa tuottaen kolmi- ja nelikäätisiä muotoja (reaktioyhtälöt 77–78).



Lisäksi on mahdollista, että annetuista lähtöaineista muodostuu muita välituotteita. Synteessissä muodostuu vettä, joka osin erottuu synteessiprosessissa ja poistuu lopullisesti liuotinta haihdutettaessa. Tässä työssä ligandien synteetit suoritettiin suljetussa astiassa, mutta myöhemmin havaittiin, että saanto paranee, jos vesi pääsee haihtumaan kuumennuksen aikana.

10.2. H₄Ls5:n synteesi

H₄Ls5:n synteessissä (s. 67) suurin ongelma oli tuotteen saaminen kiteiseksi. Tuotetta yritettiin kiteyttää useista eri liuottimista, muun muassa asetonitriilistä, metanolista, etanolista ja tetrahydrofuraanista yhdessä veden ja heksaanin kanssa säilyttämällä liuosta vähintään yön yli pakastimessa. Kiteitä ei näillä menetelmillä kuitenkaan saatu lainkaan. Paras tulos saavutettiin suorittamalla uudelleenkiteytys kahdesti 90 %:lla etanolilla kylmässä (joko pakastimessa tai jääkaapissa) ja dekantoinnalla saatu seos kylmänä, koska aine oli saostunut siirappimaiseksi kerrokseksi astian pohjalle. Tällöin HPLC-analyysin mukaan tuloksena oli varsin puhdasta ligandia, jolloin puhdistuminen katsottiin riittäväksi kompleksointia varten. Puhdistuskertojen lisääminen neljään ei olennaisesti näyttänyt parantavan puhdistustulosta, mutta sen sijaan ne laskivat merkittävästi saantoa. Puhdistettu tuote on kellertävää hyvin viskoosia ja osittain venyvää ”muovimaista” tuotetta.

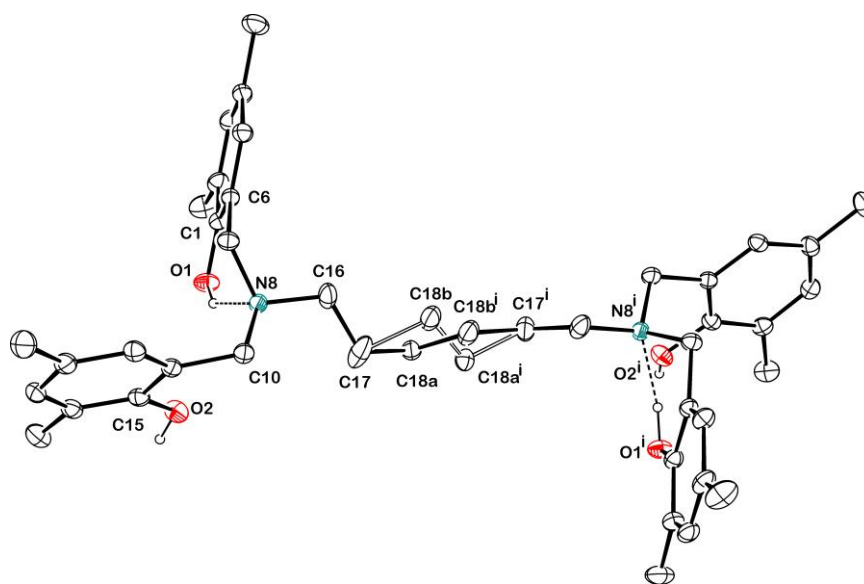
Aine voitiin puhdistaa hydrokloridina. Metanoli-vesi seoksesta saadut kiteet sisältävät kiderakenteessaan metanolia. Todennäköisesti metanoli on sitoutunut kiderakenteeseen varsin löyhästi, sillä kiteet rapautuvat kuivuessaan. Aineen hydrokloridista NMR:llä saadut tulokset kuitenkin osoittavat kiistattomasti N,N,N',N'-tetra(2-hydroksi-3,5-dimetyyli)libentsyyli-1,5-diaminopentaanihydrokloridin muodostumisen.

