

RESORSINAREENIEN METALLIKOMPLEKSIT

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Orgaanisen kemian pääaine

8.4.2011

Tiia-Riikka Tero

TIIVISTELMÄ

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisuusosa käsittelee resorsinareenien metallikomplekseja. Tarkastelussa on keskitytty erityisesti resorsinareenien metallikompleksien rakenteeseen ja koordinaatiogeometriaan. Tutkielma on jaoteltu siirtymä- ja alkalimetalleihin sitoutuviin resorsinareeneihin, ja nämä on jaoteltu vielä tarkemmin resorsinareenien mukaan.

Kokeellisen osan tarkoituksena oli syntetisoida terpyridiinifunktionalisoitu resorsinareeni, joka pystyy muodostamaan metallikomplekseja. Aromaattiset amiinit ovat typpiatomiansa takia mielenkiintoisia substituenttiryhmiä. Yhdisteen terpyridiinisillat ovat hyviä koordinoitumaan useisiin eri metalleihin, kuten sinkkiin ja kupariin, juuri typpiatomiansa ansiosta.

ESIPUHE

Tämä orgaanisen kemian pro gradu -tutkielman kokeellinen osuus tehtiin Jyväskylän yliopiston Nanoscience Centerissä touko- ja lokakuun 2010 välisenä aikana. Kirjallisuusosa aloitettiin tammikuussa 2011 ja saatiin valmiiksi huhtikuussa 2011. Professori Maija Nissinen ja Kaisa Helttunen toimivat tutkielman ja erikoistyön ohjaajina. Tutkielmassa käytetyn kirjallisen materiaalin etsimiseen käytettiin SciFinder Scholar -viitetietokantaa ja Jyväskylän yliopiston kirjastoa. Hakusanoina käytettiin muun muassa *resorcinarene*, *transition metal complexes*, *alkali metal complexes*, *metal binding cavitand* sekä näiden sanojen yhdistelmiä. Lisäksi hakuja tehtiin jo löydettyjen artikkelien kirjoittajien nimillä.

Haluan kiittää ohjaajiani Maija Nissistä ja Kaisa Helttusta hyvistä neuvoista, ajasta ja mielenkiinnosta tutkielmaani kohtaan. Kiitos myös Kirsi Salorinteelle ja Elisa Nauhalle, jotka auttoivat osaltaan askarruttavissa asioissa.

Suuri kiitos perheelleni ja avopuolisolleni tuesta ja avusta koiran ulkoiluttamisessa tutkielmani teon aikana.

Jyväskylässä 8.4.2011

Tiia-Riikka Tero

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|--|------------|
| TIIVISTELMÄ | I |
| ESIPUHE | II |
| SISÄLLYSLUETTELO | III |
| KÄYTETYT LYHENTEET | VII |
| KIRJALLISUUSOSA..... | 1 |
| 1 JOHDANTO | 1 |
| 2 RESORSINAREENIEN RAKENNE | 2 |
| 3 METALLIKOORDINAATIOKOMPLEKSIT | 4 |
| 3.1 Metallikompleksien sidokset | 4 |
| 3.2 Metallikompleksien syntetiikka..... | 6 |
| 4 SIIRTYMÄMETALLEIHIN KOORDINOITUVAT RESORSINAREENIT.. 7 | |
| 4.1 Yläkehästä metalleihin koordinoituvat resorsinareenit..... | 7 |
| 4.1.1 C-Metyyliresorsinareeni | 7 |
| 4.1.2 Kaksihampainen tioetteriresorsinareeniligandi | 8 |
| 4.1.3 Resorsinareeniesteri- ja resorsinareeniamidijohdannaiset..... | 11 |
| 4.1.4 Resorsinareenin tetrakis(aminometyyli)kavitandijohdannaiset | 13 |
| 4.1.5 Bis(pyridyylimetyyliamiini)resorsinareenikavitandi..... | 13 |
| 4.1.6 Tetrafosfiniittoresorsinareeni | 15 |
| 4.1.6.1 Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat hopea(I)kompleksit..... | 15 |
| 4.1.6.2 Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat rodium(I)kompleksit..... | 18 |
| 4.1.6.3 Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat hopea(I)- ja kupari(I)halidikompleksit..... | 20 |
| 4.1.6.4 Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat elohopea(II)halidikompleksit | 24 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.1.6.5 | Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat kulta(I)halidikompleksit | 26 |
| 4.1.7 | Tetrakis(tiofosfinaatto)resorsinareeni..... | 29 |
| 4.1.8 | Fosfiinikavitandijohdannaiset | 33 |
| 4.1.9 | Oktapropargyyliresorsinareenijohdannaiset..... | 35 |
| 4.2 | Alakehästä metalleihin koordinoituvat resorsinareenit | 36 |
| 4.2.1 | Tetraisonikotinaattikavitandijohdannaiset | 36 |
| 4.2.2 | Tetrasyano- ja tetra-aminoresorsinareenit | 40 |
| 4.3 | Kapselirakenteet..... | 41 |
| 4.3.1 | Iminodietikkahapporesorsinareenikapselit | 41 |
| 4.3.2 | Pyridyylisubstituoitujen resorsinareenien kapselit..... | 43 |
| 4.3.3 | Monoetynyylipyridiini-tribentsonitriilikavitandikapselit | 46 |
| 4.3.4 | Tetrafosfiniittoresorsinareenikapselit | 50 |
| 5 | ALKALIMETALLEIHIN KOORDINOITUVAT RESORSINAREENIT | 52 |
| 5.1 | Pyrogallareenijohdannaiset..... | 53 |
| 5.2 | Tetrametoksiresorsinareeni-bis-kruunueetterit | 57 |
| 5.3 | Tetrametoksiresorsinareeni-tribentso-bis-kruunueetterit | 60 |
| 6 | YHTEENVETO..... | 62 |
| | KOKEELLINEN OSA..... | 64 |
| 7 | TYÖN TARKOITUS..... | 64 |
| 8 | SYNTEESIEN MEKANISMIT..... | 68 |
| 8.1 | Bromausreaktiot..... | 68 |
| 8.1.1 | Nukleofiinen aromaattinen substituutioreaktio | 69 |
| 8.1.2 | Radikaalibromaus | 70 |
| 8.1.3 | Bentsyyllisen aseman bromaus <i>N</i> -oksidin kautta..... | 71 |
| 8.2 | Halogeeni-litiumvaihtoreaktiot..... | 72 |
| 8.2.1 | Organolitiumyhdisteen transmetallaatio..... | 72 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 8.2.2 | Organolitiumyhdisteen nukleofiilinen substituutio karbonyylihiileen | 73 |
| 8.3 | Stille-kytkentäreaktio | 73 |
| 8.4 | Natriumboorihydridipelkistys | 74 |
| 8.5 | Lewisin happokatalysoitu kondensaatioreaktio | 75 |
| 8.6 | Hydroksyyli ryhmän tosylointi | 76 |
| 8.7 | Eetterin muodostuminen S _N 2-reaktiolla | 77 |
| 9 | KÄYTETYT LAITTEET JA MENETELMÄT | 78 |
| 10 | KÄYTETYT REAGENSIT | 79 |
| 11 | SYNTEESIOHJEET | 81 |
| 11.1 | 2-Bromi-6-pikoliini (114) | 81 |
| 11.2 | 2-Tributyylitannyyli-pikoliini (115) | 82 |
| 11.3 | 6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini (116) | 83 |
| 11.4 | 6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini- <i>N,N'</i> -dioksidi (117) | 85 |
| 11.5 | 6,6''-Bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiini (118) | 88 |
| 11.5.1 | Bromaus <i>N</i> -oksidin kautta | 88 |
| 11.5.2 | Radikaalibromaus | 90 |
| 11.6 | 6-(Bromimetyyli)-6'-metyyli-2,2':6',2''-terpyridiini (130) | 91 |
| 11.7 | Tetrametoksiresorsinareeni (119) | 93 |
| 11.8 | Terpyridiinisilloitettu tetrametoksiresorsinareeni (120) | 95 |
| 11.9 | 2-Bromi-6-pyridiinikarboksaldehydi (121) | 97 |
| 11.10 | 2-Bromi-6-pyridylikarbinoli (122) | 98 |
| 11.11 | Tetrametoksiresorsinareenipodandi (6-bromi-2-pyridinyyli)metyyli ryhmillä (124) | 100 |
| 11.12 | Tosyloitu etyleeniglykoli (125) | 102 |
| 11.13 | Tetrametoksiresorsinareenipodandi tosyloiduilla etyleeniglykoliryhmillä (126) | 103 |

| | |
|---|------------|
| 11.14 Tetrametoksiresorsinareeni-podandi 2-((6-bromi-2-pyridinyyli) metoksi)etyyliryhmällä (127) | 106 |
| 12 YHTEENVETO | 107 |
| 13 VALMISTETUT YHDISTEET | 109 |
| 14 KIRJALLISUUSLUETTELO | 110 |

KÄYTETYT LYHENTEET

| | |
|------------------------------------|--|
| Ac | Asetaatti |
| AIBN | Atsabisobutyylinitriili |
| Ar | Aromaattinen |
| Bipy | Bipyridiini |
| <i>t</i> -Bu | <i>tert</i> -Butyyli |
| <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Butyylilitium |
| <i>t</i> BuOK | Kalium- <i>tert</i> -butoksidi |
| COD | Syklo-oktadieeni |
| <i>m</i> CPBA | <i>meta</i> -Klooriperoksibentsoehappo |
| DB-18-C6 | Dibentso-18-kruunu-6 |
| DMF | Dimetyyliformamidi |
| Dppp | 1,3-Bis(difenyylifosfiino)propaani |
| Eq | Ekvivalentti |
| EPR | Elektroniparamagneettinen resonanssi |
| ESI-MS | Elektronisuihkuionisointimassaspektrometri |
| Et | Etyyli |
| Et ₃ N | Trietyyliamiini |
| FAB-MS | Nopea atomipommitusmassaspektrometri |
| HMBC | Heteroytiminen monisidoskorrellaatio |
| MALDI-MS | Matriisiavusteinen laserdesorptio/ionisaatio massaspektrometri |
| Me | Metyyli |
| MeCN | Asetonitriili |
| MeOH | Metanoli |
| NBS | <i>N</i> -bromisukkinimidi |
| NMR | Ydinmagneettinen resonanssi |
| Pd(PPh ₃) ₄ | Tetrakis(trifenyylifosfiini)palladium |
| Ph | Fenyyl |
| Pr | Propyyli |
| Tf | Trifluorimetaanisulfonaatti |
| THF | Tetrahydrofuraani |
| TLC | Thin layer chromatography, ohutlevykromatografia |

| | |
|----------------|---|
| Ts | Tosyyli |
| <i>p</i> -TsCl | <i>para</i> -Tolueenisulfonyylikloridi |
| UV-vis | Näkyvän ja ultravioletin alueen spektroskopia |
| Å | Ångström, 10^{-10} m |

KIRJALLISUUSOSA

1 JOHDANTO

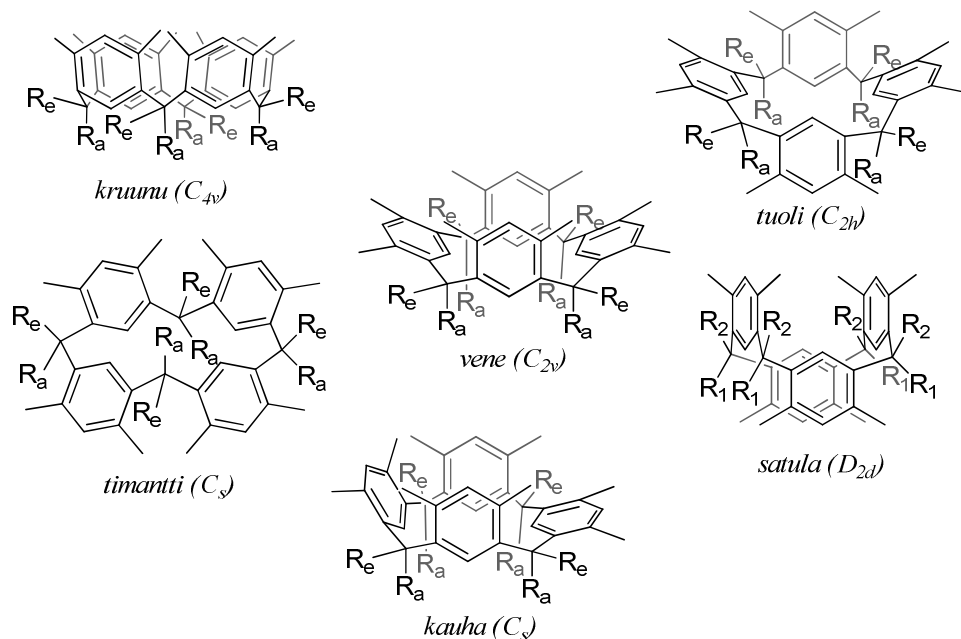
Resorsin[4]areenit ovat makrosyklisiä supramolekyylejä, jotka koostuvat metiinisoltojen avulla yhteen liitetystä neljästä resorsinolirenkaasta.¹ Tässä tutkielmassa resorsinareeni-nimellä viitataan juuri nelirenkaiseen resorsinareeniin. Resorsinareenien perusrakennetta voidaan muokata siten, että yläkehän resorsinolirenkaiden hydroksyyli-ryhmät korvataan muilla funktionaalisilla ryhmillä tai renkaan hydroksyyli-ryhmien väliseen hiileen eli niin kutsuttuun 2-paikkaan liitetään funktionaalinen ryhmä. Resorsinareenien metiinisoltojen substituentteja muokkaamalla saadaan myös isännän alakehälle uusia funktionaalisia ominaisuuksia.

Resorsinareenit ovat tärkeitä supramolekyyliekemian isäntämolekyylejä, sillä ne sitoutuvat hyvin eri vierasmolekyyleihin tai -ioneihin niiden aromaattisen kuppimaisen onkalon ja hydroksyyli-ryhmien ansiosta. Lisäksi niiden runko on helposti muokattava.¹ Uusilla funktionaalisilla ryhmillä voidaan parantaa resorsinareenin sitoutumisominaisuuksia vierasmolekyylejä ja -ioneja kohtaan. Esimerkiksi typpiatomit koordinoituvat hyvin useisiin siirtymämetallikationeihin. Siirtymämetallikationien lisäksi resorsinareenien tiedetään koordinoituvan eri alkalimetallikationeihin. Kuten yleisesti supramolekyyliekemiassa myös resorsinareenien metallikompleksien tutkimuksessa lähtökohtana ovat usein biologiset mallit.² Esimerkiksi bis(pyridyylimetyyliamiini)resorsinareeniligandia, joka koordinoituu kuparikationeihin, käytetään mallintamaan bioepäorgaanista katalyysejä.³ Lisäksi resorsinareenimetallikompleksien kapselirakenteita voidaan hyödyntää vierasmolekyylien eristämisessä ympäristöstä.^{4,5}

Metalli-ionien lisäksi resorsinareeneilla, etenkin niiden tioetterijohdannaisilla, tiedetään olevan vuorovaikutuksia myös metallipintojen, esimerkiksi kultapintojen, kanssa.⁶ Tässä tutkielmassa keskitytään kuitenkin resorsinareeniligandien koordinoitumiseen yksittäisiin metalli-ioneihin.

2 RESORSINAREENIEN RAKENNE

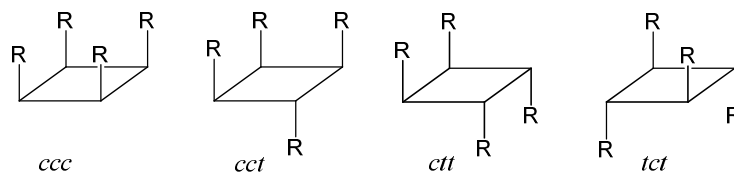
Resorsinareenin rakenne voidaan jakaa kahteen osaan: ylä- ja- alakehään.^{2a} Yläkehä koostuu makrosyklisasta ja sen resorsinolirenkasiin liittyneistä substituenteista. Alakehäksi puolestaan luokitellaan metiinisiltoihin liittyneet hiiliketjusubstituentit. Neljästä yhteenliitetystä resorsinolirenkaasta koostuvilla resorsin[4]areeneilla on useita eri konformaatioita.¹ Resorsinareenin makrosyklin mahdolliset konformaatiot ovat kruunu- (C_{4v}), vene- (C_{2v}), tuoli- (C_{2h}), timantti- (C_s) satula- (D_{2d}) ja erittäin harvinainen kauhamuoto (C_s) (Kuva 1).^{1,7} Tavallisin konformaatio funktionalisoimattomalle resorsinareenille on kruunukonformaatio, jota stabiloivat molekyylin sisäiset vetysidokset.^{2b}



Kuva 1. Resorsinareenin makrosyklin konformaatiot, resorsinolirenkaiden hydroksyyliiryhmät puuttuvat kuvasta selkeyden vuoksi.^{1,7}

Resorsinareenin resorsinolirenkaita yhdistäviin metiinisiltoihin on sitoutunut substituentti, joka voi olla hyvin pieni, kuten $-CH_3$, funktionalisoitu hiiliketju tai ryhmä tai pidempi hiiliketju.¹ Nämä substituentit voivat olla *cis*- (*ccc*), *cis-cis-trans* (*cct*), *cis-trans-trans* (*ctt*) tai *trans-cis-trans* -asennossa toisiinsa nähden (Kuva 2). Jokainen metiinisillan substituentti voi olla lisäksi joko ekvatoriaalisessa tai aksiaalisessa asemassa. Yhdistelemällä kaikki kolme stereokemiallista ominaisuutta resorsinareenilla

on suuri määrä mahdollisia stereoisomereja, mutta kokeellisesti on havaittu vain joitakin näistä.



Kuva 2. Metiinisoltojen substituenttien koordinaatiot.¹

Resorsinareenit ovat tärkeitä supramolekyylidemian isäntämolekyylejä, sillä ne sitoutuvat hyvin eri vierasmolekyyleihin tai -ioneihin, kuten metalli-ioneihin, niiden π -aromaattisen kuppimaisen onkalon ja hydroksyyliyhmiensä ansiosta.¹ Resorsinareenien aromaattisten renkaiden hydroksyyliyhmiä voidaan substituoida erilaisiksi funktionaalisiksi ryhmiä, mikä parantaa eri metallien koordinoitumista resorsinareeniin. Esimerkiksi fosfinitoryhmiä sitoutuvat hyvin useisiin eri siirtymämetallikationeihin.⁸⁻¹¹ Hydroksyyliyhmiä voidaan myös linkittää siltamaisiksi rakenteiksi, jota kutsutaan kavitaandiksi. Kavitaandi-nimen keksi Donald Cram¹² vuonna 1982 kuvaamaan synteettisiä orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät koveran onkalon. Kavitaandin resorsinolirenkaiden väliset sillat jäykistävät konformaation kruunumuotoon, joka lisää ennaltajärjestytyä ja parantaa täten sitomista.¹ Onkalo on jo itsessään tarpeeksi suuri mahdollisille vierasmolekyyleille. Kovera pinta mahdollistaa myös eri funktionaalisten ryhmiä, jotka olisivat muuten onkalon sisässä, asettumisen lähelle substraatin sitoutumiskohtia.¹³ Resorsinolirenkaan 2-paikkaan, joka on hydroksyyliyhmiin sitoutuneiden hiilien välissä, voidaan myös lisätä koordinoitumista edistävä substituentti.¹ Esimerkiksi bis(pyridyylimetyyliamiini)resorsinareenikavitaandin 2-paikoissa olevat bis(pyridyylimetyyliamiini)ligandit mahdollistavat resorsinareenin koordinoitumisen kuparikationeihin.³

3 METALLIKOORDINAATIOKOMPLEKSIT

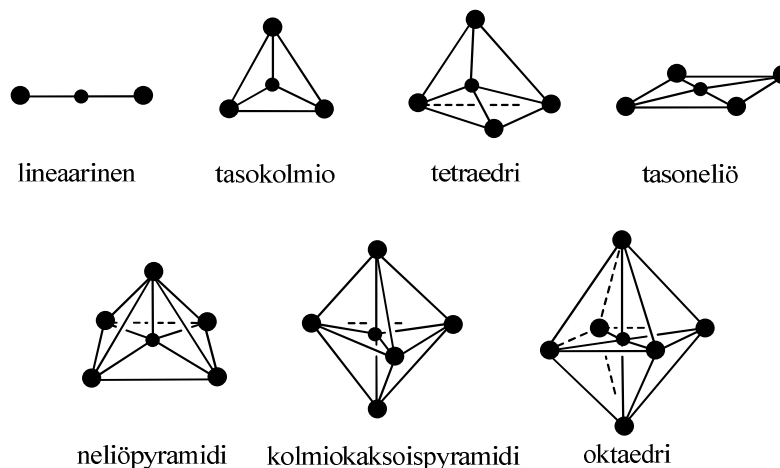
3.1 Metallikompleksien sidokset

Metallikoordinaatiokompleksin sidokset vaihtelevat täysin ionisista ionidipolivuorovaikutuksista, joissa ligandin elektronipari sitoutuu positiivisesti varautuneeseen metalli-ioniin, täysin kovalenttisiin, joissa ligandin ja metalli-ionin valenssiorbitaalit ovat kokonaan päällekkäisiä.^{2c} Useimpien kompleksien sidokset ovat jotain näiden kahden väliltä. Sidoksen luonteeseen vaikuttaa metallin varaus, koko ja ligandin luonne. Pienet, korkeasti varaukselliset ja täyden valenssikuoren omaavat ionit, kuten Na^+ tai Al^{3+} , muodostavat tavallisesti ionisia yhdisteitä.

Koordinaatioyhdiste tai -kompleksi syntyy, kun ligandi (elektroniparin luovuttaja) eli Lewisin emäs sitoutuu metalli-ioniin (elektroniparin vastaanottaja) eli Lewisin happoon.¹⁴ Koordinaatiokompleksin muodostavan metallin ja ligandimolekyylien välillä on oltava komplementaarisuutta eli yhteensopivuutta.¹⁵ Metallionin täytyy olla sopivan kokoinen ja varaukseltaan ja muodoltaan soveltuva sopiakseen yhteen tietyn makrosykliligandin kanssa. Ligandin ja metalli-ionin sopivuuteen vaikuttaa myös HSAB-periaate (Hard binds hard and soft binds soft), jonka osoittaa, että kovat hapot muodostavat stabiilimpia komplekseja kovien emästen kanssa kuin pehmeiden.^{2c} Pehmeät emäkset puolestaan muodostavat stabiileja komplekseja pehmeiden happojen kanssa. Kovilla hapoilla ja emäksillä on pieni atomisäde, korkea hapetusaste, matala polarisoituminen ja suuri elektronegatiivisuus, kun taas pehmeillä hapoilla ja emäksillä on suuri atomisäde, matala hapetusaste, korkea polarisoituminen ja pieni elektronegatiivisuus. Kovien emäksien HOMO:lla (korkein miehitetty molekyyliorbitaali) on matala energiatila ja kovien happojen LUMO:lla (matalin miehittämätön molekyyliorbitaali) on korkea energiatila. Pehmeiden emäksien HOMO:lla on korkeampi energiatila kuin kovilla emäksillä ja pehmeiden happojen LUMO:lla on matalampi energiatila kuin kovilla hapoilla.

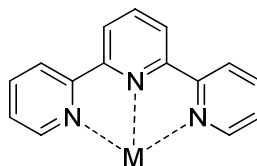
Keskusmetalli-ionin koordinaatioluku kertoo, kuinka monta elektroniparin luovuttaja-atomia siihen voi sitoutua.¹⁴ Yleensä metallien koordinaatioluku on neljä, jolloin kyseessä on tasoneliömäinen tai tetraedrinen geometria, tai kuusi, jolloin geometria on

oktaedrinen, mutta myös harvinaisempia koordinaatiolukuja 2–9 on havaittu (Kuva 3). Suurilla lantanoidi-ioneilla (La^{3+} – Lu^{3+}) koordinaatioluvut 8–12 ovat jopa tavallisia.^{2c} Kompleksin metallikeskuksen ympärille pakkautuvien ligandien lukumäärä riippuu siis metallin koordinaatioluvusta ja geometriasta. Koordinaatiogeometriat voivat olla epäsäännöllisiä ja riippuvat ligandin geometriasta etenkin, jos kyseessä on makrosyklinen yhdiste. Siirtymämetallien koordinaatio on kuitenkin melko ennalta määrätty. Alkali- ja maa-alkalimetallien koordinaatioluku ei ole yhtä tarkka kuin siirtymämetalleilla niiden kemiallisen luonteen vuoksi.