10.3. H₄LS6:n synteesi

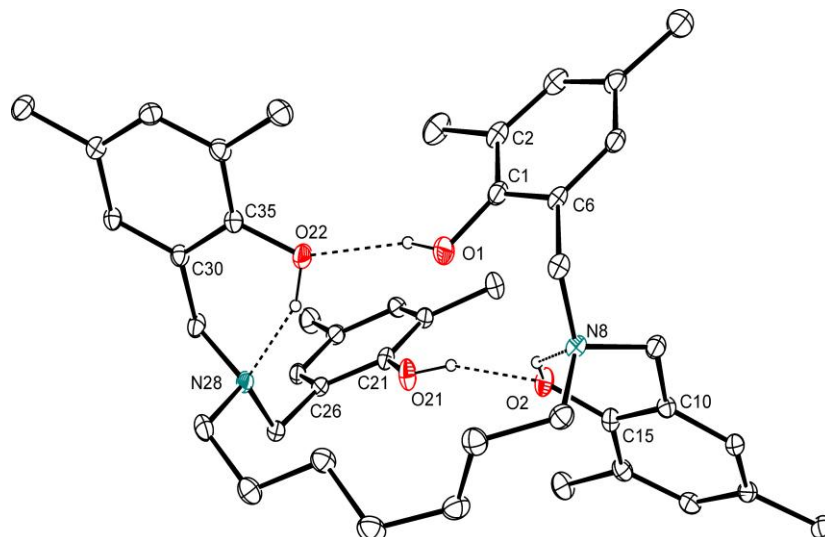
Valmistettu raakatuote on välittömästi astian avaamisen jälkeen vaaleaa, hieman kellertävää puuroa, joka jähmettyy nopeasti erittäin sitkeäksi. Huonon liukenevuuden takia puhdistamiseen kannattaa ryhtyä välittömästi reaktiotuotteen ollessa vielä hiukan lämmintä ja jokseenkin juoksevaa. Yhdisteen saostuminen THF-asetoni-vesi seoksesta vaikuttaa olevan hidaski reaktio, sillä suodatuksen jälkeen muodostui usein lisää sakkaa suodokseen jääkaapissa.

THF-asetoni-vesi seoksella saavutettua kidekokoja ei lukuisista yrityksistä huolimatta onnistuttu kasvattamaan, vaikkakin ligandin huono liukenevuus tavallisimpiin liuotimiin mahdollistaa erilaisia uudelleenkiteytysvaihtoehtoja. Lopputuote on valkeita tai läpinäkyviä hienojakoisia kiteitä.

Röntgendiffraktiolla määritetyn H₄LS6:n kiteen rakenteessa (kuva 112) ei ole liuotinmolekyylejä. H₄LS6 molekyylin rakenne kiinteässä tilassa on lineaarinen.



Kuva 112. H₄LS6:n rakenne kiinteässä tilassa.



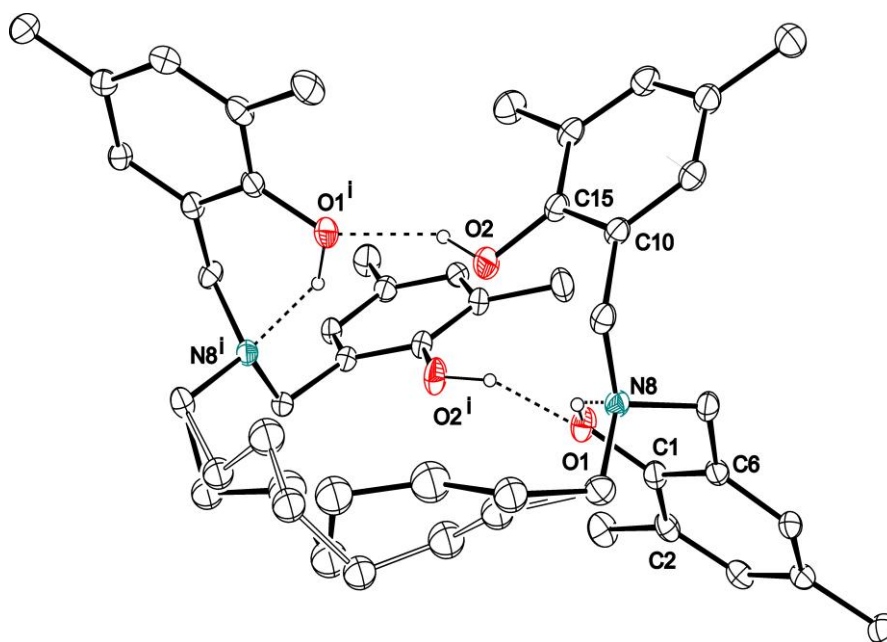
Kuva 113. H₄Ls7:n rakenne kiinteässä tilassa.

10.4. Ligandin H₄Ls7 synteesi

Yhdisteen H₄Ls7 synteessissä (s. 71) puhdistamiseen asetonitriilikiteytyksellä on syytä ryhtyä välittömästi astian avaamisen jälkeen reaktiotuotteen ollessa vielä hieman juoksevaa, sillä vaaleankeltainen puuro jähmettyy nopeasti erittäin sitkeäksi. Ensimmäinen puhdistuskerta asetonitriilillä tuottaa vaaleaa saostumaa, joka toisella puhdistuskerralla saostuu valkeina kiteinä, jotka ovat riittävän puhtaita jatkoreaktioihin. Kolmannella puhdistuskerralla saatiin värittömiä kiteitä, joissa H₄Ls7:n rakenne on kuvan 113 mukainen. Kiinteässä tilassa H₄Ls7 muodostaa rengasmaisen rakenteen, jota stabiloi renkaan sisäinen vetysidossysteemi.

10.5. H₄Ls8:n synteesi

Myös aineen H₄Ls8 synteessissä (s. 72) puhdistamiseen asetonitriilikiteytyksellä on syytä ryhtyä välittömästi astian avaamisen jälkeen. Tuotetta kiteytyy asetonitriilistä myös huoneen lämmössä jopa muutamien tuntien kuluessa. Tämän yhdisteen syntetisointi oli helpointa kaikista valmistetuista, sillä se on melko helppo puhdistaa asetonitriilikiteytyksellä. Myös H₄Ls8:n rakenne määritettiin röntgendiffraktiolla (kuva 114). Rakenne on tyypiltään samanlainen H₄Ls7:n kanssa.



Kuva 114. H₄Ls8:n rakenne kiinteässä tilassa.

Yhdisteen H₄Ls8 synteesiä pyrittiin optimoimaan muuttamalla astian kuumennusaikaa, lämpötilaa, sekä lähtöaineiden ainemääriä. Menetelmän kehitystyössä ei päästy kovin pitkälle, sillä erikoistyöhön käytettävä aika on rajallinen. Kuitenkin alustavina tuloksina voidaan todeta, että paras tulos saadaan, kun lämpökaapin lämpötila on 120 °C, reaktioaika on yksi tunti ja paraformaldehydin ja fenolin ylimäärä on ~25 %:a.

11. Yhteenveto kompleksoinneista

11.1. Yleistä

Kompleksointi valmistetuilla ligandeilla tuotti useissa tapauksissa hankalasti analysoitavia tuotteita. Työn laajentumisen välttämiseksi useiden kompleksien analyyseissä pyrittiin lähinnä kiteiden muodostamiseen. Kompleksoitumistutkimuksissa keskityttiin voimakkaimmin kompleksoivien 2+ ja 3+ arvoisten ionien tutkimiseen joko metallin nitraattisuolan tai asetyyliasetonaattikompleksin ollessa lähtöaineena. Pääsääntöisesti syntyneet kompleksit olivat hyvin niukkaliukoisia tavallisimpiin poolisiin ja poolittomiin orgaanisiin liuottimiin, mikä on tyypillistä polymeerisille tuotteille. Reaktiot ovat Lewisin happo-emäsvaihtoreaktioita.