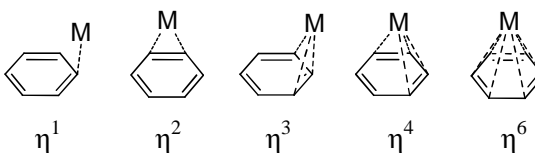
Kuva 3. Koordinaatiogeometriat.¹⁶

Ligandit luokitellaan yleisesti niiden elektroniparin luovuttavan atomin mukaan.^{14,16} Ligandeja, joilla on ainoastaan yksi elektroniparin luovuttava atomi, kutsutaan yksihampaisiksi ligandeiksi. Kaksihampainen ligandi sitoutuu nimensä mukaisesti metalli-ioniin kahdella sitoutumiskohdalla. Kaksihampaisen ligandin kelaattirakenne on huomattavasti stabiilimpi kuin yksihampaisen, koska reaktion entropia on jakautunut suosiollisemmin kokonaisenergiassa ja koska saman molekyylin toisen elektroniparin luovuttaja-atomi sitoutuu metalli-ioniin huomattavasti nopeammin ja helpommin kuin elektroniparin luovuttaja-atomi toisesta erillisestä ligandista. Tämä johtuu siitä, että saman molekyylin elektroniparin luovuttaja-atomi on metalli-onia avaruudellisesti lähempänä kuin kokonaan uuden molekyylin ligandiatomi.^{2d} Ilmiötä kutsutaan kelaattiefektiksi. Kelaattiefektin tuottama stabiilisuus riippuu ligandimolekyylin ja metalli-ionin muodostavan kelaattirenkaan koosta. Viisirengas on optimaalisin geometria etenkin suuremmilla kationeilla, koska siinä rengas joutuu venymään vähiten. Kolmihampaiset ligandit, kuten terpyridiini, muodostavat kaksi kelaattirengasrakennetta kolmen elektroniparin luovuttaja-atomin sitoutuessa metalli-ioniin, mikä jäykistää kompleksin rakennetta huomattavasti (Kuva 4).^{14,16}



Kuva 4. Terpyridiini kolmihampaisena ligandina.^{14,16}

Metallikoordinaatiokomplekseissa yleisiä ligandiatomeja ovat happiatomit, jotka voivat sitoa erityisesti kovia Lewisin happoja, kuten alkalimetallikationeja.^{2e} Siirtymämetallit ovat luonteeltaan pehmeämpiä, joten ne muodostavat stabiilimpia komplekseja sitoutuessaan pehmeämpiin ligandiatomeihin kuten typpeen, rikkiin tai fosforiin. Happiatomit ovat kuitenkin yleisiä myös siirtymämetallikationien koordinaatiossa, esimerkiksi *C*-metyyliresorsinareeni koordinoituu hydroksyyliyhmiensä avulla kahteen hopea(I)kationiin.¹⁷ Metallikationeilla on metallikoordinaatiosidosten lisäksi kationi- π -vuorovaikutusta aromaattisten renkaiden kanssa.¹⁸ Metallikationin ja aromaattisen renkaan vuorovaikutuksen koordinaatio voidaan jakaa viiteen erilaiseen sitoutumistyyppiin, jotka nimetään η -termien avulla (Kuva 5). Kun metallikationilla on vuorovaikutus ainoastaan aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa, koordinaatio on nimeltään η^1 . η^2 -Koordinaatiossa metallikationi on sitoutunut kahteen hiiliatomiin, η^3 -koordinaatiossa kolmeen ja η^4 -koordinaatiossa neljään. Mikäli kationi on renkaan keskellä ja koordinoitunut kaikkiin kuuteen hiiliatomiin, koordinaatio on nimeltään η^6 .



Kuva 5. Metallikationin kationi- π -vuorovaikutuksen koordinaatiot aromaattisen renkaan kanssa.¹⁸

3.2 Metallikompleksien syntetiikka

Yleensä metallikoordinaatiokompleksit valmistetaan yksinkertaisesti sekoittamalla liuoksessa keskenään ligandi ja metallisuola, jonka metallilla on sopiva hapetusluku.^{2c} Kaikki metalli-ionit eivät kuitenkaan reagoi ligandin kanssa nopeasti, kuten Cr(III):n ja Co(III):n muodostamat inertit kompleksit, jotka valmistetaan usein Cr(II):sta ja

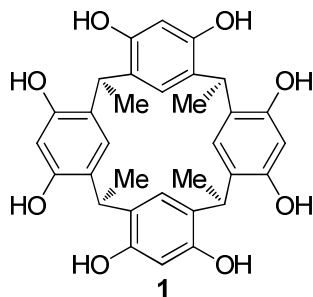
Co(II):sta. Ensimmäisen jakson siirtymämetallit ovat usein hydratoituneita. Hydraatti-ioni voidaan korvata helposti voimakkaammin koordinoituvalla ligandilla.

4 SIIRTYMÄMETALLEIHIN KOORDINOITUVAT RESORSINAREENIT

Siirtymämetalleiksi kutsutaan alkuaineita, jotka kuuluvat jaksollisen järjestelmän ryhmiin 3-12.¹⁹ Sinkki, kadmium ja elohopea jätetään joskus pois siirtymämetalleista, koska niiden *d*-orbitaali on kokonaan täyttynyt eikä osittain vajaa, kuten muilla siirtymämetalleilla. Tässä kappaleessa on kuitenkin huomioitu myös elohopeaan koordinoituvat resorsinareenit.¹⁰

4.1 Yläkehästä metalleihin koordinoituvat resorsinareenit

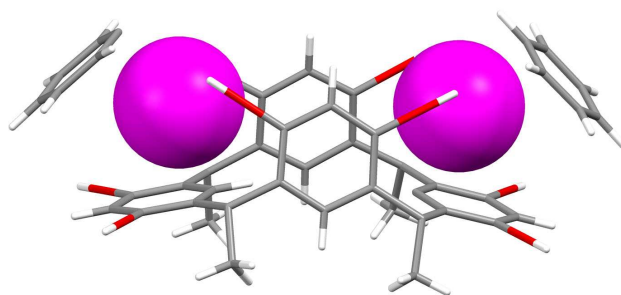
4.1.1 C-Metyyliresorsinareeni



Kuva 6. C-Metyyliresorsinareeni **1**.¹⁷

C-Metyyliresorsinareeni **1** (Kuva 6) muodostaa hopea(I)suolojen kanssa dimeerisen kompleksin metallikoordinaation ja kationi- π vuorovaikutusten avulla.¹⁷ Hopeakompleksi kiteytyy monokliinisessä kidejärjestelmässä *C2/c* ja sen alkeiskopissa on neljä resorsinareenimolekyyliä **1**, joihin on sitoutunut kaksi hopea-iona. Kompleksin rakenne koostuu resorsinareenista, johon on koordinoitunut kaksi hopea-iona, ja kahdesta hopea-ioneihin koordinoituneesta bentseenirenkaasta sekä kahdesta ei-vuorovaikuttavasta perkloraattianionista (Kuva 7). Metallikeskusten etäisyys toisistaan on 7,41 Å ja molemmat koordinoituvat resorsinareenin kahteen hydroksyyliiryhmään,

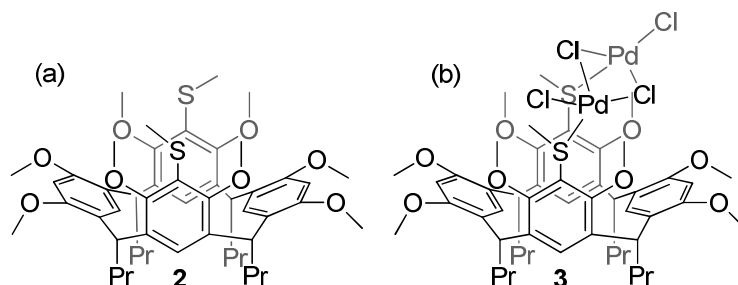
η^1 -koordinaatiolla aromaattiseen renkaaseen sekä erilliseen bentseenimolekyylin epäsymmetrisellä tetraedrisellä geometrialla. Makrosyklisen resorsinareenin **1** koordinoituminen hopeaioniin on erittäin mielenkiintoista, sillä metalli-ionilla on samanaikaisesti vuorovaikutusta pehmeään donorin, aromaattiseen hiiliatomin, sekä kovan, resorsinareenin hydroksyyliiryhmän happiatomin, kanssa. Resorsinareeni **1** on venekonformaatioissa, jolloin vastakkaiset resorsinolirenkaat ovat symmetrisesti toisiinsa nähden: toiset vertikaalisesti pystysuorassa ja toiset taipuneina horisontaalisen tason alapuolelle.



Kuva 7. C-Metyyliresorsin[4]areenin **1** muodostama hopeakompleksin kiderakenne.¹⁷

4.1.2 Kaksihampainen tioetteriresorsinareeniligandi

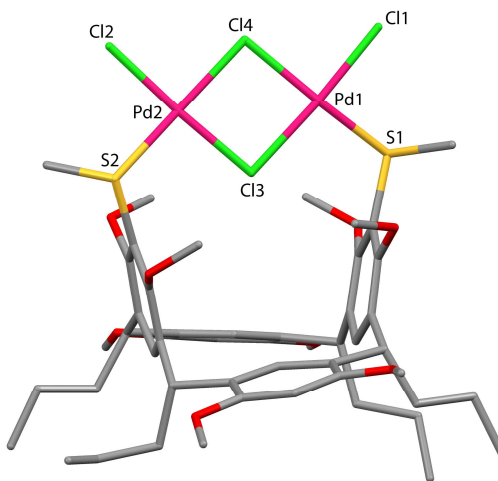
Distaalinen kaksihampainen tioetteriresorsinareeniligandi **2** pystyy muodostamaan palladiumkloridin kanssa bis- μ -kloorisilloitetun palladium(II)kompleksin **3** (Kuva 8).²⁰



Kuva 8. (a) Distaalinen kaksihampainen S/S resorsinareeniligandi **2** ja (b) bis- μ -kloorisilloitettu palladium(II)kompleksi **3**.²⁰

Resorsinareenikompleksin **3** rakennetta ja konformaatiota tutkittiin massaspektrometrian (ESI), yksikideröntgendiffraktion ja ^1H NMR-spektroskopian avulla.²⁰ Massaspektrometrialla havaittiin ainoastaan isäntäligandin **2** massapiikki, mutta kompleksin **3** kiderakenne osoitti tioetteriryhmien koordinaation kahteen palladiumkationiin (Kuva 9). Kompleksi **3** on venekonformaatioissa, jossa kaksi ei-

sitovaa aryylirengasta ovat horisontaalisessa asemassa ja tiometyyliaryylirenkaat puolestaan vertikaalisessa asemassa molekyylin onkaloon nähden. Molemmilla palladiumkeskuksilla on vääntynyt tasoneliömäinen geometria. Rakenteessa on erikoista se, että metallisidokset Cl3:iin ovat hieman pidempiä kuin Cl4:iin, mikä saattaa johtua kompleksin steerisistä rajoittuneisuudesta.

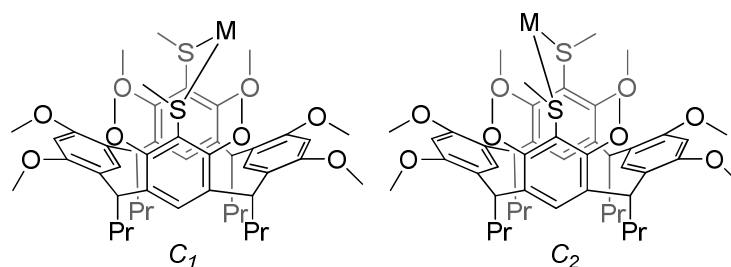


Kuva 9. Kompleksin **3** kiderakenne, jossa näkyy resorsinareenin vääristynyt venekonformaatio.²⁰

Kompleksin **3** kiteiden CDCl_3 :ssa $50\text{ }^\circ\text{C}$:ssa mitatussa ^1H NMR-spektrissä näkyi selviä piirteitä, jotka viittasivat resorsinareenin koordinoitumiseen palladiumatomeihin (Kuva 10).²⁰ Tiometyyliryhmien signaalin siirtymä 2.55 ppm :ssä oli selvästi enemmän alakentällä ja aromaattisen alueen siirtymät olivat muuttuneet vapaan ligandin **2** ^1H NMR-spektriin verrattuna, mitkä viittaavat kompleksin resorsinareenirungon konformaation jäykistyneen tietyn venekonformaatioksi. Vapaassa ligandissa **2** on kaksi vuorottelevaa venekonformaatiota.

Kuva 10. Kompleksin **3** ^1H NMR-spektri $50\text{ }^\circ\text{C}$:ssa.²⁰

50 °C:ssa mitatun ^1H NMR-spektrin metoksiyhmien protonidignaalien leveneminen viittasi, että kompleksin **3** makrosyklin tioetteriryhmillä on kaksi eri konformaatiota.²⁰ Konformaatiot voitiin määrittää toistensa diastereomeereiksi, jotka johtuvat kiraalisesta keskuksesta, joka muodostuu rikkiatomin koordinoituessa metalliin. Toisella konformeerilla on (S,S,S_S) tai (R,S,R_S) konformaatio eli kyseessä on C_2 -symmetrinen resorsinareeni ja toisella konformeerilla (S,S,R_S) tai (R,S,S_S) konfiguraatio, jolloin kyseessä on C_1 -symmetrinen resorsinareeni (Kuva 11).



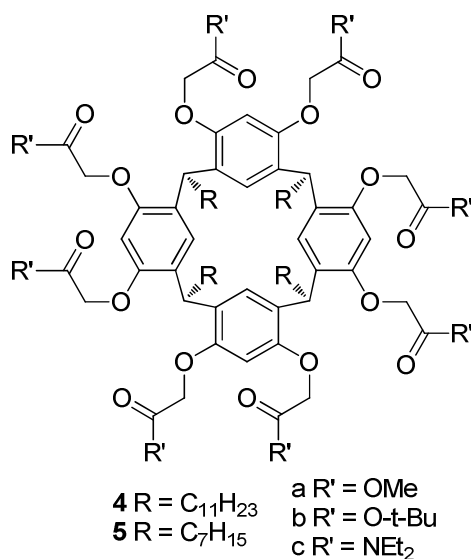
Kuva 11. C_1 -symmetrinen ja C_2 -symmetrinen resorsinareenikompleksi **3**.²⁰

Matalassa lämpötilassa (-50 °C) mitatussa ^1H NMR-spektrissä metoksiyhmät jakautuivat neljään suurempaan ja neljään pienempään signaaliin 3–4 ppm:n välillä (Kuva 12).²⁰ Myös aromaattisen alueen signaalit pystyttiin jakamaan viiteen suurempaan ja kolmeen pienempään signaaliin. Suuremmat signaalit viittaavat pääkonformaatioon ja pienet vähemmän suosittuun konformaatioon. Konformaatioiden suhde on 4:1 -50 °C:ssa, mikä tarkoittaa, että C_1 -konformeeeri on termodynaamisesti stabiilimpi.

Kuva 12. Kompleksin **3** ^1H NMR-spektri -50 °C:ssa, (+)-päätuote ja (•)-sivutuote.²⁰

4.1.3 Resorsinareeniesteri- ja resorsinareeniamidijohdannaiset

Resorsinareeniesteri- ja resorsinareeniamidijohdannaisilla **4a–c** ja **5a–c** on havaittu selektiivisyyttä eri alkali-, maa-alkali-, hopea- ja lantaanikationeja kohtaan (Kuva 13).²¹ Erityisesti resorsinareeni **4c** sitoutuu voimakkaasti hopea- ja lantaanikationeihin, joten nämä resorsinareenijohdannaiset **4a–c** ja **5a–c** käsitellään siirtymämetalleihin koordinoituvina resorsinareeneina.



Kuva 13. Resorsinareeniesteri- ja resorsinareeniamidijohdannaisten **4a–c** ja **5a–c** rakenne.²¹

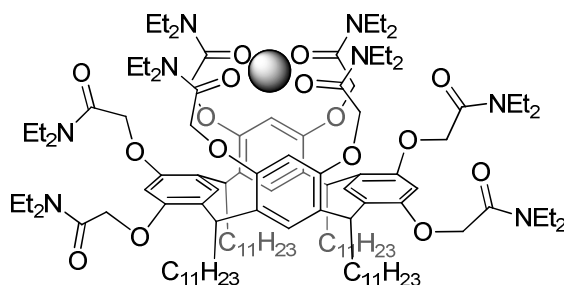
Resorsinareenien **4a–c** ja **5a–c** sitoutumisominaisuuksia metalleihin tutkittiin pikraattiuuttomenetelmällä kloroformissa.²¹ Vertaamalla sitoutumisvakioita (Taulukko 1) toisiinsa havaitaan, että metiinisillan alkyyliketjulla on pieni vaikutus sitoutumisvakion suuruuteen: riippuen sitoutuvasta metallista pidempi alkyyliketju joko parantaa tai huonontaa sitoutumisominaisuuksia. Resorsinareenien **5a–c** sitoutumisominaisuuksia siirtymämetalleja ja maa-alkalimetalleja kohtaan ei tutkittu, koska niiden oletettiin olevan lähellä resorsinareenin **4a–c** sitoutumisominaisuuksia.

Taulukko 1. Resorsinareenien **4a–c** ja **5a–c** sitoutumisvakiot (log k) mitattuna kloroformissa, sitoutumisvakiot määritettiin pikraattiutolla²¹

| Isäntä | Na ⁺ | K ⁺ | Rb ⁺ | Cs ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Ba ²⁺ | Ag ⁺ | La ³⁺ |
|-----------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
| 4a | 3,22 | 4,01 | 4,10 | 4,09 | 4,24 | 5,48 | 5,13 | 3,91 | 6,98 |
| 5a | 3,50 | 4,12 | 4,07 | 4,04 | | | | | |
| 4b | 4,24 | 4,65 | 4,65 | 4,53 | 4,28 | 5,57 | 5,34 | 4,60 | 6,98 |
| 5b | 3,74 | 4,60 | 4,57 | 4,63 | | | | | |
| 4c | 5,25 | 5,73 | 5,56 | 5,50 | 5,73 | 7,74 | 8,75 | 7,63 | 11,11 |
| 5c | 5,26 | 5,76 | 5,64 | 5,43 | | | | | |

Resorsinareenien **4a** ja **4b** sitoutumisominaisuuksien uuttoprosentit olivat kaikille kationeille alle 2 %, mikä viittaa siihen, että näillä yhdisteillä on huono uuttokyky tutkittuja metallikationeja kohtaan.²¹ Sen sijaan resorsinareeni **4c** sitoi kationeja huomattavasti paremmin: Na⁺, 7 %; K⁺, 22 %; Rb⁺, 13 %; Cs⁺, 11 %; Mg²⁺, 2 %; Ca²⁺, 25 %; Ba²⁺, 47 %; Ag⁺, 75 %; La³⁺, 65 %. Tutkimustuloksista havaittiin, että sitoutumisominaisuudet metalli-ioneja kohtaan paranivat, kun sitoutumiskohdan karbonyyliryhmän funktionaalisuus muutettiin metyyliesteristä *tert*-butyyliesteriksi ja siitä edelleen amidiksi. Okta-amidiligandi on voimakkain sitoja amidin karbonyylin ansiosta, koska sen karbonyylihapella on korkein elektronitiheys. *Tert*-butyyliesteri on sitoutumisominaisuuksiltaan seuraavaksi paras, koska *tert*-butyyliiryhmä on parempi luovuttamaan elektroneja kuin metyyliiryhmä.

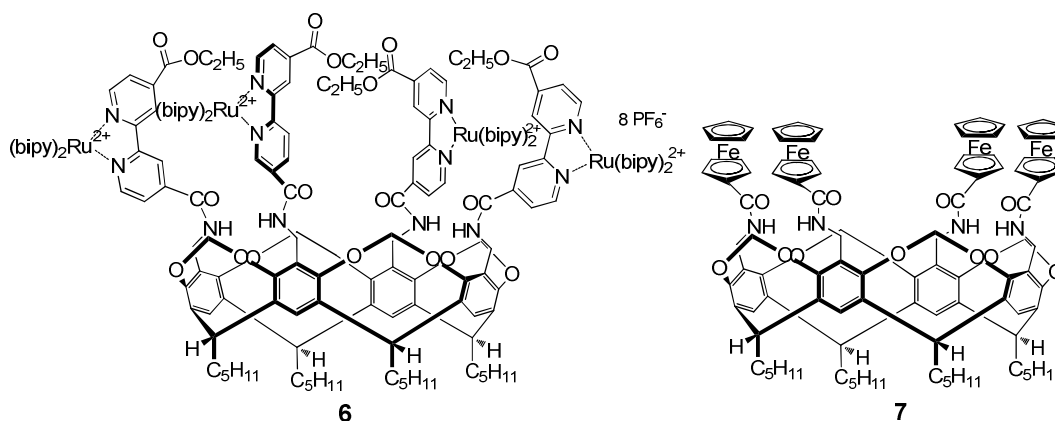
Resorsinareenin **4c** ja hopeakationin kompleksia tutkittiin myös ¹H NMR-spektroskopian avulla.²¹ Eri lämpötiloissa mitattujen ¹H NMR-spektrien symmetrisyys viittaa siihen, että hopeakationi on sitoutunut ligandiin **4c** symmetrisesti. Hopeakationi on sitoutunut neljään karbonyyliryhmään oletettavasti siten, että karbonyyliryhmät ovat kääntyneet kohti resorsinareenin keskustaa (Kuva 14).



Kuva 14. Hopeakationin oletettu koordinoituminen resorsinareeniin **4c**.²¹

4.1.4 Resorsinareenin tetrakis(aminometyyli)kavitandijohdannaiset

Beer ja Dumazet ovat tutkineet tetrakis(aminometyyli)kavitandijohdannaisten rutenium(II)bipyridiini- **6** ja ferrosenoyylikomplekseja **7** (Kuva 15).²² Tetrakis(4-aminometyyli-4'-etoksikarbonyyli-2,2'-bipyridiini)kavitandin reagoissa $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]_n$ (4 eq) kanssa muodostuu kompleksi **6**, joka koostuu isäntämolekyylin lisäksi neljästä bipyridiinin typpi-atomeihin koordinoituneesta ruteniumkationista. Tetrakis(ferrosenoyyliamidometyyli)kompleksi **7** muodostui tetrakis(aminometyyli)kavitandin reagoissa dikloorimetaaniliuoksessa (kloorikarbonyyli)ferroseenin kanssa. Molemmat uudet reseptorit **6** ja **7** karakterisoitiin ^1H NMR-spektroskopian, massaspektrometrin ja elementtianalyysin avulla.

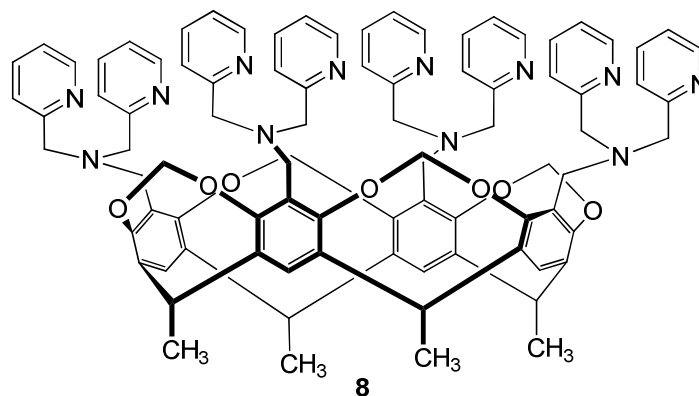


Kuva 15. Rutenium(II)bipyridiini- **6** ja ferrosenoyylikompleksien **7** rakenne.²²

Kompleksit **6** ja **7** pystyvät sitomaan eri anioneita.²² ^1H NMR-titraustutkimuksissa havaittiin molempien kompleksien **6** ja **7** sitoutuvan kloridiin ja ruteniumkompleksin sitoutuvan lisäksi myös asetaatti- ja bentsoaatti-ioneihin.

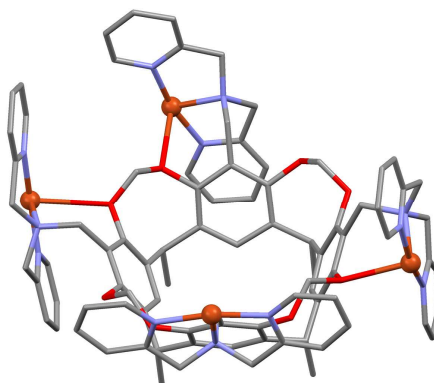
4.1.5 Bis(pyridyylimetyyliamiini)resorsinareenikavitandi

Bis(pyridyylimetyyliamiini)ligandia (bpa) käytetään synteettisissä systeemeissä mallintamaan bioepäorgaanista katalyyysiä. Bis(pyridyylimetyyliamiini)resorsinareenilla **8** on jokaisessa 2-paikassa bda-ryhmä, jotka pystyvät sitoutumaan neljään kuparikationiin (Kuva 16).³



Kuva 16. Bis(pyridyylimetyyliamiini)resorsinareenin **8** rakenne.³

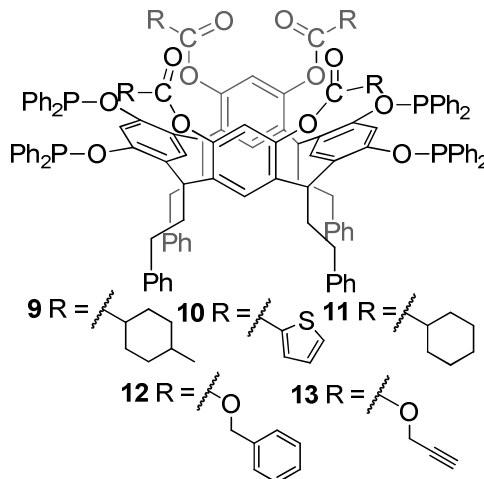
Resorsinareenin **8** ominaisuudet ovat katalyytitutkimuksen kannalta mielenkiintoisia, koska sillä on katalyyttisesti aktiivisia metalleja, kuten rautaa, kuparia ja nikkeliä koordinoiva kolmihampainen N_3 -ligandi, metallikeskukset ovat ennalta järjestäytyneet lähelle toisiaan ja sillä on onkalomainen sitoutumispaikka, jota ympäröivät metallikoordinoituvat ryhmät.³ Tetrakupari(II)resorsinareenikompleksi muodostuu resorsinareenin **8** reagoidessa kupari(II)asetaatimonohydraatin ja natriumperklooraatin kanssa. Tetrakupari(II)resorsinareenikompleksi kiteytyy trikliinisessä avaruusryhmässä eikä sillä ole lainkaan molekyylin sisäistä symmetriaa (Kuva 17). Kaikilla kuparikeskuksilla on erilainen koordinaatiogeometria. Kupariatomien sidoksetäisyydet pyridiinirenkaiden typpi-atomeihin (1,95–1,99 Å) ja amiinien typpi-atomeihin (2,02 ja 2,04 Å) ovat kuitenkin tyypillisiä. Kuparikeskukset eroavatkin toisistaan koordinoitumisella asetaattihapteen ja veteen. Kaksi asetaattianionia on koordinoitunut kuparikationeihin kaksihampaisesti ja yksi yksihampaisesti.



Kuva 17. Bis(pyridyylimetyyliamiini)resorsinareenin **8** tetrakupari(II)kompleksin kiderakenne, asetaattianionit ja vesimolekyylit poistettu selkeyden vuoksi.³

4.1.6 Tetrafosfiniittoresorsinareeni

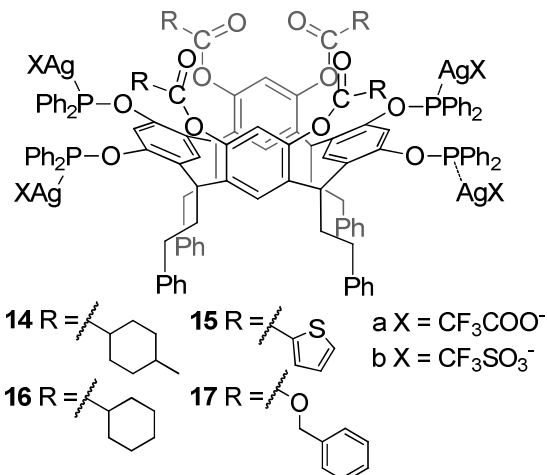
Tetrafosfiniittoresorsinareenit **9–13** (Kuva 18) muodostavat komplekseja useiden eri metallien, kuten hopean, elohopean, rodiumin, kuparin ja kullan kanssa.⁸⁻¹¹



Kuva 18. Tetrafosfiniittoresorsinareenien **9–13** rakenteet.^{8, 23}

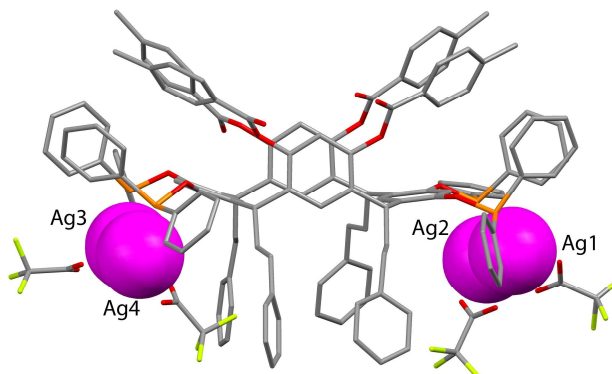
4.1.6.1 Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat hopea(I)kompleksit

Tetrafosfiniittoresorsinareenit **9–12** muodostavat useita erilaisia hopea(I)komplekseja, koska niiden makrosyklisessä rakenteessa on useita koordinaatiopaikkoja eli fosforiatomeja.⁸ Tetrafosfiniittoresorsinareenien **9–12** reagoidessa hopeasuolojen AgX (4 eq, X = CF₃COO⁻, Tf⁻) kanssa muodostuivat kompleksit **14a–17b** (Kuva 19).



Kuva 19. Kompleksien **14a–17b** rakenteet.⁸

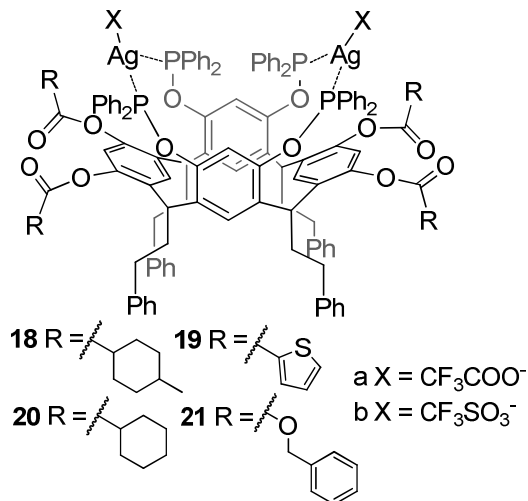
Tetrahopea(I)trifluoroasetattikompleksin **14a** kiderakenteesta havaittiin, että resorsinareenirunko on venekonformaatioissa siten, että fosfiniittoryhmillä substituoidut aryylirengaat ovat horisontaalisessa asemassa ja karboksylaattisubstituoidut aryylirengaat vertikaalisessa asemassa (Kuva 20).⁸ Venekonformaatio on hieman vääntynyt, mikä havaitaan vastakkaisten aryylirenkaiden välisistä dihedraalisista kulmista ($\Phi_1 = 1^\circ$, $\Phi_2 = 10^\circ$). Kaksi selkeästi erillään olevaa hopea-atomiparia (Ag1 ja Ag2, Ag3 ja Ag4) ovat resorsinareenin makrosyklisen rungon vastakkaisissa päissä. Molemmat parit muodostavat sillan kahteen trifluoroasetattiryhmään. Samanlainen kaksihampainen koordinaatio on havaittu myös muilla trifluoroasetatin difosfiinikomplekseilla.²⁴ Hopea-atomien koordinaatiogeometria on vääristynyt trigonaalinen taso: atomien väliset kulmat eivät ole 120° , mutta hopea-atomien ympäröivien kulmien yhteenlaskettu summa on lähellä ideaalista 360° :tta.⁸ Ag1 ja Ag2 atomien välillä on lyhyt hopea-hopeakontakti (3.054 \AA), joka viittaa heikkoon sekundaariseen sitoutumisvuorovaikutukseen.



Kuva 20. Tetrahopea(I)trifluoroasetattikompleksin $[Ag_4(\mu-O_2CCF_3)_4(P_4)]$ **14a** kiderakenne.⁸

Kompleksien **14a–17b** 1H NMR-spektrit osoittivat, että kaikilla komplekseilla on ainoastaan C_{2v} symmetria ja kompleksien **14a–17b** rakenteet liuoksessa ovat identtisiä kompleksille **14a** määritetyn kiderakenteen kanssa.⁸ Tähän viittasi muun muassa se, että sillan metiiniprotonit ja kaikki fosforiatomit olivat ekvivalentteja. Fosforin resonanssit näkyivät dublettipareina, joka johtui ^{31}P ytimen kytkeytymisestä ^{107}Ag :n ja ^{109}Ag :n kanssa. Resorsinareenin konformaation pystyy määrittämään vertaamalla molekyylin onkaloon nähden vertikaalisessa ja horisontaalisessa asemassa olevien aromaattisten renkaiden 5-paikan protonien kemiallisia siirtymiä toisiinsa.²⁵ Näiden protoneiden siirtymien suuri ero on tunnusomainen venekonformaatiolle.

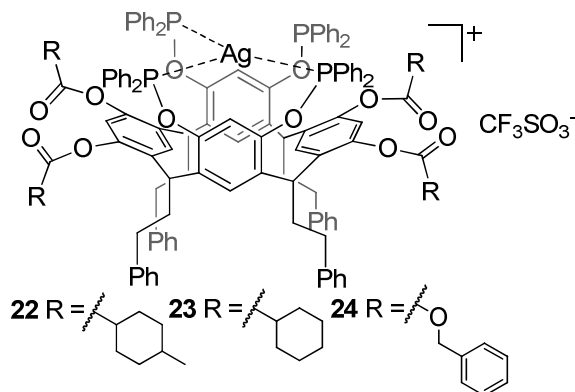
Kun tetrahopea(I)resorsinareenikompleksien **14a–17b** seokseen lisätään vastaavaa tetrafosfinittoresorsinareeniligandia **9–12**, muodostuu tetrafosfinittoresorsinareenin dihopeakompleksit **18a–20b** ja **21b** (Kuva 21).⁸



Kuva 21. Tetrafosfinittoresorsinareenin dihopeakompleksien **18a–20b** ja **21b** rakenteet.⁸

Dihopeakompleksit **18a–20b** ja **21b**, joissa yksi hopea-kationi on sitoutunut kahteen fosforiatomiin, karakterisoitiin ¹H ja ³¹P NMR-spektroskopioiden avulla.⁸ ³¹P NMR-spektrin kytkentävakiot ¹J_{AgP} ovat huomattavasti pienemmät dihopeakomplekseilla kuin vastaavilla tetrahopeakomplekseilla. Kytkevätavakio ¹J_{AgP} pienenee, kun fosforin koordinaatioiden lukumäärä hopeaan kasvaa. ¹H, ¹³C gHMBC ja ¹H, ³¹P gHMBC NMR-spektrit osoittivat selvästi, että dihopeakompleksit ovat liuoksessa jäykässä konformaatioissa, jossa karboksylaattisubstituoidut aryyliareenit ovat horisontaalisessa asemassa ja fosfinitosubstituoidut aryyliareenit vertikaalisessa asemassa päinvastoin kuin komplekseilla **14a–17b**. Kytkevätavakion ¹J_{AgP} suuruuden, joka viittaa hopeakationin koordinoitumisesta kahteen fosforiatomiin, ja jäykän venekonformaation vuoksi komplekseilla **18a–20b** ja **21b** on useampia mahdollisia kelaattirakenteita: anioni voi sitoutua kaksihampaisesti, yksihampaisesti tai se ei koordinoitu lainkaan. Näistä kaksihampainen koordinaatio on epätodennäköinen, koska rakenteessa difenyylifosfinitoryhmien fenyylirenkaiden ja anionien välille syntyy steerisiä vuorovaikutuksia, jotka estävät kahden silloitusligandin oikean geometrian. Kompleksien **18a–20b** ja **21b** kiteytyminen ei onnistunut, joten niiden tarkkaa rakennetta ei pystytty ratkaisemaan.

Tetrafosfiniittoresorsinareeniligandia **9–12** lisättiin kompleksien **14b**, **16b** ja **17b** seoksiin dikloorimetaanissa, kunnes saavutettiin stoikiometria, jossa yhtä hopea-atomia kohden oli neljä fosforiatomia (Kuva 22).⁸ Muodostuneiden kompleksien **22–24** puhdistaminen ei onnistunut, mutta raakatuotteet karakterisoitiin ^1H ja ^{31}P NMR-spektroskopioiden avulla. Kompleksien **22–24** kytkentävakio $^1J_{\text{AgP}}$ on huomattavasti pienempi kuin dihopeakompleksien **18a–21b** kytkentävakio, mikä viittaa useampiin koordinoituneisiin fosforieihin. Kaikkien neljän fosforiatomin koordinoituminen yhteen hopeakeskukseen on epätodennäköistä ligandin geometrian rajoituksen vuoksi. Hopeakeskus sen sijaan vaihtaa nopeasti koordinoitumiskohtaa makrosyklirakenteen ympärillä olevien fosforiatomien välillä, joka aiheuttaa hopea-atomille neljä koordinoitumiskohtaa. Kaikki fosforiatomit ovat täten ekvivalentteja, joten kompleksien **22–24** ^{31}P NMR-spektrissä havaittiin ainoastaan yksi hopea-fosforikytkentä. Kompleksin **23** ^1H , ^{13}C gHMBC ja ^1H , ^{31}P gHMBC NMR-spektrit osoittivat, että kompleksi on liuoksessa venekonformaatioissa, mikä pätee myös yhdisteisiin **22** ja **24**.



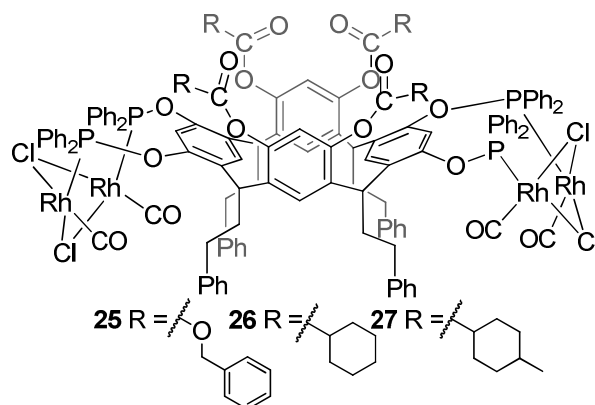
Kuva 22. Tetrafosfiniittoresorsinareenin monohopeakompleksien **22–24** rakenteet.⁸

Tetrafosfiniittoresorsinareenikompleksit **14b**, **15b** ja **16b** muodostavat uudelleen kiteytyessään myös kapselirakenteita, joita käsitellään tarkemmin kapselirakenne-kappaleessa (4.3.4).⁸

4.1.6.2 Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat rodium(I)kompleksit

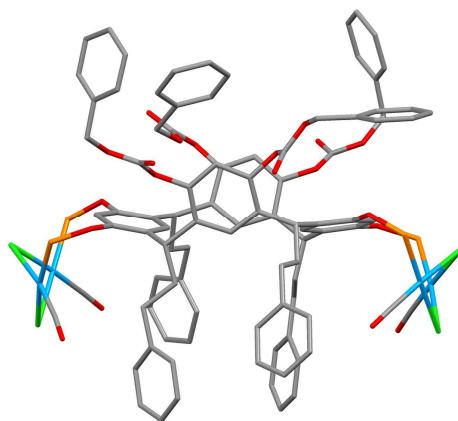
Tetrafosfiniittoresorsinareenit **9**, **11** ja **12** muodostavat reagoidessaan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_4]$ -suolan kanssa tetrarodiumkompleksit **25–27** (Kuva 23).⁹ Fosforiligandirodiumkompleksit ovat usein katalyyttisesti aktiivisia, joten niiden

kaliksareenijohdannaisia on tutkittu todella paljon,²⁶⁻²⁹ mutta resorsinareenien tutkimus on jäänyt vähäisemmäksi.



Kuva 23. Tetrafosfinitiitoresorsinareenin rodium(I)kompleksien **25–27** rakenteet.⁹

Tetrarodiumkompleksin **25** rakenne määritettiin röntgendiffraktion avulla.⁹ Resorsinareenirungolla on vastaavanlainen vääntynyt venekonformaatio kuin tetrahopeakomplekseilla **14a–17b** eli fosfinitiitoryhmillä substituoidut aryylirengaat ovat horisontaalisessa asemassa ja karboksylaattisubstituoidut aryylirengaat vertikaalisessa asemassa (Kuva 24). Jokainen tetrafosfinitiitoresorsinareeniligandin **12** neljästä fosforiatomista osallistuu *syn*-[Rh₂(μ-Cl)₂(CO)₂P₂]-osan muodostamiseen. Rodium(I)keskuksilla on tyypillinen tasoneliögeometria, jossa *trans*-asemassa CO:n suhteen olevien Rh–Cl sidospituudet (2,377–2,386 Å) ovat huomattavasti lyhyemmät kuin *trans*-asemassa fosforiatomien suhteen olevien Rh–Cl sidospituudet (2,421–2,424 Å).

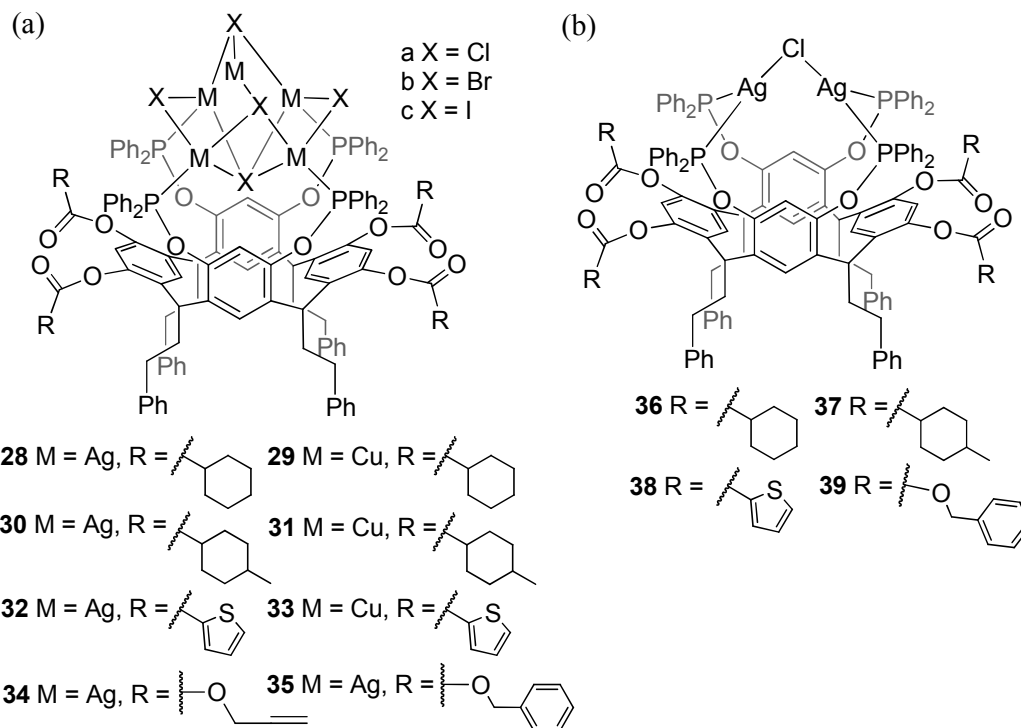


Kuva 24. Tetrafosfinitiitoresorsinareenin rodium(I)kompleksin **25** kiderakenne, selkeyden vuoksi fosforien (oranssi) fenyyliryhmät on poistettu.⁹

Jokaista kompleksia **25** kohden kidehilassa on lisäksi 6,5 dikloorimetaania, joista suurin osa on molekyylien välisessä tilassa, ja kaksi resorsinareenin vieraina.⁹ Toinen vieraista on makrosyklin onkalossa ja toinen kulhon alapuolella fenetyyliryhmien välissä. Jälkimmäinen dikloorimetaanimolekyyli on sitoutunut löyhästi yhteen rodiumatomiin ($Rh \cdots Cl = 3,90 \text{ \AA}$). Kompleksien **25–27** 1H ja ^{31}P NMR-spektrit osoittivat kaikkien olevan C_{2v} -symmetrisiä kuten kompleksin **25** kiderakenne.

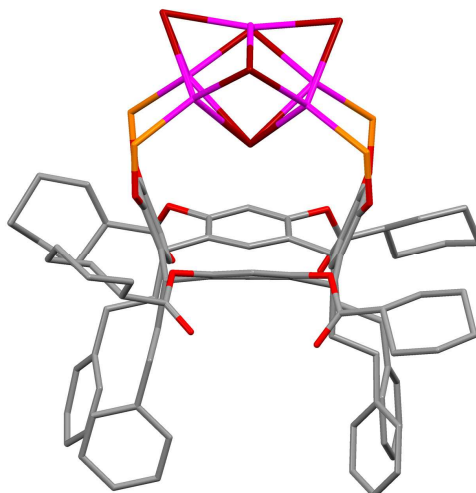
4.1.6.3 Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat hopea(I)- ja kupari(I)halidikompleksit

Tetrafosfiniittoresorsinareenit **9–13** muodostavat hopea(I)- (AgX , $X = Cl, Br, I$) ja kupari(I)halidien (CuX , $X = Cl, Br, I$) kanssa kompleksit **28a–c**, **29a** ja **c**, **30c**, **31c**, **32a–c**, **33a**, **34a–b**, **35a–b** (Kuva 25(a)), jotka koostuvat yhdestä tetrafosfiniittoresorsinareenista ja siihen koordinoituneesta M_5X_5 -klusterista ($M = Ag$ tai Cu , $X = Cl, Br, I$).²⁵ Kaikkien eri resorsinareenien **9–13** ja metallihaliden kompleksoitumista yritettiin, mutta ainoastaan edellä mainitut kompleksit olivat riittävän puhtaita analysoitaviksi. Penta[hopea(I)kloridi]kompleksit **36a**, **37a**, **38a** ja **39a** reagoivat nopeasti trifluorimetaanisulfonihapon kanssa, jolloin muodostui dihopea(I)halidiresorsinareenikompleksit **36–39** (Kuva 25(b)).



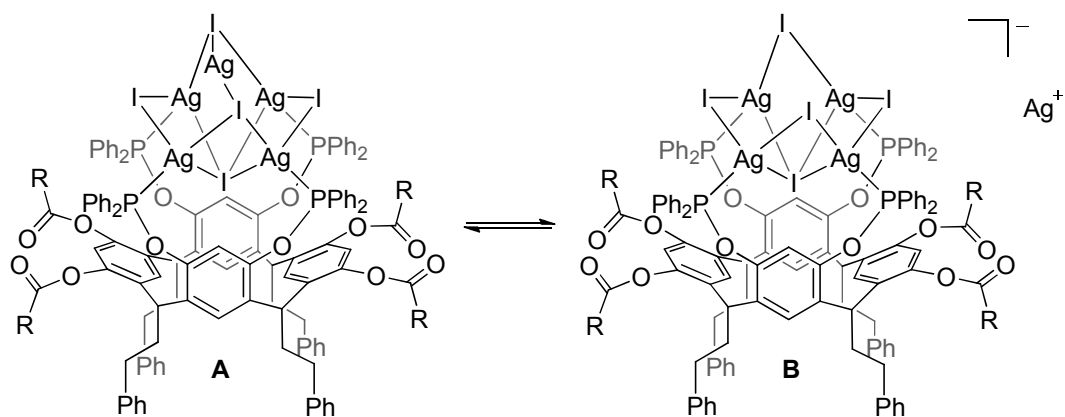
Kuva 25. Tetrafosfiniittoresorsinareenien (a) hopea(I)- ja kupari(I)halidikompleksien **28a–c**, **29a** ja **c**, **30c**, **31c**, **32a–c**, **33a**, **34a–b**, **35a–b** ja (b) dihopea(I)halidiresorsinareenikompleksien **36–39** rakenteet.²⁵

Kompleksien **28c** ja **30** rakenteet ratkaistiin röntgendiffraktiolla.²⁵ Kompleksin **28c** resorsinareenirunko on samanlaisessa venekonformaatioissa kuin dihopea(II)kompleksit **18a–21b** eli karboksylaattisubstituoidut aryyliareneerit ovat horisontaalisessa asemassa ja fosfiniittosubstituoidut aryyliareneerit vertikaalisessa asemassa (Kuva 26). Konformaation ansiosta kaikki neljä fosforiatomia koordinoituvat Ag_5I_5 -klusteriin, joka koostuu $P_4Ag_4(\mu-I)_4$ -ryhmästä, jossa $Ag_4(\mu-I)_4$ -osa on kruunumaisessa konformaatioissa ja jokainen hopeakationi on sitoutunut yhteen fosforiin ja kahteen hopeakationit yhdistävään jodiligandiin. Viides jodiligandi on klusterin keskellä ja koordinoitunut kaikkiin neljään hopeakationiin. Viides hopeakationi on sitoutunut melko lineaarisesti kahteen vastakkaiseen jodiligandiin, jotka ovat korkeammalla kuin kaksi muuta jodia $Ag_4(\mu-I)_4$ -osassa. Jodihopea(I)kompleksin **30** kiderakenne on samanlainen kuin kompleksilla **28c**.