Kompleksoinneissa käytettiin apuemäksenä trietyyliamiinia, joka on emäksenä samaa luokkaa kuin tutkitut ligandit ja se koordinoituu heikosti metalli-ioneihin. Metallionien hapetustilat säilyvät reaktioissa. Ligandien happo- tai emäsvakioiden arvoja ei määritetty.

Lähtökohtana oli tutkia reaktiota huoneen lämpötilassa. Joidenkin lähtöaineiden liukoisuuden parantamiseksi niitä jouduttiin kuumentamaan yhdessä liuottimen kanssa. Tällöin liuokset kuitenkin jäähdytettiin huoneen lämpötilaan ennen yhdistämistä muiden reagenssien kanssa. Kokeissa pyrittiin priorisoimaan ligandien H₄Ls8 ja H₄Ls7 käyttöä, joiden valmistaminen ja puhdistaminen oli suhteellisen nopeaa ja helppoa, vaikkakin uranyyli-ionin selektiivisyystutkimuksissa vahvimaksi kompleksinmuodostajaksi osoittautui ligandi H₄Ls6 (s. 59, kuva 109). Ligandin H₄Ls6 puhdistaminen osoittautui kuitenkin huomattavasti vaikeammaksi kuin ligandien H₄Ls7 ja H₄Ls8. Ligandia H₄Ls5 käytettiin vain vähän kompleksointikokeisiin sen hankalan valmistamisen takia.

11.2. Molybdeeni(VI):n kompleksointi

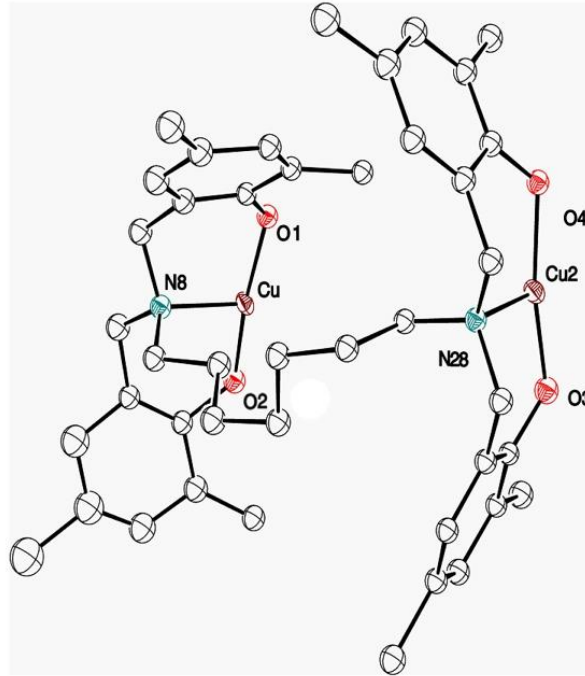
Kokeita tehtiin ligandeilla H₄Ls7 ja H₄Ls8. Liuottimina käytettiin metanolia (H₄Ls8) tai DMSO:n ja asetonitriilin seosta (H₄Ls7). Kummassakin kokeessa havaittiin reaktio, joka ilmeni liuoksen värin muuttumisena ja värillisen saostuman muodostumisena. Emäksenä kokeissa toimi asetyyliasetonaattianioni.

Aineilla H₄Ls7 ja H₄Ls8 valmistettujen molybdeeni(VI)kompleksien $[(\text{MoO}_2)_2(\text{Ls7})(\text{MeOH})_2] \cdot 3\text{MeOH}(\text{s})$ ja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{Ls8})(\text{DMSO})_2]$ rakenteet ja valmistaminen on kuvattu sivulla 35. Kummankin kompleksin kiteistä valittiin yksi, joka analysoitiin röntgenkristallografialla (kuvat 75–76 s. 35–36). Reaktioissa on mahdollista muodostua myös dimeeristä molybdaattia $[(\text{MoO}_2)_4(\text{Lsn})_2]$, jollaista muodostaa kupari(II)ioni (ks. s. 31). On myös mahdollista, että MoO₂²⁺ kationi reagoi vain toiselle puolelle ligandia. Näitä muotoja (dimeerinen- ja toiseen päähän sitoutunut muoto) ei kuitenkaan havaittu.

11.3. Kupari(II):n kompleksointi ligandilla H₄Ls7

Ligandin H₄Ls7 reaktiossa lähtöaineena oli kupari(II)nitraatti. Emäksenä toimi trietyyliamiini. Ligandin donoriatomeina ovat fenoksohapet ja amiinien tyypet. Lewisin haponä on kupari(II)ioni. H₄Ls7 ligandilla (sivu 31) saaduista kiteistä valittiin yksi,

joka analysoitiin röntgenkristallografialla. Rakenteen asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 115. Dimeerisen kompleksin $[\text{Cu}_4(\text{Ls7})_2]$ rakenne ja valmistaminen on esitetty kuvassa 71 sivulla 31.



Kuva 115. $\text{H}_4\text{Ls7}$ kuparikompleksin asymmetrinen yksikkö kiinteässä tilassa.

Lähteet

1. Ralph J. Fessenden, Joan S. Fessenden, Organic Chemistry 6th edition, **1998**, *Brooks/Cole Publishing Company ITP*, ss. 68–69, s. 517, s. 767.
2. a) Michael Arend, Bernhard Westermann, and Nikolaus Risch, Modern Variants of the Mannich Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 10044–1070.
b) J. Gerald Wilson, Phenolic Analogues of Amino Carboxylic Acid Ligands for ^{99m}Tc . IV* N-(2-Hydroxybenzyl)glysines (hbg), *Aust. J. Chem.*, **1990**, 43, 1283–1289.
3. a) William. J. Burke, 3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of p-Substituted Phenols with N,N-Dimethylolamines, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 609–612.
b) William. J. Burke, L. Bishope, L. Mortense Glennie, and W. N. Bauer Jr, A New Aminoalkylation Reaction. Condensation of Phenols with Dihydro-1,3-oxazines, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 3423–3427.
4. Cristine S. Higham, Daniel P. Dowling, Janet L. Shaw, Anil Cetin, Cristopher J. Ziegler and Joshua R. Farrell, Multidentate aminophenol ligands prepared with Mannich condensations, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 4419–4423.
5. Ademir Neves, Augusto S. Ceccato, Ivo Vencato, Yovonne P. Mascarenhas and Claudia Erasmus-Buhr, Synthesis, Structure and Electrochemical Characterization of a New Non-oxo Vanadium(IV) Complex, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 652–654.
6. Suttinun Phongtamrug, Kohji Tashiro, Mikiji Miyata, and Suwabun Chirachanchai, Supramolecular Structure of N,N-Bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine: Flexible Molecular Assembly Framework for Host without Guest and Host with Guest, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 21365–21370.
7. P. Amudha, M. Kandaswamy, L. Govindasamy, D. Velmurugan, Synthesis and Characterization of New Symmetrical Binucleating Ligands and Their μ -Phenoxo-Bridged Bicopper(II) Complexes: Structural, Electrochemical, and Magnetic Studies, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4486–4492.
8. Edit Y. Tshuva, Israel Goldberg, Moshe Kol, Zeev Goldschmidt, Zirconium Complexes of Amine-Bis(phenolate) Ligands as catalyst for 1-Hexene Polymerization: Peripheral Structural Parameters Strongly Affect Reactivity, *Organometallics*, **2001**, 20, 3017–3028.