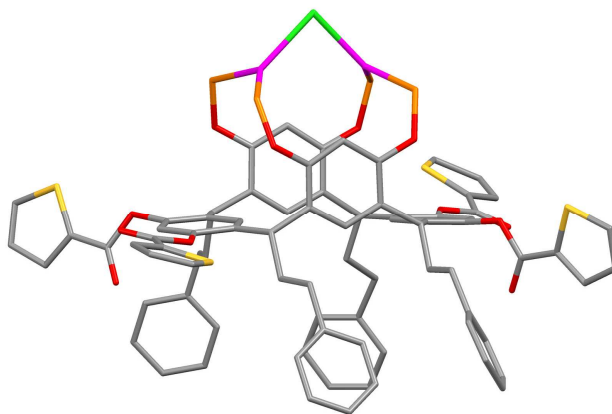
Kuva 26. Hopea(I)halidikompleksin **28c** kiderakenne. Fosforien fenyyliryhmät on poistettu selkeyden vuoksi.²⁵

Kompleksien **28a–c**, **29a** ja **c**, **30c**, **31c**, **32a–c**, **33a**, **34a–b**, **35a–b** ^1H ja ^{31}P NMR-spektreistä havaittiin, että kompleksien konformaatio vaihtelee liuostilassa.²⁵ Resorsinareenirunko tosin säilyttää kiderakenteessa havaitun venekonformaation, mutta metallihalidiklusterin konformaatio muuttuu. Eräs yksinkertaisimmista konformaatiomuutoksista havaittiin kompleksilla **30c**, jolla on kaksi erilaista muotoa **A** ja **B**. Vertaamalla kompleksin **30c** huoneen lämpötilassa mitattua ^{31}P NMR-spektriä -40 °C:ssa mitattuun spektriin havaittiin, että konformaatioissa **A** ja **B** on molemmissa samanlainen fosfiinikoordinaatio. Kompleksin **30c** konformaatioiden **A** ja **B** välinen tasapaino on konsentraatioriippuvainen siten, että korkeissa konsentraatioissa kompleksia **30A** on enemmän. Luultavasti hopea(I)klusterissa tapahtuu viidennen hopeakationin dissosiaatiota ja assosiaatiota, joka vaikuttaa metallihalidiklusterin konformaatioon (Kuva 27). Kupari(I)klustereiden ^{31}P NMR-spektrit osoittivat sekä kloori- että jodiligandeilla rakenteen olevan samanlainen kuin vastaavien hopea(I)kloorijohdannaisten, mutta metalli-fosfori kytkeytymisestä ei saatu tarpeeksi tietoa, jotta rakenne olisi pystytty selvittämään tarkemmin.



Kuva 27. Kompleksin **30c** mahdolliset konformaatiomuodot **A** ja **B**.²⁵

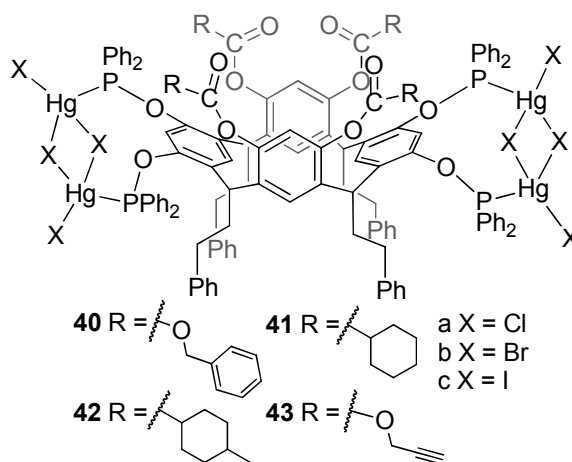
Dihopea(I)halidikompleksin **38** kiderakenteessa molemmat hopeakationit ovat kelatoituneet vertikaalisessa asemassa olevien difenyylifosfiniittisubstituoitujen aryyliareenien kahteen fosforiatomiin ja lisäksi yksi klooriligandi yhdistää hopeakationit toisiinsa (Kuva 28).²⁵ Hopea(I)keskusten koordinaatiogeometria on lähellä tasokolmiota, vaikka siduskulmat eivät ole ihanteelliset, niiden yhteenlaskettu summa on kuitenkin lähes 360°:tta (359°). Kompleksilla **38** on samanlainen venekonformaatio kuin komplekseilla **28c**, **30** ja **38**, mutta se ei ole lainkaan vääntynyt. ¹H ja ³¹P NMR-spektrit osoittivat myös kaikilla muilla dihopea(I)komplekseilla **36**, **37** ja **39** olevan C_{2v} -symmetria.



Kuva 28. Dihopea(I)halidikompleksin **38** kiderakenne, selkeyden vuoksi fosforien fenyyliryhmät on poistettu.²⁵

4.1.6.4 Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat elohopea(II)halidikompleksit

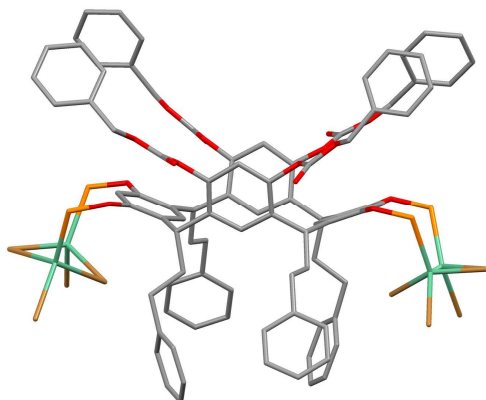
Tetrafosfiniittoresorsinareenit **9**, **11**, **12** ja **13** muodostavat elohopea(II)halidien HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kanssa kompleksirakenteet **40a–43c**, jotka koostuvat yhdestä tetrafosfiniittoresorsinareenista ja neljästä siihen koordinoituneesta elohopeahalidista (Kuva 29).¹⁰



Kuva 29. Tetrafosfiniittoresorsinareenien elohopea(II)halidikompleksien **40a–43c** rakenne.¹⁰

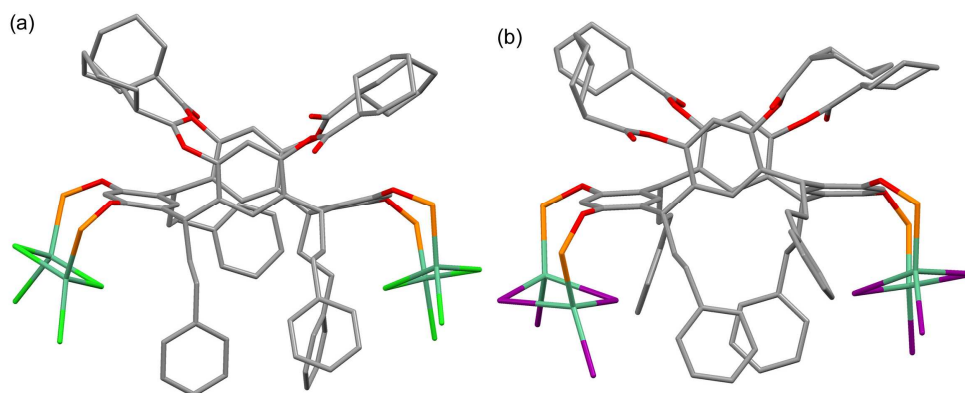
Kompleksien **40b**, **41a–c** ja **42c** rakenteet selvitettiin röntgendiffraktion avulla.¹⁰ Kuten tetrafosfiniittoresorsinareenin tetrahopeakompleksien **14a–17b** tapauksessa resorsinareenirunko on hieman vääntyneessä venekonformaatioissa siten, että fosfiniittoryhmillä substituoidut aryyliareenit ovat horisontaalisessa asemassa ja karboksylaattisubstituoidut aryyliareenit vertikaalisessa asemassa. Elohopeakeskukset ovat koordinoituneet $\text{Hg}_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br})_2\text{P}_2$ -tavalla, jossa P on resorsinareeniligandin **40b** elektroneja luovuttava fosforiatomi (Kuva 30). Tämä on tyypillinen rakenne elohopea(II)halidien komplekseissa,³⁰⁻³³ mutta näissä fosfiiniligandeilla on tyypillisesti *anti*-stereokemia, kun taas kompleksin **40b** rakenteessa on *syn*-stereokemia eli ligandiatomit ovat sitoutuneet elohopeakationeihin samalta puolelta.¹⁰ Kompleksille **40b** *anti*-stereokemia ei ole edes mahdollinen ligandin geometrinen rajoituksen takia. Elohopea(II)keskuksilla on voimakkaasti vääristynyt tetraedrinen geometria: elohopeakationin siduskulmat vaihtelevat $91,69^\circ$ asteesta $125,49^\circ$ asteeseen.³⁰⁻³³ Vaikka sidospituudet ja -kulmat *anti*- ja *syn*-stereokemioilla ovat samanlaiset, kompleksin **40b**

elohopeakeskukset yhdistävillä bromeilla on korkeampi symmetria ja täten tetraedrinen geometria on vähemmän vääristynyt.¹⁰



Kuva 30. Tetrafosfiniittoresorsinareenin elohopeakompleksin **40a** kiderakenne.¹⁰

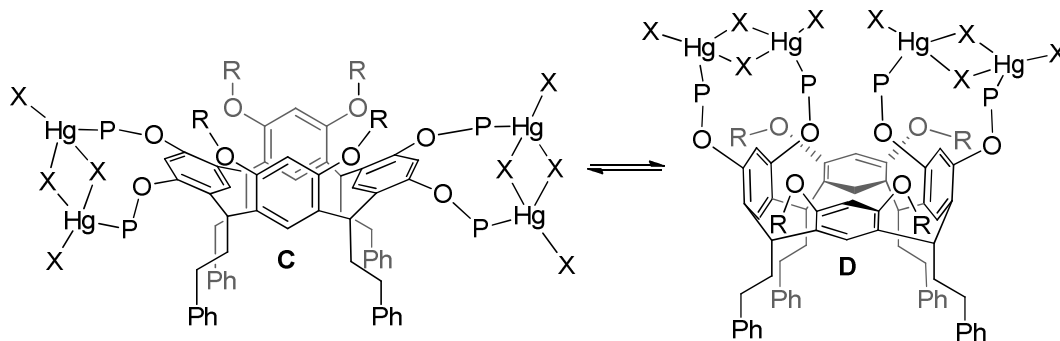
Kompleksien **41a** ja **41b** rakenteet ovat isomorfisia keskenään.¹⁰ Jodikompleksin **41c** rakenne ja sitä vastaavan **42c** rakenteet ovat hyvin samantapaiset (Kuva 31). Niiden resorsinareenirunko on vääntyneempi ja venekonformaatio on litistyneempi kuin kloori- ja jodijohdannaisilla **40b**, **41a** ja **41b**. Tetrafosfiniittoresorsinareenikompleksien **41a–c** kiderakenteiden resorsinareenirunko on enemmän vääntynyt kuin kompleksin **40b** rakenteessa



Kuva 31. Tetrafosfiniittoresorsinareenin elohopeakompleksien (a) **41a** ja (b) **41c** kiderakenteet.¹⁰

Kaikista komplekseista mitattiin ³¹P ja ¹H NMR-spektrit, joista havaittiin komplekseilla **40a–b** ja **41a–c** olevan liuostilassa kiderakenteessa havaitun venekonformaation **C** lisäksi toinen vähemmän yleinen venekonformaatio **D**, jossa Hg₂X₄ on pseudo-akσιαalisessa asemassa (Kuva 32).¹⁰ Muilla komplekseilla havaittiin ainoastaan venekonformaatio, jossa Hg₂X₄ on pseudo-ekvatoriaalisessa asemassa. Tämä viittaa siihen, että suuremmat halidit suosivat konformeeria, jossa on ekvatoriaaliset

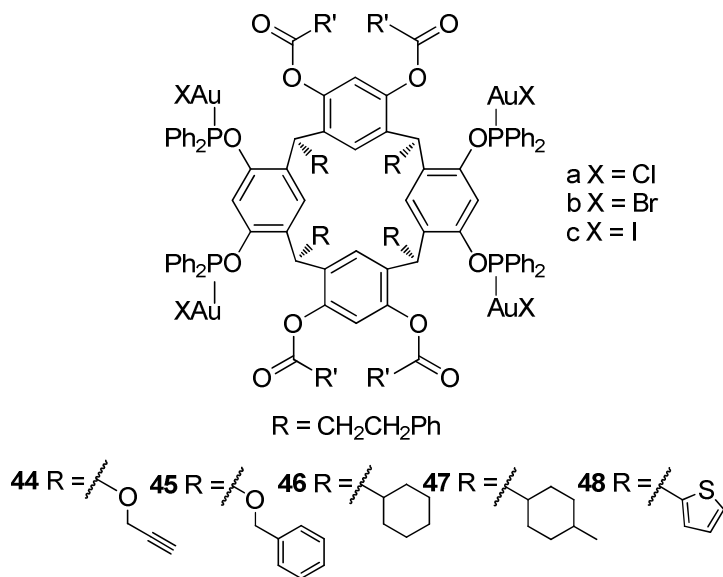
fosfiniittiryhmät. Tutkimukset osoittivat, että resorsinareenirunko mahdollistaa paljon tutkituille elohopeahalidikomplekseille uusia rakennemuotoja.



Kuva 32. Kompleksien **40a–b** ja **41a–c** venekonformaatiot **C** ja **D**.¹⁰

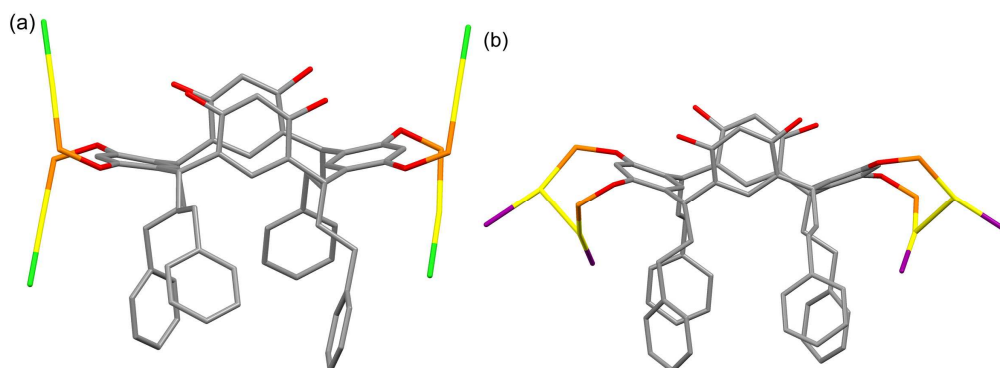
4.1.6.5 Tetrafosfiniittoresorsinareenin muodostamat kulta(I)halidikompleksit

Tetrafosfiniittoresorsinareenit **9–13** muodostavat tetrakulta(I)halidikompleksien kloorijohdannaiset **44a–48a** reagoitessaan $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ -suolan kanssa (Kuva 33).¹¹ Halidin vaihdon avulla saadaan vastaavat bromi- (**44b–48b**) ja jodijohdannaiset (**44c–48c**) (Kuva 33). Kompleksit **44–48** koostuvat yhdestä tetrafosfiniittoresorsinareenista ja neljästä siihen koordinoituneesta kultahalidista.



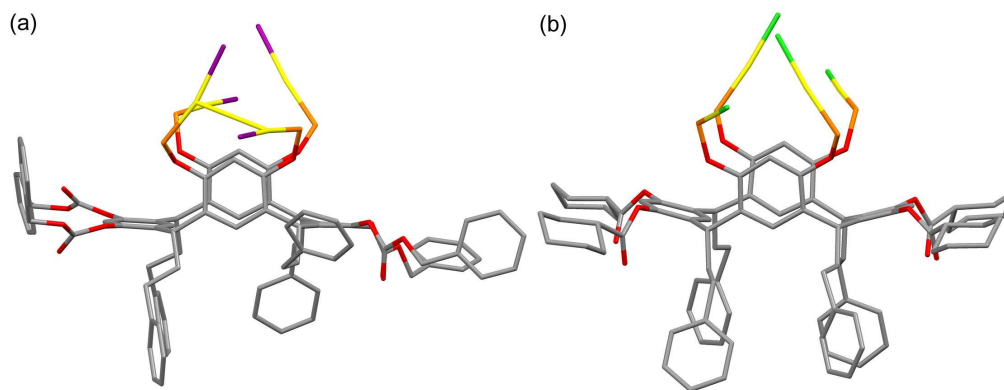
Kuva 33. Tetrafosfiniittoresorsinareenien tetrakulta(I)halidikompleksien **44–48** rakenne.¹¹

Tetrafosfinittoresorsinareenien tetrakulta(I)halidikompleksien **44a** ja **44c** rakenteet selvitettiin röntgendiffraktion avulla.¹¹ Kuten tetrafosfinittoresorsinareenin tetrahopeakompleksien **14a–17b** tapauksessa tetrakulta(I)halidikompleksien **44a** ja **44c** resorsinareenirunko on hieman vääntyneessä venekonformaatioissa siten, että fosfinitoryhmillä substituoidut aryylirengaat ovat horisontaalisessa asemassa ja karboksylaattisubstituoidut aryylirengaat vertikaalisessa asemassa (Kuva 34). Kompleksin **44a** kiderakenteessa ei ollut yhtään kulta-kulta kontaktia (intramolekulaarinen Au...Au = 6,32 Å ja intermolekulaarinen Au...Au = 5,21 Å), koska saman aryylirengaan lähes lineaariset P–Au–Cl osat ovat kääntyneet toisistaan pois päin. Kompleksin **44c** vastaavat P–Au–Cl osat sen sijaan ovat järjestäytyneet vierekkäin, jolloin niiden väliin muodostuu voimakas aurofiilinen sidos (3,16 Å THF:ssä ja 3,00 Å CH₂Cl₂:ssa). Kompleksilla **47a** havaittiin olevan samanlainen konformaatio kuin kompleksilla **44a**.



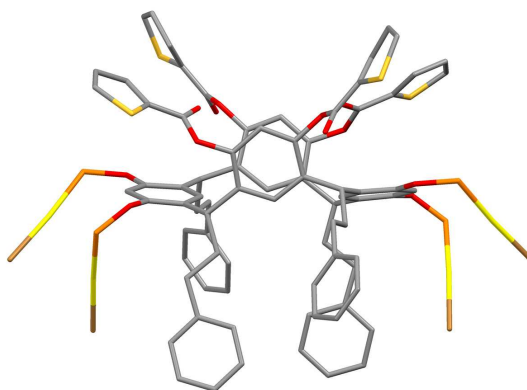
Kuva 34. Kompleksien (a) **44a** ja (b) **44c** kiderakenteet, fosforien fenyylirengaat ja vertikaalisten aryylirenkaiden funktionaaliset ryhmät poistettu selkeyden vuoksi.¹¹

Tetrakulta(I)kompleksin **45c** resorsinareenirunko on venekonformaatioissa, mutta toisin kuin komplekseilla **44a** ja **44c** sen fosfinitoryhmillä substituoidut aryylirengaat ovat vertikaalisessa asemassa (Kuva 35(a)).¹¹ Kompleksissa on yksi heikko aurofiilinen sidos (Au...Au 3,25 Å). Kompleksille **45a** ei pystytty määrittämään hyvälaatuista kiderakennetta, mutta alustavan rakenteen perusteella sen konformaatio oli samanlainen kuin kompleksilla **45c**. Tetrakulta(I)kompleksien **46a–c** rakenteet ovat samanlaisia ja niiden venekonformaatio on vastaava kuin komplekseilla **45a** ja **45c** (Kuva 35(b)). Intramolekulaaristen Au...Au etäisyydet (**46a**: 3,75; **46b**: 3,65; **46c**: 3,62 Å) noudattavat tyypillistä AuCl > AuBr > AuI järjestystä, sillä kaikkien näiden heikkojen aurofiilisten sidosten etäisyys on enemmän kuin atomien van der Waals etäisyydet 3,60 Å.³⁴⁻³⁶



Kuva 35. Kompleksien (a) **45c** ja (b) **46a** kiderakenteet, fosforien fenyyliiryhmät poistettu selkeyden vuoksi.¹¹

Tetrakulta(I)komplekseilla **48a–c** on myös venekonformaatio, jossa fosfiniittoryhmillä substituoidut aryyliirenkaat ovat horisontaalisessa asemassa.¹¹ Komplekseissa **48a** ja **c** P–Au–X osat ovat kääntyneet toisistaan pois päin kuten kompleksissa **44a**, joten niiden välillä ei ole aurofiilistä sidosta. Vaikka kompleksissa **48b** P–Au–X osat ovat lähekkäin, niin steerisestä ahtaudesta johtuen niiden välillä ei ole aurofiilistä sidosta (Au...Au 4,01 Å) (Kuva 36).

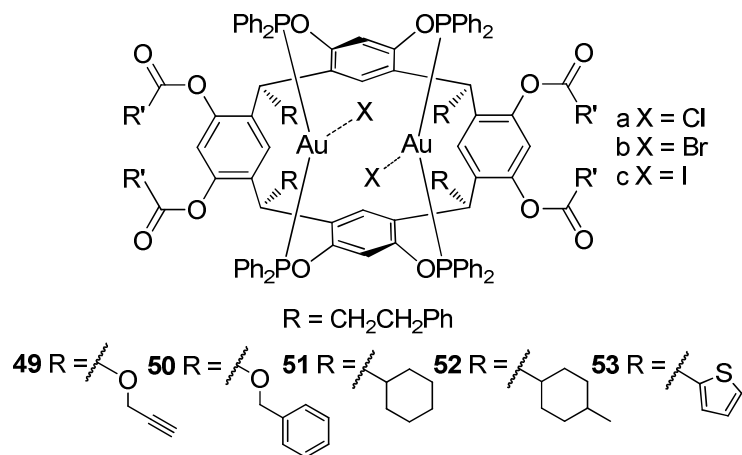


Kuva 36. Kompleksin **48b** kiderakenne, fosforin fenyyliiryhmät poistettu selkeyden vuoksi.¹¹

Tetrakulta(I)halidikomplekseilla voi siis olla aurofiilisiä sidoksia kahdessa erilaisessa venekonformaatioissa, kuten komplekseilla **44c** ja **45c**.¹¹ NMR-tutkimuksissa havaittiin, että yleisesti kiderakenteessa havaittu venekonformaatio on suositumpi, mutta liuostilassa havaitaan samalla molekyylillä myös toista venekonformaatiota. Liuostilassa kahden venekonformaation tasapaino riippuu käytetyn esteriryhmän luonteesta ja kultahalidijohdannaisesta. Esimerkiksi komplekseilla **44a–c** oli selvä muutos kahden konformaation tasapainosta kohti konformaatiota, jossa

fosfiniittifunktionalisoidut aryyliareenit ovat vertikaalisessa asemassa, $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ järjestyksessä.

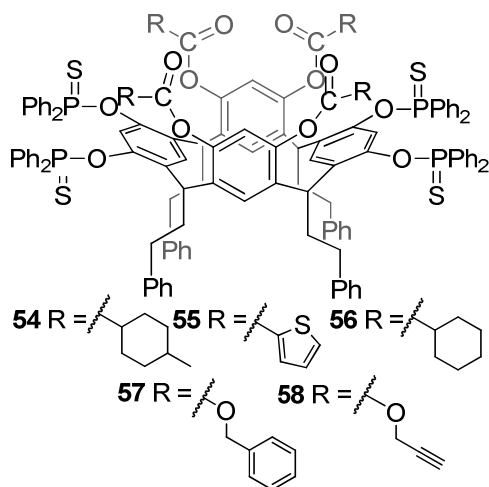
Dikulta(I)halidikompleksit **49–53b** (Kuva 37) muodostuvat vastaavasti kuin tetrafosfiniittoresorsinareenin dihopeakompleksit **18–20b** ja **21b** eli kun tetrahopea(I)resorsinareenikompleksien **44–48** seoksiin lisätään vastaavaa tetrafosfinitoresorsinareeniligandia **9–13** (1 eq).¹¹ Dikulta(I)halidikompleksien ¹H NMR-spektristä havaittiin niiden kaikkien olevan venekonformaatioissa, jossa fosfiniittifunktionalisoidut aryyliareenit ovat vertikaalisessa asemassa.



Kuva 37. Tetrafosfinitoresorsinareenien dikulta(I)halidikompleksien **49–53b** rakenne.¹¹

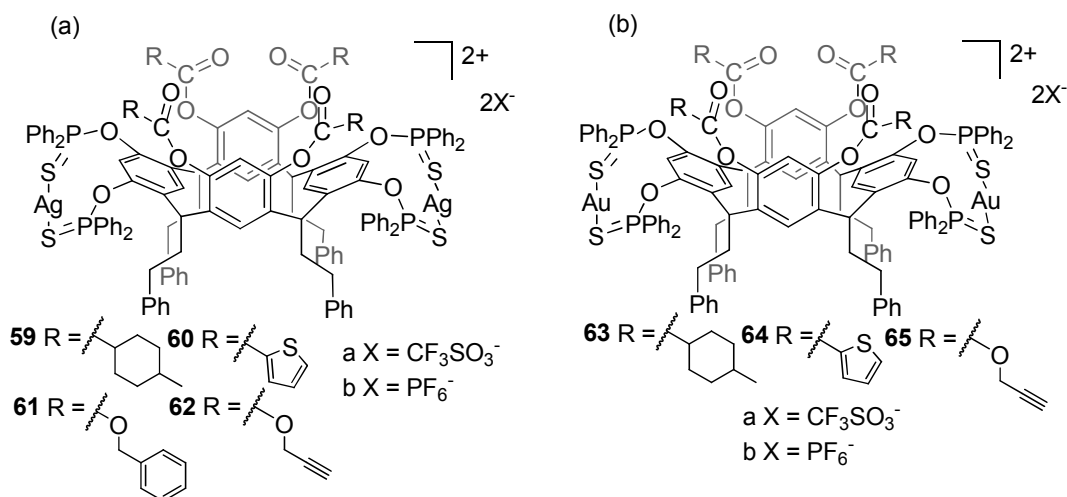
4.1.7 Tetrakis(tiofosfinaatto)resorsinareeni

Kun tetrafosfinitoresorsinareenin **9–13** difenyylifosfiniittiosat hapetettiin rikillä, saatiin ditiofosfinaattoyhdisteet **54–58** (Kuva 38).²³ Tetrakis(tiofosfinaatto)resorsinareeniligandeilla **54–58** on huomattavan erilainen koordinaatiokemia verrattuna tetrafosfinitoresorsinareeneihin **9–13** ja ne pystyvät muodostamaan hopea(I)-, kulta(I)- ja palladium(II)komplekseja.



Kuva 38. Tetrakis(tiofosfinaatto)resorsinareenien **54–58** rakenne.²³

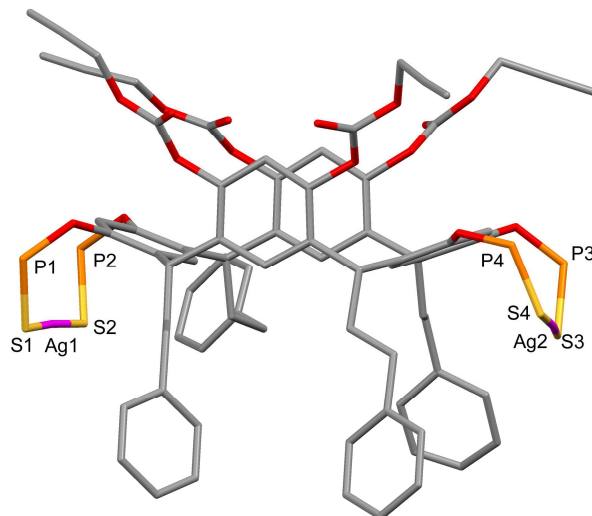
Tetrakis(fosfinaatto)resorsinareenit **54–57** muodostavat hopeatriflaatin ja hopeaheksafluorifosfaatin kanssa dihopea(I)komplekseja **59a–62b** (Kuva 39(a)).²³ Rakenteeltaan samanlaiset dikulta(I)kompleksit **63a–b**, **64a** ja **65a** muodostuvat, kun dihopea(I)kompleksien **59–62** annetaan reagoida $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ -suolan (2 eq) kanssa (Kuva 39(b)).



Kuva 39. (a) Dihopea(I)kompleksien **59a–62b** ja (b) dikulta(I)kompleksien **63a–b**, **64a** ja **65a** rakenne.²³

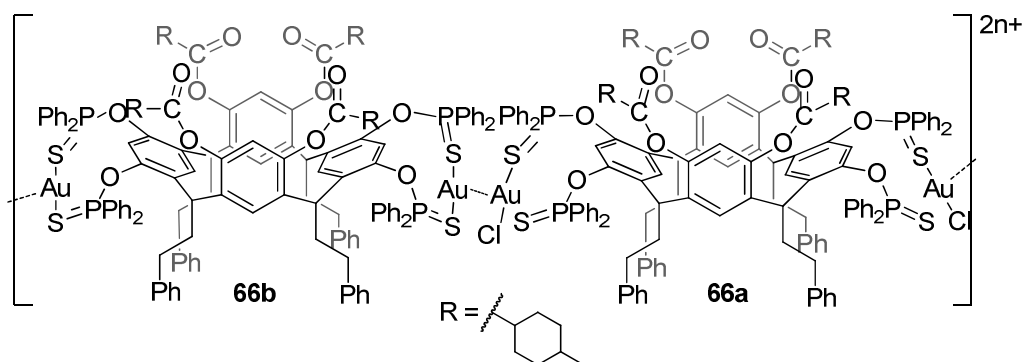
Dihopea(I)kompleksin **62a** kiderakenteesta saatiin selville, että resorsinareenirunko on hieman vääntyneessä venekonformaatioissa siten, että tiofosfinaattisubstituoidut aryyliarenkaat ovat vertikaalisessa asemassa ja asyloidut aryyliarenkaat ovat pystyasennossa (Kuva 40).²³ Kompleksissa **62a** on kaksi hopea-atomia, jotka ovat molemmat kelatoituneet toisen aryyliarenkaan tiofosfinaattiryhmien kahteen rikkiatomiin.

Hopea-atomien koordinaatiogeometria on hyvin lähellä lineaarista ($S1-Ag1-S2 = 175,69^\circ$; $S3-Ag2-S4 = 174,37^\circ$).



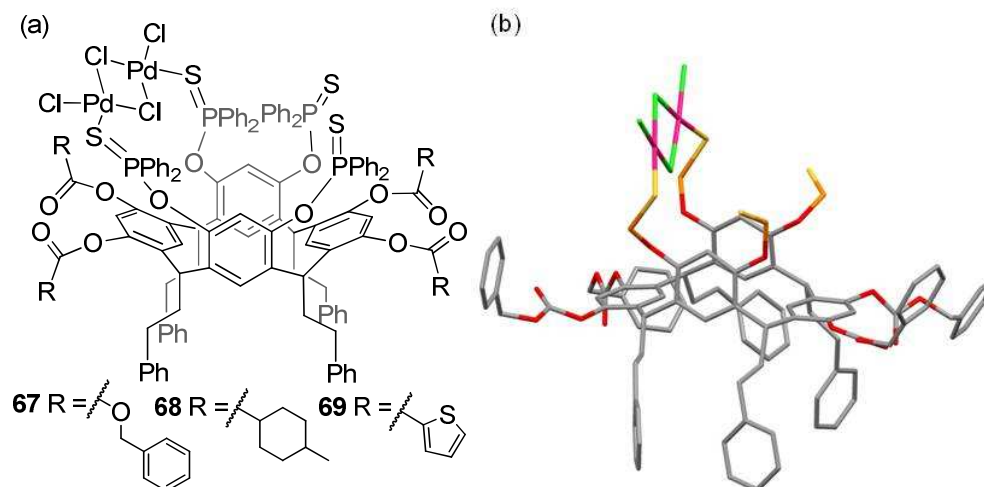
Kuva 40. Dihopea(I)kompleksin **62a** kiderakenne, selkeyden vuoksi fosforien fenyyliryhmät on poistettu.²³

Tetrakis(tiofosfinaatto)resorsinareenin **54** reagoissa $[AuCl(SMe_2)]$ -suolan (4 eq) kanssa muodostui kompleksi **66**, joka koostuu kahdesta eri rakenneosasta: yhdestä neutraalista ja yhdestä dikationisesta osasta (Kuva 41).²³ Neutraalilla osalla **66a** on kaksi S–Au–Cl yksikköä molemmissa päissä resorsinareeniligandia sekä kaksi koordinoitumatonta rikkiatomiä. Kulta(I)keskuksen koordinaatiokemia on lineaarinen ($S-Au-Cl = 178,42^\circ$ ja $177,12^\circ$). Dikationisessa osassa **66b** kulta(I)keskus on kelatoitunut kahteen tiofosfinaattiryhmän rikkiatomiin lineaarisella koordinaatiolla ($S-Au^+-S = 172,22^\circ$ ja $172,12^\circ$) vastaavasti kuin dihopea(I)- ja dikulta(I)komplekseissa **59–65**. Venekonformaatioissa olevat komponentit **66a** ja **66b** muodostavat kiinteässä olomuodossa polymeerisen rakenteen, jossa komponentit ovat liittyneet toisiinsa $Au \cdots Au$ vuorovaikutuksella (n. 3,02 Å). Yksi komponentti muodostaa siis kaksi intermolekulaarista aurofiilista sidosta.



Kuva 41. Kompleksin **66** rakenne.²³

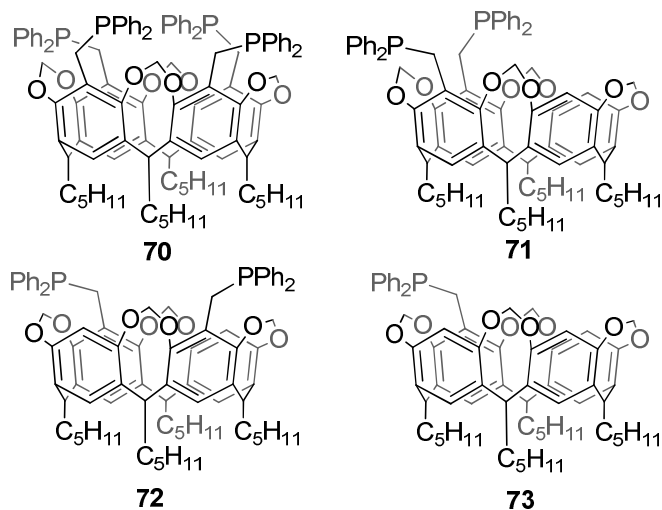
Palladium(II)kloridikompleksit **67–69** muodostuivat, kun palladiumkloridin annettiin reagoida tiofosfinaattoligandien kanssa (Kuva 42(a)).²³ Kompleksit **67–69** koostuvat yhdestä resorsinareeniligandista ja kahdesta palladiumkloridista. Röntgenkristallografian avulla selvisi, että kompleksi **67** on venekonformaatioissa siten, että tiofosfinaattofunktionalisoidut aryylirenkoot ovat vertikaalisessa asemassa eikä horisontaalisessa asennossa kuten komplekseissa **62** ja **66** (Kuva 42(b)). Vastakkaisten aryylirenkaiden tiofosfinaattoryhmien rikkiatomit sitoutuvat $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$ yksikköön, kun taas kaksi muuta rikkiatomia eivät koordinoitu lainkaan $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$ yksiköstä johtuvan steerisen esteen vuoksi. Kahdella palladiumkeskuksella on tasoneliömäinen koordinaariogeometria ja niitä yhdistävät Pd–Cl sidokset ovat yhtä pitkiä (2,28 Å). Palladiumkompleksien **67–69** ^1H ja ^{31}P spektrit osoittivat kaikilla komplekseilla olevan ainoastaan C_2 -symmetria, kuten kompleksin **67** kiderakenteella.



Kuva 42. (a) Palladium(II)kloridikompleksien **67–69** rakenne ja (b) kompleksin **67** kiderakenne.²³

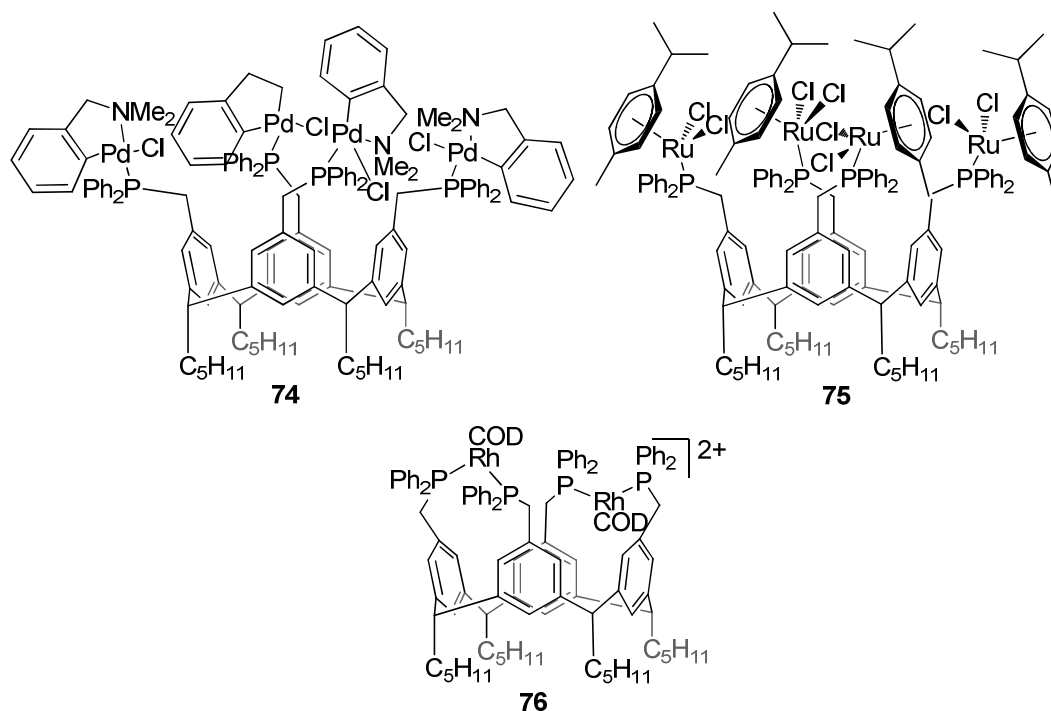
4.1.8 Fosfiinikavitandijohdannaiset

Fosfiiniresorsinareenikavitandijohdannaisilla **70–73** on makrosyklin 2-paikassa Ph_2PCH_2 -ryhmä.^{37,38} Resorsinareenilla voi olla neljä fosfiinisubstituenttia (**70**), kaksi substituenttia (**71**, **72**) tai ainoastaan yksi (**73**) (Kuva 43). Riippumatta substituenttien määrästä resorsinareenin makrosyklillä on kavitandin $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ -siltarakenteen ansiosta pysyvä kruunukonformaatio. Ph_2PCH_2 -ryhmä koordinoituu hyvin palladiumiin, rodiumiin ja harvinaisempaan ruteniumiin.



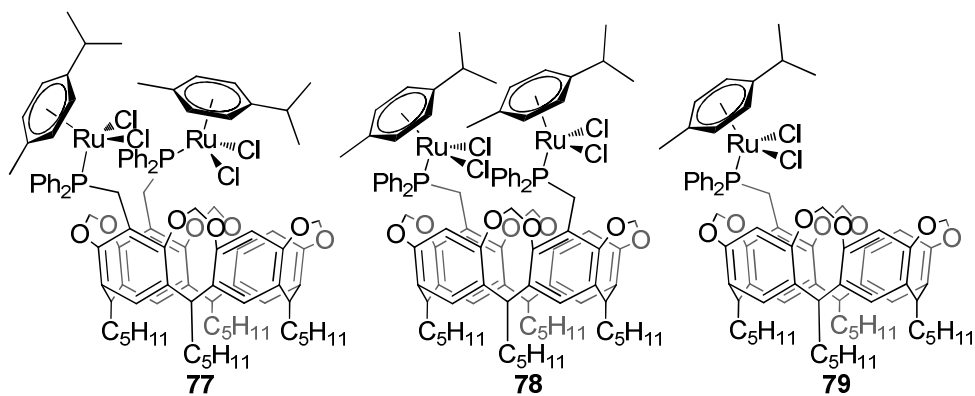
Kuva 43. Fosfiiniresorsinareenikavitandijohdannaisten **70–73** rakenteet.^{37,38}

Tetrafosfiinikavitandi **70** muodostaa kompleksirakenteet **74** ja **75** reagoidessaan $[\text{PdCl}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$:n tai $[\text{RuCl}_2(\text{p-symeeni})]_2$:n kanssa (Kuva 44).³⁷ Molempien kapselien **74** ja **75** ^1H NMR-spektrit osoittivat, että kapselien symmetria oli C_{4v} ja metalliatomit ovat sitoutuneet resorsinareenin fosforiatomiin. Tetrafosfiinikavitandi muodostaa myös $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ kanssa resorsinareenimetallikompleksin **76**, mutta sen puhdistaminen ei onnistunut (Kuva 44). Raakatuotteen massaspektristä kuitenkin havaittiin useita kaksikationisia dirodiumosia, jotka viittaavat bis-kelaattisen kompleksin muodostumiseen. Massaspektrin massapiikki 1015.89 m/z ja sen isotooppien piikit täsmäävät $\{\mathbf{74}\cdot[\text{Rh}(\text{COD})_2]\}^{2+}$ -dikationiin.



Kuva 44. Tetrafosfiinikavitandin metallikompleksien **74–76** rakenteet.³⁷

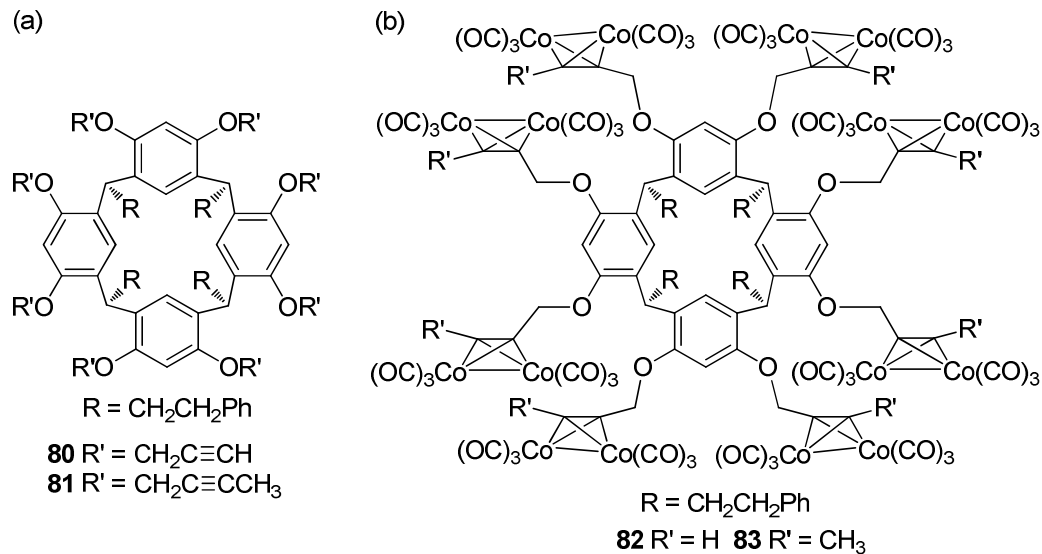
Di- ja monofosfiinikavitandit **71–73** muodostavat $[\text{RuCl}_2(p\text{-symeeni})]_2$:n kanssa metallikompleksit **77–79** (Kuva 45).³⁸ Kompleksien **77** ja **78** ¹H NMR-spektreistä havaittiin, että kavitandien konformaatio pysyy samana kuin koordinoitumattomissa kavitandeissa **71** ja **72**. Difosfiinikavitandin **71** kiderakenne osoitti, että yksi fosforin vapaista elektronipareista on kavitandin keskustaa kohti ja toinen elektronipari on kavitandista ulospäin, kun taas difosfiinikavitandissa **72** molemmat fosfaatin vapaat elektroniparit ovat keskustaa kohti. Verrattaessa kompleksin **79** kiderakennetta metallittoman kavitandin **73** kiderakenteeseen havaittiin, että koordinoituneen kavitandin onkalo on lähes identtinen metallittoman kavitandin onkalon kanssa korkean ennalta järjestäytymisasteen vuoksi. Fosfiiniryhmä on asettunut kavitandista ulospäin siten, että toisen fosforiin sitoutuneen fenyylirenkaan ja resorsinolirenkaan välillä on π - π vuorovaikutus.



Kuva 45. Di- ja monofosiinikavitandien metallikompleksien **77–79** rakenteet.³⁸

4.1.9 Oktapropargyyliresorsinareenijohdannaiset

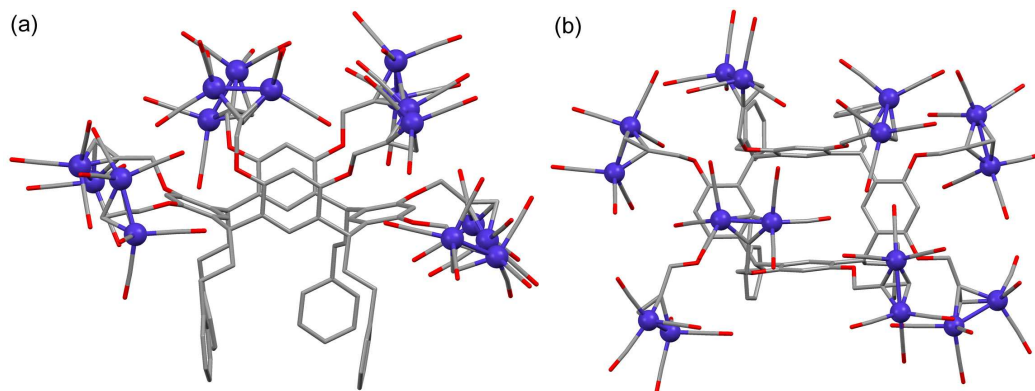
Mustekalamaiset oktapropargyyliresorsinareenit **80** ja **81** muodostavat $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$:n kanssa kompleksit **82** ja **83** (Kuva 46).³⁹ Molemmissa komplekseissa **82** ja **83** on 16 kobolttikationia, mikä on resorsinareeniin koordinoituvien metallikationien lukumäärän ennätys.



Kuva 46. (a) Oktapropargyyliresorsinareenien **80** ja **81** sekä (b) sen muodostamien kobolttikompleksien **82** ja **83** rakenne.³⁹

Kiderakenne osoitti kompleksilla **82** olevan tyypilliset (alkyyini) $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -ryhmät, joissa on suunnilleen tetraedrinen Co_2C_2 -alkyynidikobolttiosa (Kuva 47).³⁹ Resorsinareenin rungolla on C_{2v} -symmetria eli makrosykli on venekonformaatioissa. Kompleksin **82** horisontaalisten aryyliareenien kulma on 148° kun taas vapaan

isäntämolekyylin **80** vastaava kulma on 140° ja vertikaalisen aryylirenkaan kulma on kompleksissa **82** 21° ja vapaassa resorsinareenissa **80** 28° . Kulmien poikkeamat johtuvat luultavasti siitä, että $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -ryhmät ovat mahdollisimman kaukana toisistaan ja steerinen este on siten vähäisin. Kompleksille **83** pystyttiin ratkaisemaan osittainen kiderakenne, mutta kobolttikarbonyyliryhmien epäjärjestyksen ja heikon diffraktion vuoksi täydellistä rakennetta ei saatu ratkaistua. Kompleksin **83** alustava rakenne oli kuitenkin samanlainen kuin kompleksilla **82** (C_{2v} -symmetria ja venekonformaatio). ^1H NMR-spektroskopiolla kompleksien konformaatioksi saatiin huoneen lämpötilassa C_{4v} , mikä viittaa siihen, että liuostilassa ekvivalentit venekonformaatiot vuorottelevat nopeasti, jolloin konformaatioksi saadaan NMR-spektroskopiolla C_{4v} eikä C_{2v} kuten kiderakenteessa.