9. Harri Sopo, Jukka Sviili, Arto Valkonen, Reijo Sillanpää, Uranyl ion complexes with aminoalcoholbis(phenolate) [O,N,O,O'] donor ligands, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1223–1232.
10. Harri Sopo, Ari Väisänen, Reijo Sillanpää, Uranyl ion complexes with long chain aminoalcoholbis(phenolate) [O,N,O,O'] donor ligands, *Polyhedron*, **2007**, 26, 184–196.
11. Leonard J. Prins, Myriam MBA Blázquez, Andrej Kolarović and Giulia Licini, Effective synthesis of ortho-substituted triphenol amines via reductive amination, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 2735–2738.
12. Annamalai Chandrasekaran, Roberta O. Day, and Robert R. Holmes, A New Class of Silatranes: Structure and Dynamic NMR Behavior, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1066–1072
13. JungWon Hwang, Kumar Govindaswamy and Stephen A. Koch, The Coordination Chemistry of amine triphenolate tripod ligands with iron(III). Old organic compounds but new tripod ligands, *Chem. Commun.*, **1998**, 1667–1668.
14. Masakazu Hirotsu, Masaaki Kojima and Yuzo Yoshikawa, "Mononuclear and Mixed-Valence Trinuclear Manganese Complexes Containing Tripodal Tetradentate Ligands. Phenolato, Carboxylato, and Alkoxo Bridges, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70, 649.
15. Laura Rodríguez, Elena Labisbal, Antonio Sousa-Pedrares, José Arturo García-Vázquez, Jaime Romero, María Luz Durán, José A. Real, and Antonio Sousa, Coordination Chemistry of Amine Bis(phenolate) Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9703–9714.
16. Harri Sopo, Ari Lehtonen, Reijo Sillanpää, Uranyl(VI) complexes of [O,N,O,N']-type diamino-bis(phenolate)ligands: Syntheses, structures and extraction studies, *Polyhedron*, **2008**, 27, 95–104.
17. Aurélie Philibert, Fabrice Thomas, Cristian Philouze, Sylvain Hamman, Eric Saint-Aman, and Jean Louis Pierre, Galactose Oxidase Models: Tuning Properties of Cu^{II}-Phenoxy Radicals, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3803–3812.
18. Stephane Menage, Gisele Gellon, Jean-Louis Pierre, Dacil Zurita, Eric Saint-Aman, A class of ligands designed as model for apogalactose oxidase, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1997**, 134, 785–791.

19. Shimazaki, Yuichi; Huth, Stefan; Hirota, Shun; Yamauchi, Osamu. Chemical Approach to the Cu(II)-Phenoxy Radical Site in Galactose Oxidase: Dependence of the Radical Stability on N-Donor Properties. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*, 1187–1195.
20. Masayasu Taki, Hideyuki Kumei, Shigenori Nagatomo, Teizo Kitagawa, Shinobu Itoh, Shunichi Fukuzumi, Active site models for galactose oxidase containing two different phenol groups, *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, *300–302*, 622-632.
21. Mauricio Lanznaster, Ademir Neves, Adailton J. Bortuzzi, Aline M. C. Assumpção, Ivo Vancato, Sergio P. Machado, and Sueli M. Drechsel, Electronic Effects of Electron-Donating and –Withdrawing Groups in Model Complexes for Iron-Tyrosine-Containing Metalloenzymes, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1005–101.
22. Jukka Sviili, Uranyyli-ionin fenolikompleksit ja Uraanin uuttaminen kaliksareenien avulla, *Pro Gradu tutkielma, Jyväskylän Yliopisto, Kemian laitos*, **2005**, 5–9.
23. Volker Böhmer, Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 713–745.
24. Karlin D. Kenneth, Progress In Inorganic Chemistry, *John Wiley & Sons, Inc.*, **1995**, *43*, 534-536.
25. Philip. D. Hampton, Tong Weidong, Si Wu, Eileen N. Duesler, Synthesis, X-ray Structure And Alkali-Metal Binding Properties of a New Hexahomotriazacalix[3]arene, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, *6*, 1127–1130.
26. Suttinun Phongtamrug, Buncha Pulpoka, Suwabun Chirachanchai, Inclusion Compounds Formed from N,N-bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine Derivates and Transition Metal Ions via Molecular Assembly, *Supramol. Chem.*, **2004**, *16*, 269–278.
27. Hiromi Saimiya, Yukinari Sumatsuki, Masaaki Kojima, Setsuo Kashino, Takashi Kambe, Masakazu Hirotsu, Haruo Akashi, Kiyohiko Nakajima and Tadashi Tokii, Antiferromagnetism induced by Successive protonation of terminal phenol groups of a bis(μ -phenoxide)-bridged dicopper(II,II) complex, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3737–3742.

28. Yuichi Shimazaki, Stefan Huth, Akira Odani, and Osamu Yamauchi, A Structural Model for the Galactose Oksidase Active Site which Shows Coiunteranion-Dependent Phenoxyl Radical Formatioin by Disproportionation, *Agnew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1666–1669.
29. Fabrice Thomas, Gisèle Gellon, Isabelle Gautier-Luneau, Eric Saint-Aman, and Jean-Louis Pierre, A Structual and Functional Model of Galactose Oxidase: Control of the One-Electron Oxidised Active Form through Two Differentiated Phenolic Arms in a Tripodal Ligand, *Agnew. Chem. Int. Ed* **2002**, *41*, 3047–3050.
30. Ari Lehtonen, Mikael Wasberg, Reijo Sillanpää, Dioxomolybdenum(VI) and - tungsten (VI) complexes with tetradentate aminobis(phenol) ligands, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 767–775.
31. Ivo Vencato and Ademir Neves, Synthesis and Structure of the New Complex Et₃NH[Fe(tben)], *Acta Cryst.*, **1994**, *C50*, 386–388.
32. Heike Hefele, E. Ludwig, W. Banske und Erhard Uhlemann, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxybenzsy)ethylendiamin (H₄tben). Kristallstruktur von Ti(tben), *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, *621*, 671–674.
33. Edit Y. Tshuva, Miriam Versano, Israel Goldberg, Moshe Kol, Hana Weitman, Zeev Goldschmidt, Titanium complexes of chelating dianionic amine bis(phenolate) ligands: an extra donor makes a big difference, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, *2*, 371–373.
34. Myriam Mba, Leonard J. Prins, Giulia Licini, C₃-Symmetric Ti(IV) Triphenolate Amino Complexes as Sulfoxidation Catalysts with Aqueous Hydrogen Peroxide, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 21–24.
35. Harri Sopo Uranyl(VI) Ion Complexes of Some Organic Aminobis(phenolate) ligands: Syntheses, Structures and Extraction Studies, Academic dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, **2008**, *Jyväskylän yliopisto*, ISBN 978-951-39-3086-8, ss. 16–17, s. 37–45.
36. Harri Sopo, Kamal Goljahanpoor, Reijo Sillanpää, Aminoalkylbis(phenolate) [O,N,O] donor ligands for uranyl(VI) ion coordination: Synthesis, structures, and extraction studies, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 3397–3408.
37. Harri Sopo, Reijo Sillanpää, Bis(5-tert-butyl-2-hydroxy-3-methylbenzyl)(6-hydroxyhexyl)ammonium chloride monohydrate, an anion receptor complex, *Acta Cryst.*, **2007**, *C63*, o386–o388.

38. Pierre Thuery, Martine Nierlich, Jacques Vicens, Hiroyuki Takemura, Base-induced variation of the coordination mode in a uranyl homoazacalixarene complex, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 3183–3187.
39. Thierry Toupance, Stuart R. Dubberley, Nicholas H. Rees, Ben R. Tyrrell and Philip Mountford, Zirconium Complexes of Diamine-Bis(phenolate) Ligands: Synthesis, Structures, and Solution Dynamics, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1367–1382.
40. Edit Y. Tshuva, Israel Goldberg, Moshe Kol, Hana Weitman, Zeev Goldschmidt, Novel zirconium complexes of amine bis(phenolate) ligands. Remarkable reactivity in polymerization of hex-1-ene due to an extra donor arm, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **2000**, *5*, 379–380.
41. Hugo E. Gottlieb, Vadim Kotlyar, Abraham Nudelman, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7512 – 7515.