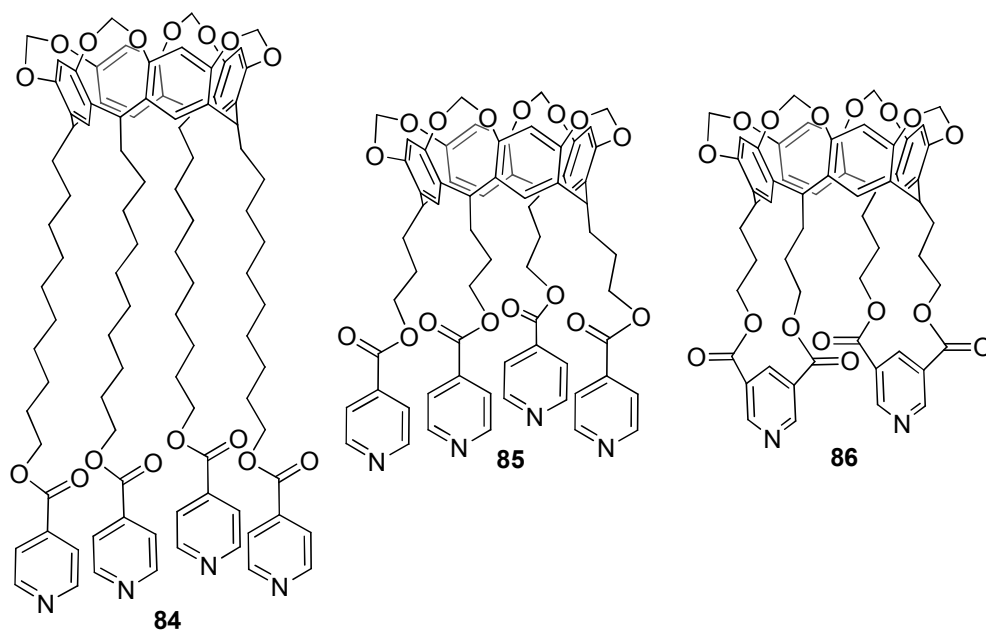


Kuva 47. Oktapropargyyliresorsinareenin kobolttikompleksin **82** kiderakenne (a) sivusta ja (b) päältä.³⁹

4.2 Alakehästä metalleihin koordinoituvat resorsinareenit

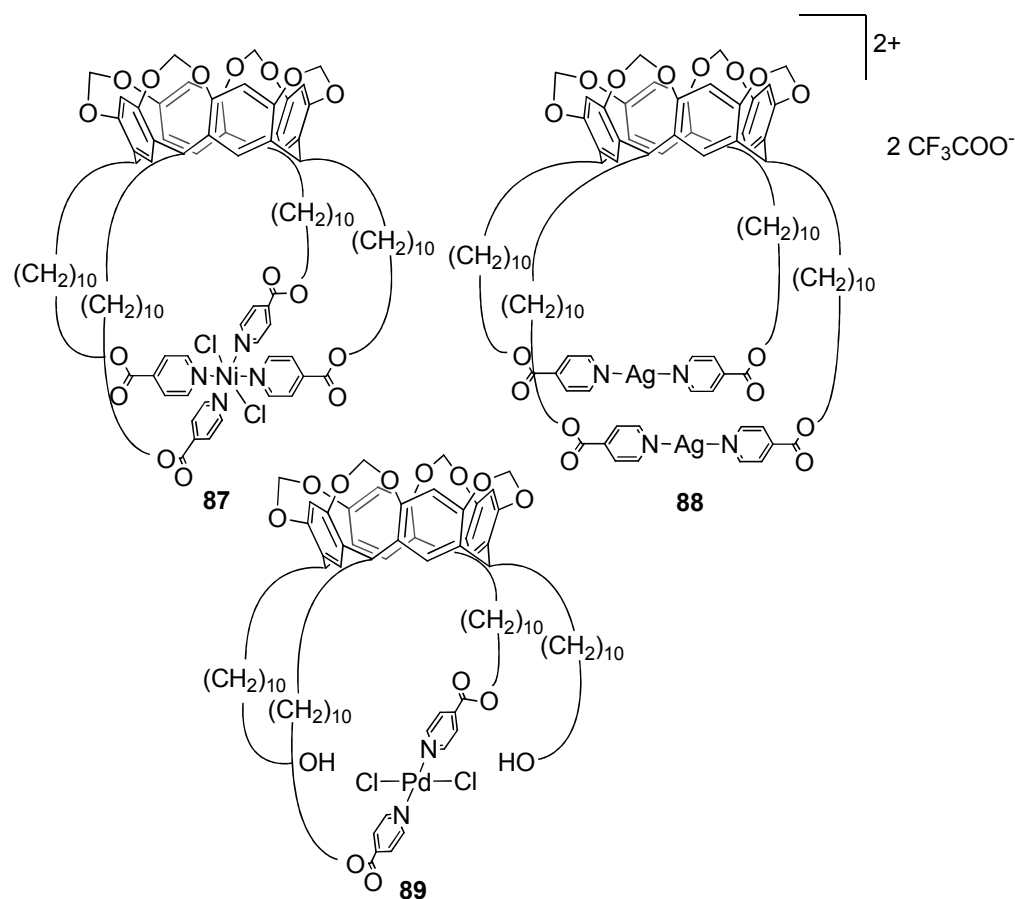
4.2.1 Tetraisonikotinaattikavitandijohdannaiset

Tetraisonikotinaattikavitandijohdannaisten **84–86** alakehän hiiliketjujen päissä on pyridyyliryhmät, joiden avulla isäntämolekyyli pystyy sitoutumaan siirtymämetallivieraaseen (Kuva 48).⁴⁰ Isäntämolekyylin sitoutumista siirtymämetalleihin tutkittiin ^1H NMR-spektroskopian ja ESI-massaspektrometrian avulla.



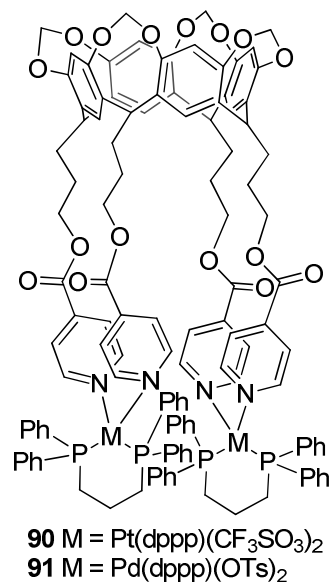
Kuva 48. Tetraisonikotinaattikavitandijohdannaisten **84–86** rakenne.⁴⁰

Kavitandi **84** muodostaa ω -isoniasiinidekyyliiliiliketjun välityksellä koordinaatiokomplekseja (**87**, **88**, ja **89**) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AgCF_3CO_2 ja $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ kanssa (Kuva 49).⁴⁰ Massaspektrometriatutkimukset osoittivat kavitandin **85** muodostavan 1:1 intramolekulaarisen kompleksin **87** $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kanssa. ^1H NMR-spektristä havaittiin, että yhdisteen **84** alakehän kaikki hiiliketjut ovat ekvivalentteja keskenään, jolloin kompleksin **87** kaikki isännän neljä pyridiinirengasta ovat koordinoituneet yhteen $\text{Ni}(\text{II})$ -ioniin. Kavitandin **84** ja AgCF_3CO_2 :n muodostaman kompleksin **88** massapiikki m/z 1913 ($[\mathbf{84} \cdot 2\text{AgCF}_3\text{CO}_2 - \text{CF}_3\text{CO}_2]^\dagger$) ja NMR-tutkimukset osoittivat, että rinnakkaiset pyridiinirengas koordinoituvat lineaarisesti samaan hopeaioniin. Kavitandin **84** ja $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$:n muodostamalla kompleksilla **89** havaittiin ylimääräiset CH_2OH -signaalit ^1H NMR-spektrissä. Tämä ja massapiikki m/z 1512 viittaavat intramolekulaariseen palladium(II)kompleksiin, jonka kaksi isoniasiiniryhmää on hydrolysoitu. Kompleksissa **89** kaksi vastakkaista pyridiinirengasta sitoutuu palladium(II)ioniin *trans*-koordinaatiolla ja PdCl_2 katalysoi toisten isoniasiiniryhmän hydrolyysin.



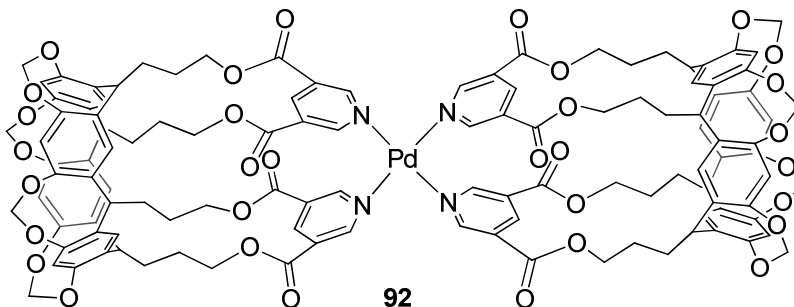
Kuva 49. Kompleksien **87–89** rakenne.⁴⁰

Kavitandin **84** alakehän hiiliketjoryhmät ovat hyvin liikkuvia ja ne voivat muodostaa helposti erilaisia intra- ja intermolekulaarisia komplekseja.⁴⁰ Lyhentämällä hiiliketjujen pituutta ja täten tekemällä ne steerisesti jäykemmiksi edistetään dimerisaatiota. Kavitandi **85** muodostaa kuitenkin edelleen intramolekulaarisen kompleksin ω -isonikotinoyylipropyyliketjujen välityksellä. Pt(dppp)Tf₂ ja Pd(dppp)(OTs)₂ muodostavat kompleksit **90** ja **91** *cis*-koordinoitumisella isännän hiiliketjuihin eli sitoutumalla vierekkäisiin pyridiinirenkaisiin (Kuva 50).



Kuva 50. Kompleksien **90** ja **91** rakenne.⁴⁰

Kavitandin **86** rakenne puolestaan on tarpeeksi jäykkä muodostamaan ainoastaan intermolekulaarisia komplekseja.⁴⁰ Kavitandin **86** hiiliketjut ovat yhtä pitkiä kuin kavitandin **85**, mutta jäykkyys saatiin aikaan liittämällä kaksi hiiliketjua yhteen pyridiiniareenilla. Sekoittamalla isäntämolekyylillä **86** Pd(CH₃CN)₄(PF₄)₂ 2:1 suhteella muodostui tasoneliömäisesti koordinoitunut metallikompleksi **92** (Kuva 51). MALDI-massaspektrometrin massapiikki m/z 2491 [**92** + K]⁺ osoitti, että kyseessä on intermolekulaarinen yhdiste.

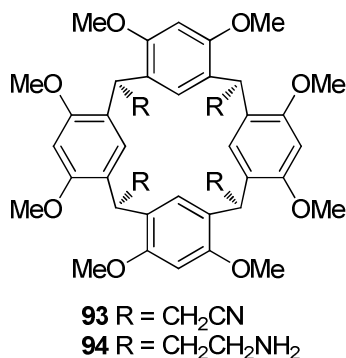


Kuva 51. Kompleksin **92** rakenne.⁴⁰

Alakehästä koordinoituvien resorsinareenien itsejärjestäytymistä on vaikea kontrolloida, koska alakehän ligandien orientaatiota ja konformaationaalista liikkuvuutta on vaikea hallita, jolloin myös itsejärjestäytymistä on vaikea kontrolloida.⁴⁰ Yläkehästä koordinoituvilla kavitandeilla ei ole samaa ongelmaa, sillä jäykän rakenteen ansiosta kavitandin ligandien ennalta järjestäytyminen ohjaa itsejärjestäytymistä.⁴¹

4.2.2 Tetrasyano- ja tetra-aminoresorsinareenit

Tetrasyano- **93** ja tetra-aminoresorsinareenien **94** alakehän metyyliiryhmät on funktionalisoitu syano- ja aminoryhmillä (Kuva 52), jotka ovat osoittaneet sitoutuvansa mahdollisesti kupari(II)kationiin.⁴²



Kuva 52. Tetrasyano- **93** ja tetra-aminoresorsinareenien **94** rakenne.⁴²

Syanoresorsinareenin **93** ja kuparikloridin liukoisuusominaisuudet ovat niin erilaiset, etteivät yhdisteet liukene yhteen liuottimeen, joten ¹H NMR-spektroskopiolla ei saatu luotettavaa tietoa kompleksoitumisesta.⁴² FAB MS-spektrissä havaittiin kuitenkin kaksi suurempaa piikkiä *m/z* 821 ja 819, jotka vastaavat [**93** + ⁶⁵Cu]⁺- ja [**93** + ⁶³Cu]⁺-ioneita. Resorsinareenin **93** ja kuparikloridin kompleksoitumisen todennäköisyyttä tutkittiin lisäksi tietokonemallinnuksella. Molekyylimekanikan ja -dynamiikan keinoja on käytetty metallikompleksien⁴³ ja metalkaliksareenien^{44,45} ominaisuuksien tutkimuksessa järkevien koordinaatiogeometrioiden selvittämiseksi ja epätodennäköisten pois jättämiseksi. Mallinnustulosten mukaan resorsinareeni **93** ei muodosta 1:1 komplekseja kuparikationin kanssa.⁴²

Tetra-aminoresorsinareenin **94** ja kuparisuolan vuorovaikutuksia tutkittiin EPR-spektrometrian avulla.⁴² EPR-tulokset viittasivat neljän typpiatomin koordinoituneen tasoneliönä vääristyneellä tetraedrisellä geometrialla, mutta kupari(II)ligandit ovat yleensä asettuneet oktaedrisesti: neljä ligandia on asettunut kuparin lähelle tasomaisesti; kaksi muuta ligandia ja kupari(II) ovat lineaarisesti kohtisuorassa tasoon nähden.⁴⁶ Kuparikationin ylä- ja alapuolen ligandien koordinaatio metallin kanssa on huomattavasti heikompaa kuin tasossa olevien ligandien, joten niillä ei ole suurta merkitystä kuparikompleksin magneettisissa ja optisissa ominaisuuksissa. Tämä viittaa siihen, että tetra-aminoresorsinareeni **94** muodostaa kuparikloridin kanssa 2:1

kompleksin, jolloin kahden resorsinareenin **94** amino-ligandit asettuvat kuparikationin ympärille oktaedrisesti (Kuva 53).⁴² Tietokonemallinnus pois sulki kokonaan myös tetra-aminoresorsinareenin ja kuparikloridin 1:1 kompleksin, joten EPR-tutkimusten 2:1 kompleksi on todennäköisin resorsinareenille **94**.

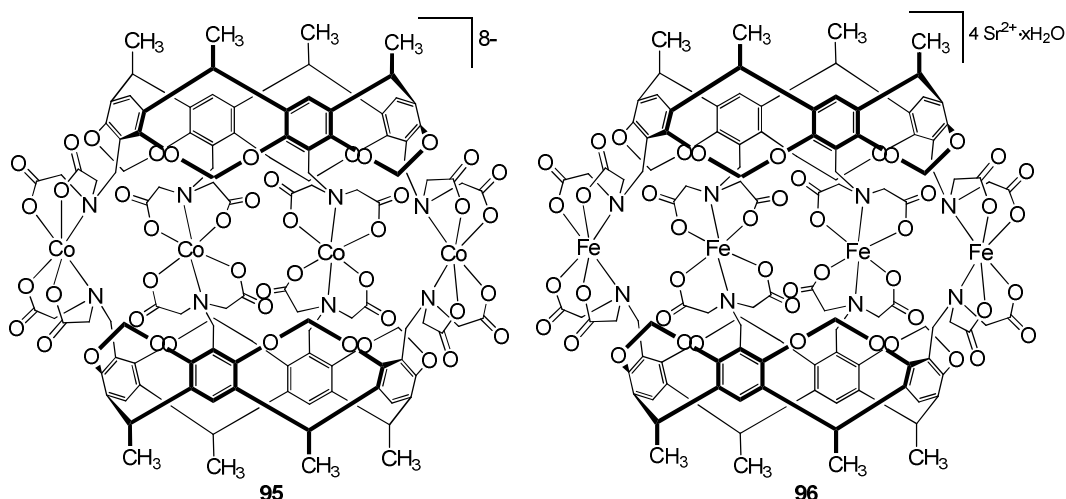
Kuva 53. Tietokonemallinuksella ratkaistun tetra-aminoresorsinareenin **94** ja kupari(II)kationin kompleksin geometria.⁴²

4.3 Kapselirakenteet

Resorsinareenikapselit muodostuvat kahdesta tai useammasta resorsinareenimolekyylistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa kovalenttisesti tai vetysidosten, ioniparien, π - π vuorovaikutusten, van der Waals -voimien, metalli-ioniligandien tai solvofobisten ominaisuuksien avulla.⁴⁷ Tässä työssä keskitytään kapselisiin, jotka muodostuvat metallikoordinaation avulla. Kapselin koordinoituminen metalliin voi tapahtua ylä- tai alakehästä.^{8,48}

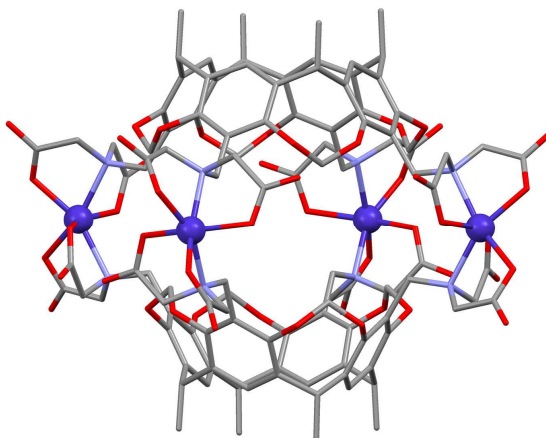
4.3.1 Iminodietikkahapporesorsinareenikapselit

Molekyylisäntien, joilla on vieraan sitoutumista varten hydrofobinen onkalo, tutkimus on herättänyt suurta mielenkiintoa, sillä ne mahdollistavat vieraan suojaamisen ulkopuolisilta reagensseilta ja molekyylin kuljettamisen faasista toiseen.^{4,5} Tämän innostamana Harrison *et al.*^{49,50} ovat tutkineet iminodietikkahapporesorsinareeneja, jotka muodostavat vesiliukoiset kapselirakenteet **95** ja **96** koboltti(II)kloridin ja rauta(II)kloridin avulla (Kuva 54). Kapselien **95** ja **96** muodostumista voidaan säädellä pH:n muutoksilla.



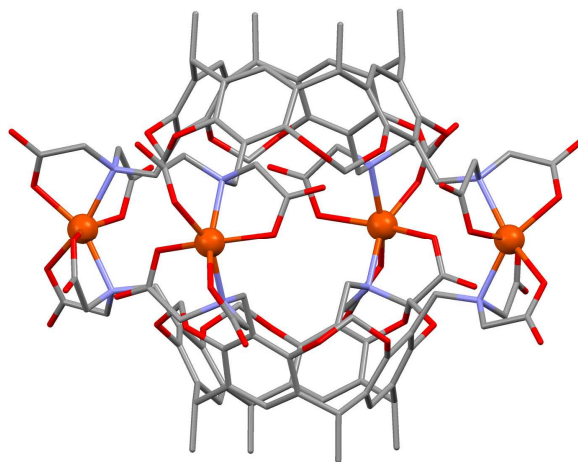
Kuva 54. Iminodietikkahapporesorsinareenikapselien **95** ja **96** rakenne.^{49,50}

Kompleksin **95** kiderakenteesta havaittiin kompleksin koostuvan kahdesta resorsinareenimolekyylistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa neljän koboltti(II)ionin kautta (Kuva 55).⁴⁹ Molekyylillä on *pseudo-D_{4h}*-symmetria, jossa neljällä koboltti(II)ionilla on vääristynyt oktaedrinen geometria ja ne ovat asettuneet resorsinareenin yläkehän ympärille. Jokainen koboltti(II)ioni on koordinoitunut kahden vastakkaisen resorsinareenin täysin deprotonoituun iminodietikkahapporyhmään muodostaen oktaanionisen kompleksin. Kapselin **95** onkalo on tarpeeksi suuri, jotta se voi mahdollisesti kapseloida sisäänsä useita pieniä molekyylejä, kuten asetonin, bentseenin tai dikloorimetäänin. Bis(iminodietikkahappo)metallikomplekseilla on kolme mahdollista geometrista isomeeria: *N,N-trans mer*,⁵¹ *N,N-trans fac*^{52, 53} ja *N,N-cis fac*.⁵⁴ *N,N-trans fac* koordinaatio ei ole mahdollinen kapselirakenteessa. Kompleksin **95** koboltti(II)ionit muodostavat *N,N-cis fac* isomeerin ja ne ovat huomattavasti vääristyneet oktaedrisestä geometriasta kohti trigonaalista geometriaa (trigonal prismatic).⁴⁹



Kuva 55. Iminodietikkahapporesorsinareenikapselin **95** kiderakenne.⁴⁹

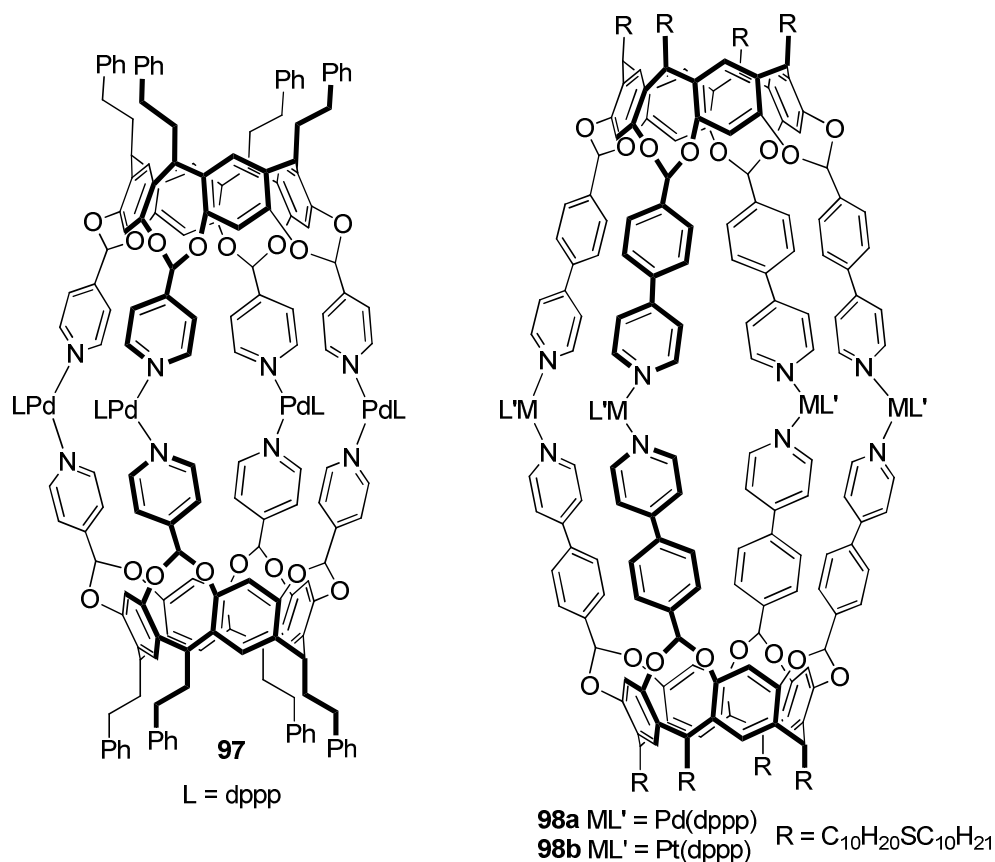
Kompleksi **96** kiteytyy sekoittamalla resorsinareeniligandia ja rauta(II)kloridia keskenään vesiliuoksessa yli pH:ssa 5 anaerobisissa olosuhteissa tai käyttämällä pelkistintä.⁵⁰ Kompleksi **96** koostuu kahdesta resorsinareenimolekyylistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa neljän rauta(II)ionin kautta (Kuva 56). Kuten koboltti(II)ionit myös rauta(II)ionit ovat koordinoituneet kahden vastakkaisen resorsinareenin täysin deprotonoituun iminodietikkahapporyhmään *N,N-cis fac* koordinaatiolla, ja rauta(II)ionien koordinaatiot ovat huomattavasti vääristyneet oktaedrisesta geometriasta kohti trigonaalista geometriaa. Rauta(II)ionit ovat asettautuneet samaan tasoon kehäksi kapselin onkalon ulkopuolelle, jolloin onkalon sisäpinnalle jää fenyyli-, eetteri- ja hiilivetyryhmät. Kompleksin **96** on havaittu kapseloivan sisäänsä yhden bromibentseenimolekyylin.



Kuva 56. Iminodietikkahapporesorsinareenikapselin **96** kiderakenne.⁵⁰

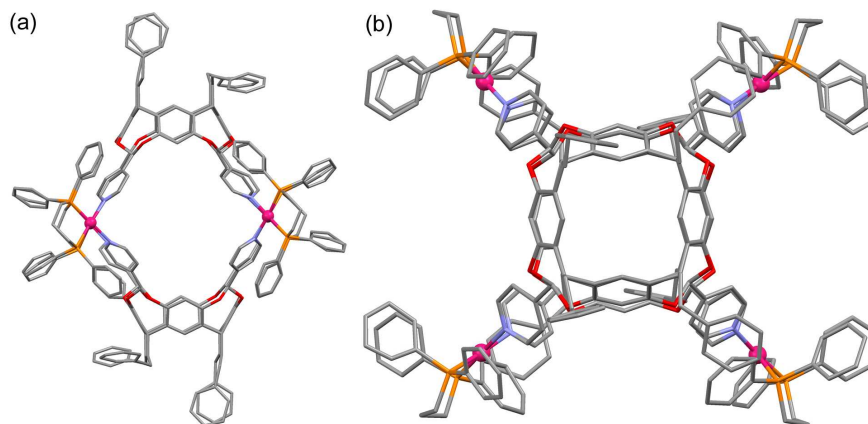
4.3.2 Pyridyylisubstituoitujen resorsinareenien kapselit

Tetrapyridyyl- ja tetratolyylipyridyylisubstituoitujen resorsinareenien pystyvät muodostamaan kapselirakenteet **97** ja **98a–b** koordinoitumalla pyridiinirenkaidensa typpi-atomeista palladium- tai platinakationeihin (Kuva 57).^{6,55} Tetratolyylipyridyylisubstituoitujen resorsinareenin alakehän tioetteriketjut mahdollistavat myös kapselien **98a–b** sitoutumisen kultapintaan ja -partikkeleihin.



Kuva 57. Tetrapyridiyyli- ja tetratolyylipyridiyylisubstituoitujen resorsinareenien kapselien **97** ja **98a–b** rakenteet.^{6,55}

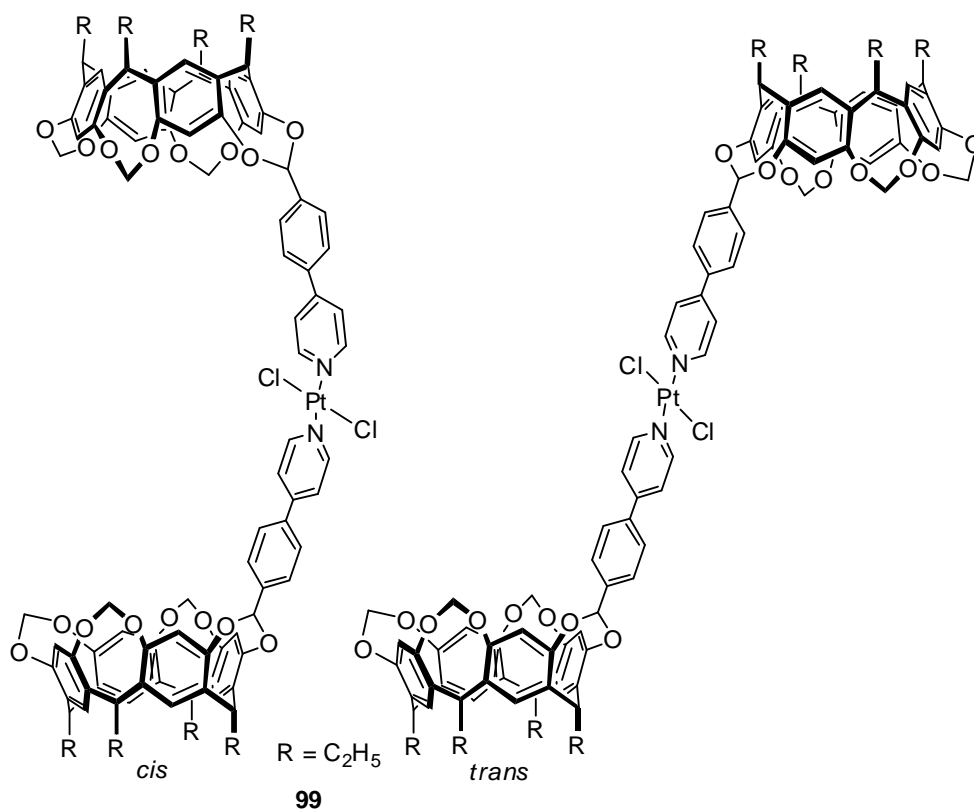
Kavitandikapseli **97** valmistettiin tyypillisesti sekoittamalla 1:2 suhteessa tetrapyridiyylisubstituoitu kavitandiligandi metallisuolan [Pd(dppp)Tf₂] kanssa.⁵⁵ Verrattaessa kompleksin **97** ¹H NMR-spektriä vapaan ligandin spektriin havaittiin uudet protonipiikit, jotka viittasivat uuteen yhdisteeseen. Pyridiinirenkaan tyypeen nähden *orto*-asemassa olevien protonien signaalien siirtyminen alakenttää kohti osoitti tyyden koordinoituneen palladiumioniin. Kapselin **97** kiderakenne osoitti okta-kationisella koordinaatiohäkillä olevan trikliininen alkeiskoppi ja *pseudo* C_{2h} symmetria (Kuva 58). Kapselin kaikilla neljällä palladium(II)kationilla on tasoneliömäinen geometria ja ne ovat koordinoituneet kahden vastakkaisen resorsinareenin pyridiinirenkaiden väliin kehämäisesti. Palladium(II)kationien kahdeksasta Tf⁻-vasta-anionista kuudella anionilla on läheinen kontakti palladium(II)kationeihin (3,0 Å) ja kaksi anionia on kahden palladium(II)keskuksen välissä kauempana kationista (4,3 Å). Kahdesta viimeisestä CF₃SO₃⁻-anionista toinen on kapselin sisäpuolella ja toinen on selkeästi kapselin ulkopuolella. ¹H NMR-tutkimuksissa kapselin **97** havaittiin kapseloivan sisäänsä metanoli[60]fullereenin johdannaisia.



Kuva 58. Tetrapyridyyliresorsinareenin kapselin **97** kiderakenne (a) sivusta ja (b) päältä.⁵⁵

Kapselien **98a–b** rakenne on samanlainen kuin kapselilla **97** ja se valmistettiin vastaavasti käyttämällä sekä $[\text{Pd}(\text{dppp})\text{Tf}_2]$ että $[\text{Pt}(\text{dppp})\text{Tf}_2]$ suoloja.⁶ Kapselien **98a–b** rakennetta tutkittiin ^1H NMR-spektroskopian avulla ja spektrissä havaittiin samantapaisia muutoksia kuin kapselilla **97**, mitkä viittasivat kapselirakenteeseen. Kapselin **98b** ^{31}P NMR-spektrin terävä singletti osoitti, että kaikki dppp:n fosforiatomit ovat symmetrisiä eli koko häkkirakenne on täten symmetrinen.

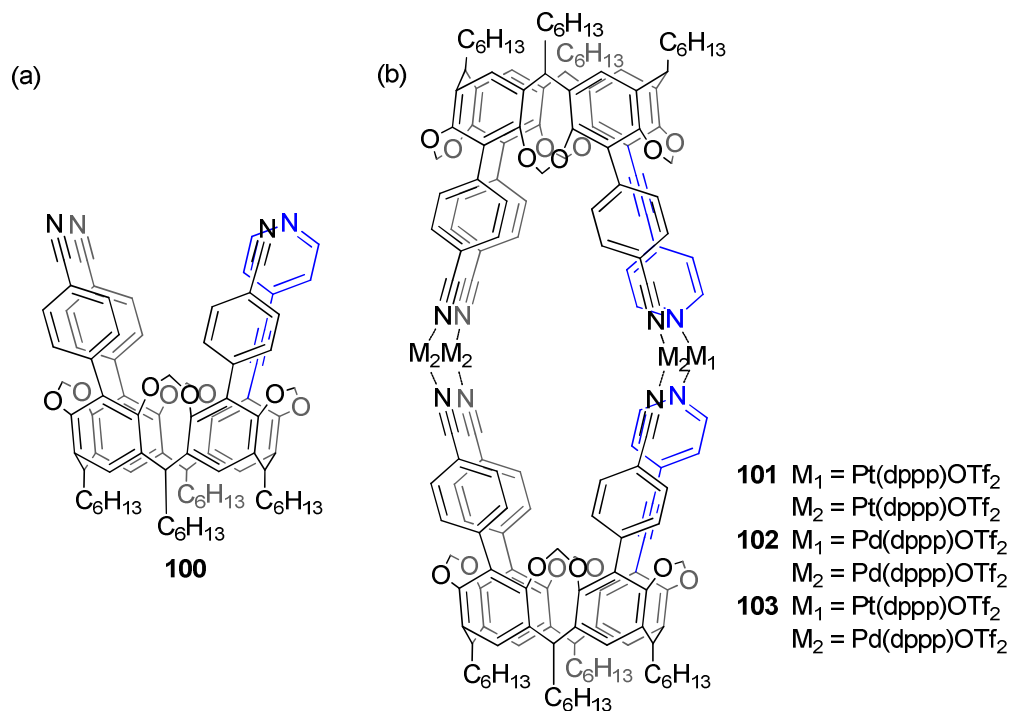
Dalcanale *et al.*⁵⁶ ovat tutkineet myös monosubstituoituja pyridyyli- ja tolyyli-pyridyyliresorsinareeneja, jotka muodostavat tetrajohdannaistensa tavoin komplekseja palladium- ja platinaionien kanssa. Monosubstituoitujen resorsinareenien dimeerit ovat huomattavasti liikkuvampia kuin häkkirakenteet, joten ne muodostavat useita erilaisia konformaatioita riippuen käytetystä metallisuolasta. ^1H NMR-tutkimuksilla havaittiin, että $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$:n dimeereissä resorsinareeniosat ovat päällekkäin. Käyttämällä $[\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2]$:a saadaan sekä *cis*-, jossa resorsinareenit ovat päällekkäin, että *trans*-isomeeri **99**, jossa resorsinareenit ovat kääntyneet poispäin toisistaan (Kuva 59). Dimeerien lisäksi monosubstituoitujen pyridyyli- ja tolyyli-pyridyyliresorsinareenit muodostavat tetratooppisia kavitandeja, joissa yksi palladiumkationi sitoutuu neljän isännän pyridiinirenkaisiin, tai joissa kaksi eri metallikeskusta omaava yhdiste sitoutuu molemmista metallikeskuksistaan kahteen isäntään.



Kuva 59. Monosubstituoituidun tolyylipyridyyliresorsinareenin **99** *cis*- ja *trans*-dimeerit.⁵⁶

4.3.3 Monoetynylipyridiini-tribentsonitriilikavitandikapselit

Resorsinarenikavitandi **100**, jonka 2-paikoissa on yksi etynyylipyridiini- ja kolme bentsonitriiliryhmää, koordinoituu Pd(dppp)OTf₂ ja Pt(dppp)OTf₂:n kanssa muodostaen samalla toisen kavitandin kanssa kapselirakenteen (Kuva 60).⁴⁸ Kapseli voi olla homo- (**101** ja **102**) tai heteronukleaarinen (**103**) eli se voi koordinoitua vain palladiumiin tai platinaan tai molempiin.

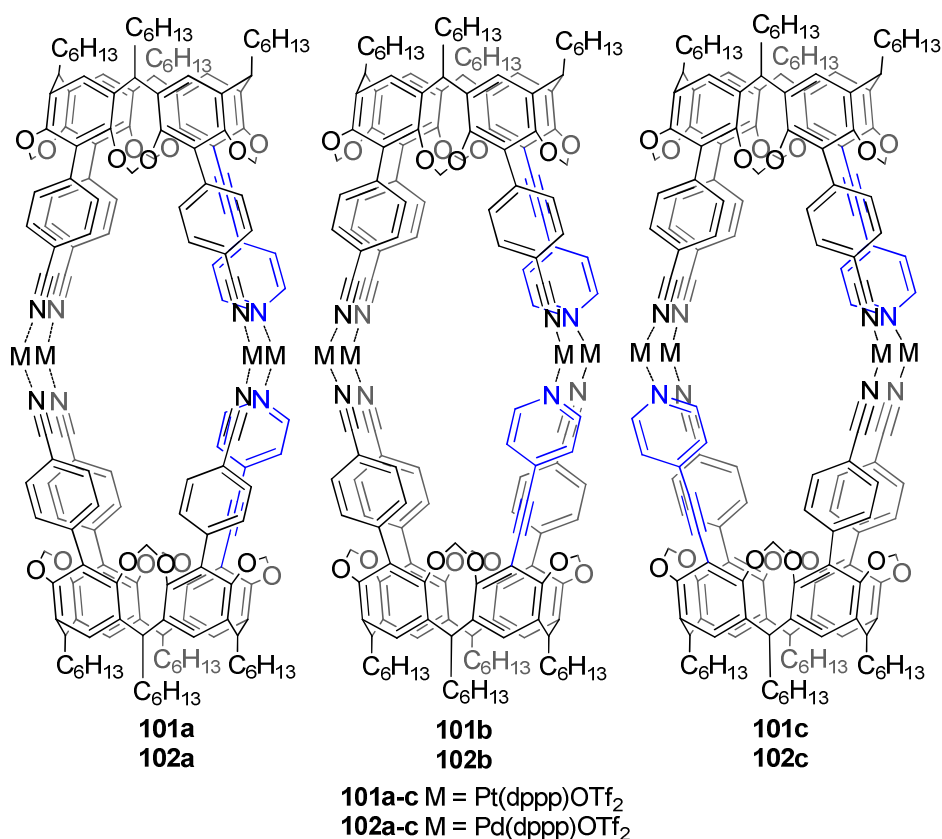


Kuva 60. (a) Monoetynyylipyridiini-tribentsonitriilikavitandin **100** rakenne, (b) homo- ja heteronukleaaristen kapselien **101**, **102** ja **103** rakenteet.⁴⁸

Monoetynyylipyridiini-tribentsonitriilikavitandin **100** koordinoitumista Pt(dppp)OTf₂:n kanssa ja siitä muodostuvaa kapselia **101** seurattiin ¹H ja ³¹P NMR:n sekä massaspektrometrian (ESI) avulla.⁴⁸ Täysin kapseloituneen kompleksin **101** massapiikki oli 2938,2 *m/z*, joka viittaa kaksinkertaisesti varautuneeseen kapseli-ioniin. ¹H NMR-spektrissä havaittiin kaksi signaalia 8.61 ja 8.81 ppm:ssä, jotka molemmat kuuluvat etynyylipyridiinin α-H:lle (Kuva 61). Signaalien integraalien suhde oli heti Pt(dppp)OTf₂ lisäämisen jälkeen 1:1, mutta 48 tunnin aikana suhde muuttui 3:1:ksi. Vapaan kavitandin **100** ¹H NMR-spektrissä α-H:n siirtymä on selvästi enemmän yläkentällä (8.51 ppm). ³¹P NMR-spektrissä oli uusi piikki 10.02 ppm:ssä 15.60 ppm piikin lisäksi.

Kuva 61. (a) Monoetynylypyridiini-tribentsonitriilikavitandin **100**, (b) kavitandin **100** ja 0,5 eq Pt(dppp)OTf₂ seoksen, (c) kavitandin **100** ja 2 eq Pt(dppp)OTf₂ seoksen sekä (d) 48 tunnin jälkeen kavitandin **100** ja 2 eq Pt(dppp)OTf₂ seoksen ¹H NMR-spektrit.⁴⁸

NMR-spektrit osoittivat, että kapselilla on useampia isomeerisiä koordinoitumismalleja (Kuva 62).⁴⁸ Kapselissa **101a** kaksi etynylypyridiiniä ovat koordinoituneet samaan metalliin, kun taas isomeereissä **101b** ja **101c** Pt(dppp)OTf₂ on koordinoitunut etynylypyridiini- ja bentsonitriiliryhmään. Kapselit **101b** ja **101c** muodostuvat, kun **101a**:n kavitandiligandia pyöritetään 90° myötä- tai vastapäivään. Kapseleiden **101b** ja **101c** eroja ei tosin havaita ¹H NMR-spektrissä. Etynylypyridiinin α-H signaalien suhde osoittaa, että isomeerien **101b,c/101a** suhde on 3:1 eli kaikki isomeerit ovat termodynaamisesti yhtä stabiileja.



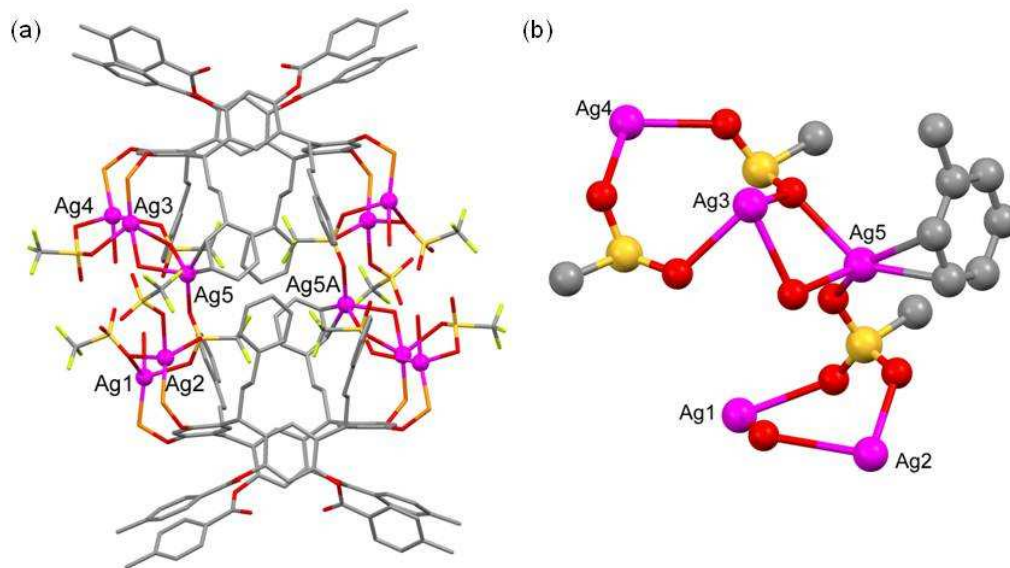
Kuva 62. Kapselien **101a-c** ja **102a-c** isomeeriset koordinaatiot.⁴⁸

Kapselin **102** on muutoin samanlainen kuin kapseli **101**, mutta koordinoitavana metallina on Pd(dppp)OTf₂.⁴⁸ Etynyylipyridiinin α -H signaalit havaittiin kapselin **102** ¹H NMR-spektrissä 8.59 ja 8.81 ppm:ssä. Kuten kapselissa **101** α -H signaalien suhde oli alussa 1:1 ja 48 tunnin kuluttua 3:1. Kapselin **102** massapiikki oli 2760.1 *m/z*. Tulokset osoittavat, että myös kapselilla **102** on vastaavat kolme isomeerista koordinoitumismallia a–c kuin kapselilla **101** (Kuva 62).

Heteronukleaarinen kapseli **103** saatiin, kun kavitanidin **100** annettiin reagoida ensin Pt(dppp)OTf₂:n (0,5 eq) kanssa, jolloin muodostui Pt-hemikapseli eli ainoastaan yksi platinaioni on koordinoitunut kahteen kavitandiin.⁴⁸ Kun Pt-hemikapseliin lisättiin 1,5 ekvivalenttia Pd(dppp)OTf₂, saatiin haluttu heteronukleaarinen kapseli **103** (Kuva 60). Myös kapselin **103** ¹H NMR-spektrissä havaittiin kaksi signaalia α -H:ia. Hemikapseliin verrattuna kapselin **103** α -H:n signaalit ovat hieman enemmän yläkentällä. ³¹P NMR-spektrissä oli kolme piikkiä: 15.48 ppm (EtPy–Pt–PyEt), 11.82 ppm (PhCN–Pd–CNPh) ja 15.36 ppm (PhCN–Pd–CNPh) 1:2:1 suhteessa. M²⁺-ioni massaspektrissä vahvisti heteronukleaarisen kapselin muodostumisen. ¹H ja ³¹P NMR-tutkimukset osoittivat myös kapselilla **103** olevan lukuisia erilaisia isomeerejä.

4.3.4 Tetrafosfiniittoresorsinareenikapselit

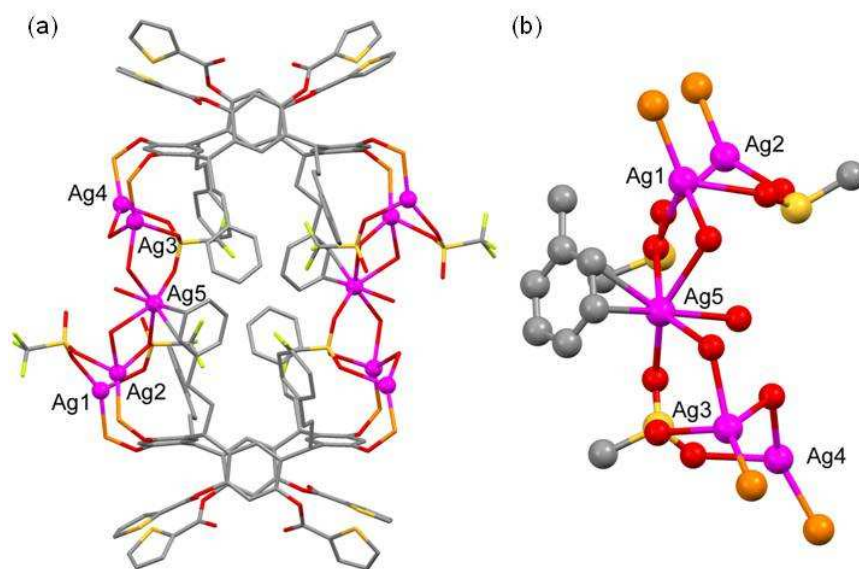
Uudelleen kiteyttäessä tetrafosfiniittoresorsinareenin hopea(II)komplekseja **14b**, **15b**, ja **16b** (Kuva 19) havaittiin niiden muodostavan myös kapselirakenteita.⁸ Resorsinareenien **14b** muodostama kapseli **104** koostuu kahdesta $[\text{Ag}_4(\mathbf{9})_2]^{4+}$ yksiköstä, jotka ovat silloittuneet toisiinsa alakehät vastakkain kahden hopea(I)ionin välityksellä (Kuva 63). Hopea(I)ionit ovat sitoutuneet yhteen ligandin **9** fenetyyliryhmään, triflaattiin ja vesiligandiin. Jokaisella hopea(I)keskuksella on kapselissa **104** erilainen koordinaatio. Kapselikompleksin **104** resorsinareenien välinen tila on täyttynyt kahdeksalla fenetyylisubstituentilla sekä hopea- ja triflaatti-ioneilla. Ag5-atomi on koordinoitunut asymmetrisesti η^2 -koordinaatiolla fenetyyliosan fenyylirenkaan *orto*- ja *meta*-hiiliatomeihin, Ag3-atomiin vesi- ja triflaattiligandin kautta sekä toisen ligandin **14b** Ag1- ja Ag2-atomeihin triflaattiligandin kautta. Resorsinareenien **14b** vastakkaiset päät sitoutuvat toisiinsa vastaavasti Ag5A-atomin kautta. Kapselirakenteessa **104** hopeaatomit ovat liian kaukana toisistaan, jotta hopea-hopea vuorovaikutuksia voisi syntyä.



Kuva 63. Kapselikompleksin **104** (a) kiderakenne ja (b) hopeakationien koordinoituminen suurennettuna, fosforien fenyyliryhmät on poistettu selkeyden vuoksi.⁸

Resorsinareenien **15b** muodostaman kapselin **105** rakenne koostuu, kuten kapseli **104**, kahdesta $[\text{Ag}_4(\mathbf{10})_2]^{4+}$ yksiköstä, jotka ovat silloittuneet toisiinsa kahdella hopea(I)ionilla, joita ei ole kompleksin **15b** rakenteessa (Kuva 64).⁸ Kapselin **105** ja

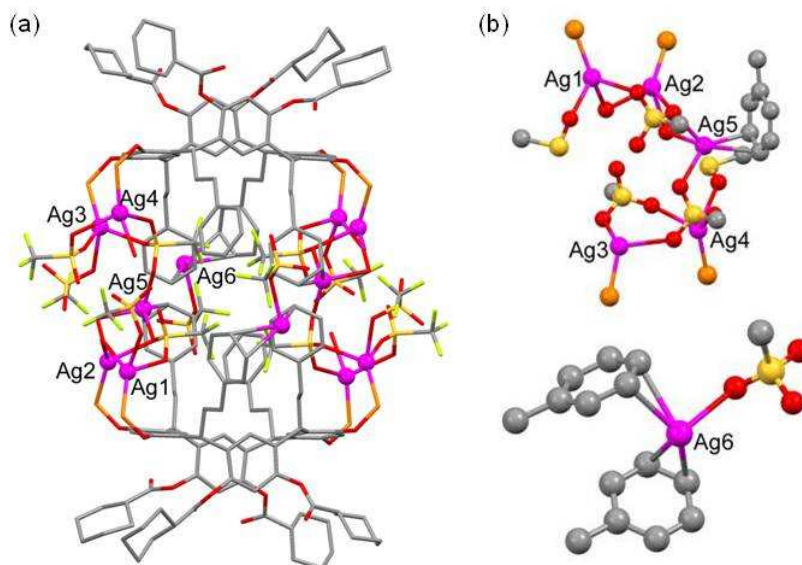
kapselin **104** rakenteet eroavat toisistaan jonkin verran. Ag1- ja Ag2-atomit sitoutuvat molemmat yhteen fosforiatomiin ja toisiinsa triflaattianioniparin välityksellä. Ag1:lla on myös yksi terminaalinen vesiligandi. Myös Ag3- ja Ag4-atomit ovat sitoutuneet fosforiatomeihin, mutta ne ovat sitoutuneet toisiinsa vesiligandin kautta. Resorsinareeniligandit yhteen liittävä Ag5-atomi sitoutuu myös kapselissa **105** fenyylirenkaan *orto*- ja *meta*-hiiliatomeihin η^2 -koordinaatiolla sekä Ag3- ja Ag4-atomiin triflaatti- ja vesiligandin kautta. Ag5-atomi on sitoutunut lisäksi yhteen terminaaliseen vesiligandiin, joilloin silloittava hopea(I)ioni koordinoituu kaiken kaikkiaan kahteen hiili- ja viiteen happiatomiin.



Kuva 64. Kapselikompleksin **105** (a) kiderakenne ja (b) hopeakationien koordinoituminen suurennettuna, fosforien fenyyliryhmät on poistettu selkeyden vuoksi.⁸

Resorsinareenikompleksin **16b** muodostama kapseli **106** on rakenteeltaan monimutkaisempi kuin kapselit **104** ja **105** (Kuva 65).⁸ Kapselilla **106** on inversiokeskus, mutta sillä on silti pariton määrä hopea-kationeja. Kapselin **106** rakenne koostuu kahdesta resorsinareenista **11** ja siihen koordinoituneista seitsemästä hopeakationista sekä niiden triflaattivasta-anioneista ja vesimolekyyleistä, joista yksi hopeakationi Ag7 on resorsinareenirakenteen ulkopuolella. Ag7 on sitoutunut Ag6-atomiin triflaatti-ionin kautta. Ag1 ja Ag2 sekä Ag3 ja Ag4 ovat sitoutuneet toisiinsa vesi- ja triflaatti-ionilla, joka on sitoutunut myös resorsinareenit yhdistävään Ag5-atomiin. Kuten kapselissa **104** ja **105** myös tässä rakenteessa Ag5 on sitoutunut fenetyylin fenyylirenkaaseen. Ag5 on sitoutunut fenyylirenkaan *meta*- ja *para*-asemassa

oleviin hiiliin, kun taas kapselleissa **104** ja **105** se on sitoutunut *orto*- ja *meta*-asemiin. Ag6-atomi on sitoutunut kahteen fenetyyliryhmien fenyylirenkaaseen.



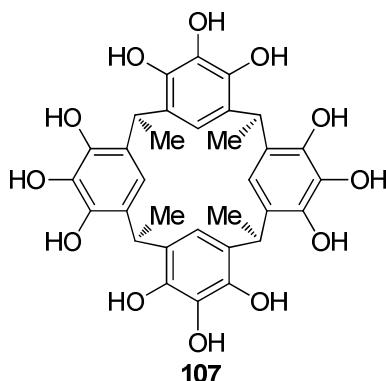
Kuva 65. Kapselikompleksin **106** (a) kiderakenne ja (b) hopeakationien koordinoituminen suurennettuna, fosforien fenyyliryhmät on poistettu selkeyden vuoksi.⁸

5 ALKALIMETALLEIHIN KOORDINOITUVAT RESORSINAREENIT

Alkalimetallikationien kompleksoituminen ja niiden ei-kovalenttiset vuorovaikutukset ovat tärkeitä sekä kemiallisissa että biologisissa systeemeissä, joten niiden sitoutumisominaisuuksia eri isäntämolekyyleihin on tutkittu paljon.⁵⁷⁻⁵⁹ Useat tutkimukset todistavat, että kaliksareenipohjaiset ionoforit osoittavat erityistä selektiivisyyttä alkalimetallikationeja kohtaan.⁶⁰ Resorsinareenien alkalimetallikationitutkimukset ovat sen sijaan hyvin harvalukuisia, vaikka resorsinareenien monipuolinen kemia ja erilaiset rakenneominaisuudet kaliks[4]kruunuihin verrattuna mahdollistavat mielenkiintoisia ulottuvuuksia isäntävieras tutkimuksissa.

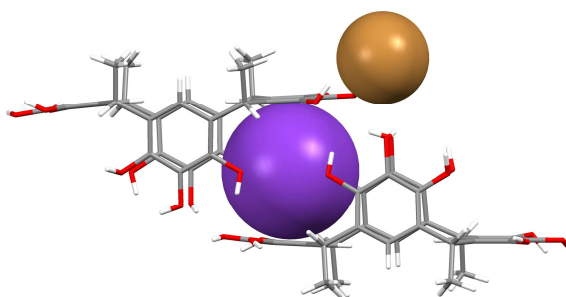
5.1 Pyrogallareenijohdannaiset

C-Metyylipyrogallareenien **107** makrosyklin resorsinolirenkaiden 2-paikkassa on kolmas hydroksyyliiryhmä, joka lisää yhdisteen vuorovaikutusmahdollisuuksia alkalimetallikationien kanssa (Kuva 66).⁶¹ Kiteytymiskokeet osoittivat yhdisteen **107** koordinoituvan kalium-, rubidium- ja cesiumkationien kanssa.



Kuva 66. *C*-Metyylipyrogallareenin **107** rakenne.⁶¹

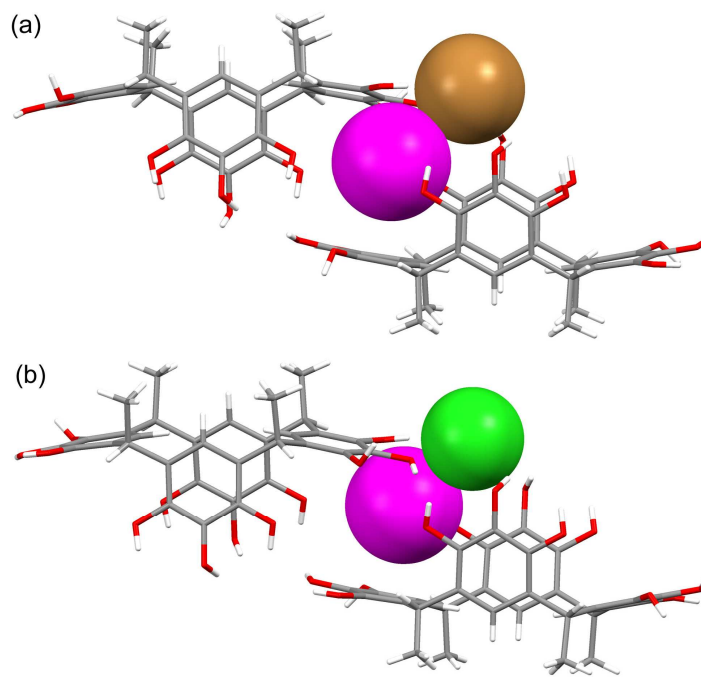
Kaliumbromidi muodostaa *C*-metyylipyrogallareenin **107** kanssa 1:1 kompleksin, joka muodostaa jatkuvan ketjurakenteen siten, että K^+ koordinoituu kahteen vastakkain olevaan reseptorimolekyylisiin **107** (Kuva 67).⁶¹ Kaksi reseptoria on sitoutunut toisiinsa kuudella vetysidoksella ja ne muodostavat täten tiiviin häkkirakenteen, joka estää kationin vuorovaikutuksen vasta-anionin kanssa. Kationi koordinoituu molempien reseptorien **107** kahteen hydroksyyliiryhmän happiatomiin. Lisäksi kationi on η^6 -koordinoitunut venekonformaatioissa olevien vastakkaisten isäntämolekyylisen kahteen aromaattiseen renkaaseen. Vahvaa kationi- π -vuorovaikutusta ei synny, mikäli pyrogallareeni ei ole venekonformaatioissa.



Kuva 67. *C*-Metyylipyrogallareenin **107** ja kaliumbromidin kompleksin kiderakenne.⁶¹

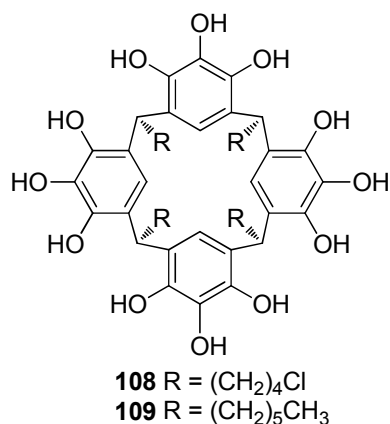
Kiteytetyillä *C*-metyylipyrogallareenikomplekseilla **107**·RbCl ja **107**·CsBr on samankaltaiset alkeiskopit ja isomorfiset rakenteet (Kuva 68).⁶¹ Poikkeuksena

kompleksin **107**·KBr rakenteeseen, jokainen rubidium- ja cesiumkationi on koordinoitunut kolmen *C*-metyylipyrogallareenimolekyylin kahteen happiatomiin eli yhteensä kuuteen happiatomiin. Lisäksi Rb^+ ja Cs^+ ovat koordinoituneet halidianioniin ja vain yhteen yhdisteen **107** aromaattisista renkaista η^6 -koordinaatiolla. Tämä viittaa siihen, että rubidiumin ja cesiumin kompleksoitumisessa elektrostaattisilla vuorovaikutuksilla on suurempi merkitys kuin kaliumin kompleksoitumisessa. NMR-tutkimuksissa MeOH-d_4 :ssa ei havaittu yhdisteen **107** ja KBr, RbCl tai CsBr välillä isäntä-vieras kompleksoitumista. Tämä johtuu luultavasti hydroksyyliyhmiin ja liuottimen välisistä kilpailevista vuorovaikutuksista.



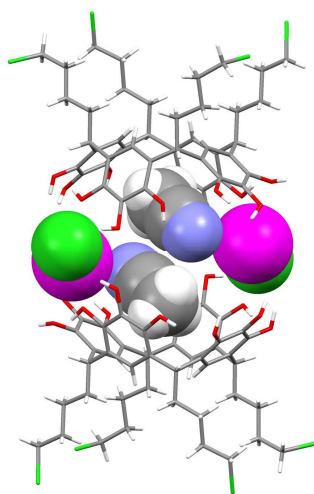
Kuva 68. (a) *C*-Metyylipyrogallareenin **107** ja cesiumbromidin kompleksin ja (b) *C*-metyylipyrogallareenin **107** ja rubidiumkloridin kompleksin kiderakenne.⁶¹

Atwoodin *et al.*⁶² tutkimukset osoittivat, että *C*-klooributylyli- **108** ja *C*-heksyylipyrogallareenit **109** muodostavat cesiumkloridin kanssa komplekseja. Näiden yhdisteiden yläkehä on samanlainen kuin *C*-metyylipyrogallareenin **107**, mutta alakehän alkyyliketjut ovat erilaiset (Kuva 69).



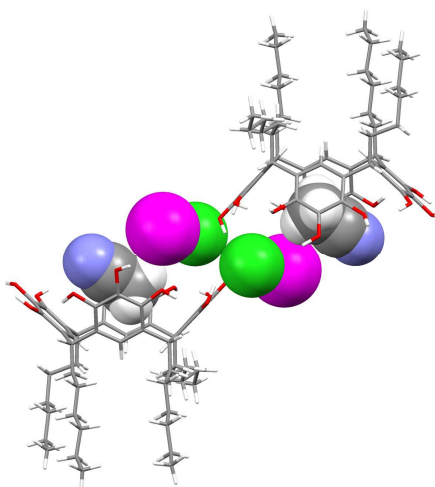
Kuva 69. C-klooributyyli- **108** ja C-heksyylipyrogallareenin **109** rakenne.⁶²

C-Klooributyylipyrogallareenin **108** kiderakenteesta selvisi, että sen muodostama kompleksi **108**·CsCl koostuu yhdestä pyrogallareenimolekyylistä ja yhdestä cesiumkationista, joka on koordinoitunut pyrogallareenin **108** lisäksi kolmeen vesimolekyyliin (liuotin), yhteen asetonitriilimolekyyliin (liuotin) sekä kloridivastaioniin (Kuva 70).⁶² Metallikationi on koordinoitunut makrosyklin kolmeen happiatomiin ja yhteen aromaattiseen renkaaseen. Lisäksi cesiumkeskus on koordinoitunut asetonitriilin C–N kolmoissidokseen, kolmen vesimolekyylien happiatomeihin sekä kloridi-ioniin, joka on asettunut makrosyklin reunalle. Asetonitriilin metyyliryhmä on makrosyklin onkalossa. Asymmetrinen yksikkö muodostaa kerrostuneen verkoston, joka koostuu vastakkain olevista cesiumkomplekseista **108**·CsCl. Cesiumkeskus koordinoituu isäntämolekyylin kahteen happiatomiin sekä viereisen isäntämolekyyliin vastaaviin happiatomiin muodostaen näin kapselirakenteen, jonka sisälle on kapseloitunut kaksi asetonitriilimolekyyliä.



Kuva 70. C-Klooributyylipyrogallareenin **108** ja cesiumkloridin muodostaman kompleksin kiderakenne.⁶²

C-Heksyylipyrogallareenin **109** muodostama kompleksi **109**·CsCl koostuu yhdestä pyrogallareenista **109**, yhdestä cesiumkationista, yhdestä kloridi-ionista ja koordinoitumattomasta asetonitriilimolekyylistä (Kuva 71).⁶² Cesiumkeskus on koordinoitunut isäntämolekyylin yläkehän kahteen happiatomiin ja kloridivastaioniin. Kuten kompleksissa **108**·CsCl asetonitriili on asettunut makrosyklin onkaloon. Asymmetriset yksiköt muodostavat keskenään ketjumaisen rakenteen, jossa vastakkaiset C-heksyylipyrogallareenit **109** ovat asettuneet hieman limittäin. Cesiumkeskus on poiketen **108**·CsCl kapselin rakenteesta sitoutunut vierekkäisten isäntämolekyylien kuuteen happiatomiin.



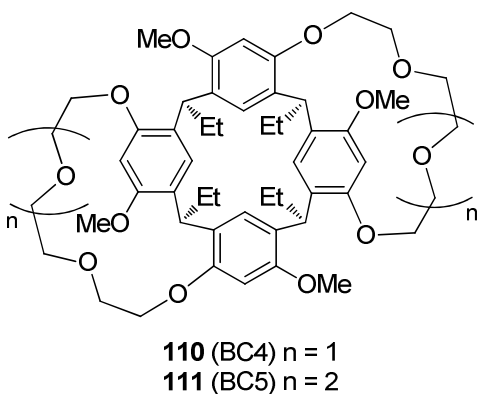
Kuva 71. C-Heksyylipyrogallareenin **109** ja cesiumkloridin muodostaman kompleksin kiderakenne.⁶²

Cesiumkationin koordinoituminen komplekseissa **108**·CsCl ja **109**·CsCl on erilaista Nissisen *et al.*⁶¹ tutkimustuloksiin, joissa pyrogallareenin makrosykli on venekonformaatioissa. Atwood *et al.*⁶² esittävät, että näiden supramolekyylien koordinoitumiseen vaikuttaa ensisijaisesti kiteytyksessä käytetty liuotin, pyrogallareenin alkyyliketjun pituus sekä metallisuola. Merkittävä ero C-metyylipyrogallareenin **107** ja pidempiketjuisten pyrogallareenien **108** ja **109** komplekseissa on, että C-metyylipyrogallareenin **107** kompleksissa kationin vasta-anioni on kompleksin ulkopuolella, kun taas pidempiketjuisten pyrogallareenien **108** ja **109** komplekseissa kationi ja anioni ovat yhdessä. Asetonitriili sopii hyvin kruunukonformaation kuppiin, mikä aiheuttaa pyrogallareenien **108** ja **109** komplekseissa kilpailun metallin ja liuotinmolekyylin sitoutumisen välillä. Pyrogallareenien **108** ja **109** komplekseissa aromaattisenrenkaiden ja metalli-ionin vuorovaikutuksella on pienempi rooli kuin

Nissisen *et al.*⁶¹ kompleksissa. Alkyyliketjunpituudella tuskin on suurta vaikutusta pyrogallareenin konformaatioon kuten Atwood *et al.*⁶² ehdotti, sillä pitkäketjuisten resorsinareenien on havaittu omaksuvan venekonformaatio.⁶³

5.2 Tetrametoksisorsinareeni-bis-kruunueetterit

Kruunueetterit ovat yksi supramolekyyliekemian kiehtovimmista yhdisteryhmistä.⁶⁴ Niiden kykyä sitoa alkalimetalleja ja toimia täten reseptoreina tai ionoforeina on hyödynnetty useissa katenaanien, rotaksaanien ja kaliksareenien tutkimuksissa.⁶⁵⁻⁶⁸ Resorsinareenien yläkehän resorsinolirenkaiden hydroksyyliiryhmiin kiinnitetyt kruunueetterisillat sitoutuvat onkalon reunoille, poispäin makrosyklin keskustasta.⁶⁴ Tämä mahdollistaa sen, että resorsinareenin makrosyklin muodostama kulhomainen osa osallistuu kationin sitoutumiseen, joka ei ole vastaavasti substituoiduilla kaliksareeneilla mahdollista (Kuva 72). Kruunueetterisubstituoitujen tetrametoksisorsinareeni-bis-kruunu-4:n **110** (BC4) ja -kruunu-5:n **111** (BC5) sitoutumisominaisuuksia alkalimetalleja kohtaan tutkittiin ¹H NMR:n ja röntgenkristallografisten menetelmien avulla.

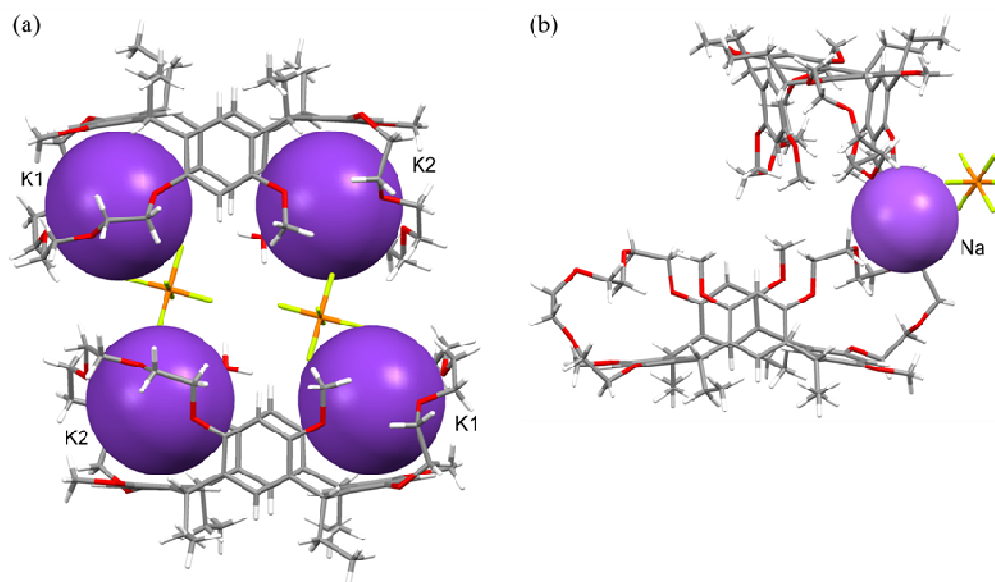


Kuva 72. Tetrametoksisorsinareeni-bis-kruunu-4:n **110** ja -kruunu-5:n **111** rakenne.⁶⁴

¹H NMR-titrauskokeet osoittivat BC4:n (**110**) ja BC5:n (**111**) kompleksoitumisominaisuudet alkalimetallikationien kanssa (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ja Cs^+) liuostilassa.⁶⁴ Titraus suoritettiin siten, että resorsinareenien **110** tai **111** asetoniliuokseen lisättiin kasvavia määriä alkalimetallisuoloja, joiden vasta-anioni oli PF_6^- . Kun resorsinareenit **110** ja **111** ovat sitoutuneet kationiin, niiden kruunueetterisillat asettuvat jäykempään muotoon yksinkertaistaen

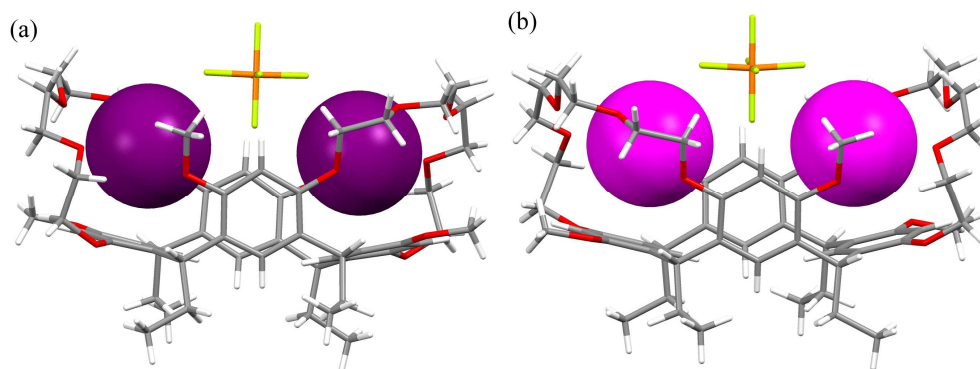
kruunueetterisignaalien alueen ^1H NMR-spektrissä. Kun **BC5**:n seokseen lisättiin 1:1 moolia KPF_6 :a, spektrin kruunueetterialueessa ei tapahtunut merkittäviä muutoksia, kun taas 1:2 kationisuhteessa muutokset pystyi jo havaitsemaan. Seoksen sisältäessä reilusti ylimäärin alkalimetallisuolaa, spektrin kruunueetterialue oli selvästi muuttunut, mikä viittaa kruunueetteritaskujen sisältävän K^+ -kationin. Pienet muutokset ^1H NMR-spektrissä resorsinareenin makrosyklin signaaleissa viittasivat siihen, että kationilla on vuorovaikutuksia myös resorsinareenin rungon kanssa. Samanlaiset muutokset havaittiin myös RbPF_6 :n ja CsPF_6 :n titrauksissa. NaPF_6 :n kanssa spektrissä ei havaittu merkittäviä muutoksia. **BC4** ei osoittanut minkäänlaista reaktiota Li^+ -, Na^+ - tai K^+ -kationien kanssa edes suolojen suurella ylimäärällä, mikä viittaa siihen, että resorsinareenin **110** onkalo on liian ahdas kationeille.

Röntgendiffraktion avulla **BC5**:n havaittiin muodostavan kiinteässä tilassa KPF_6 :n kanssa **BC5**·2 KPF_6 ·2 MeCN · H_2O -kompleksin (Kuva 73(a)).⁶⁴ Molemmissa kruunueetteritaskuissa on yksi K^+ -kationi (K1 ja K2), joka on koordinoitunut neljään kruunueetterihapteen ja yhteen makrosyklin aromaattiseen renkaaseen. K2 on koordinoitunut lisäksi yhteen metoksiryhmän happiatomiin ja vesimolekyylisiin. Kaksi **BC5**·2 K^+ -kompleksia ovat sitoutuneet toisiinsa dimeeriseksi kapseliksi K1:n ja K2:n koordinoitumisella vasta-anioniensa PF_6^- kanssa siten, että kapselin alaosan K1 sitoutuu yläosan K2:n kanssa ja päinvastoin muodostaen kapselin sisälle kaksi $\text{K1}\cdots\text{PF}_6^-\cdots\text{K2}$ siltaa. Kaksi muuta vasta-anionia osallistuvat kapselin ulkopuolella kiteen pakkautumiseen. **BC5**:n reagoidessa NaPF_6 :n tai NaClO_4 :n kanssa asetonissa muodostuvat isomorfiset rakenteet **BC5**· NaPF_6 ·2 Me_2CO ja **BC5**· NaClO_4 ·2 Me_2CO . Kuten ^1H NMR-tutkimukset osoittivat, Na^+ -kationi ei sitoudu resorsinareenin **111** onkaloon, mutta sen sijaan asettuu kahden vastakkaiset isäntämolekyylin kruunueetterisiltojen väliin (Kuva 73(b)). Natriumkationi koordinoituu molempien isäntien kahteen kruunueetterihapteen, vasta-anioniin (PF_6^- tai ClO_4^-) ja yhteen asetonimolekyylisiin. Resorsinareenin **111** toinen kruunueetterisilta pystyy sitoutumaan toiseen natriumkationiin ja siten uuteen isäntämolekyylisiin muodostaen lopulta helikaalisen ketjurakenteen.



Kuva 73. Tetrametoksiresorsinareeni-bis-kruunu-5:n (a) ja KPF_6 :n kompleksin kiderakenne sekä (b) NaPF_6 :n kompleksin kiderakenne.⁶⁴

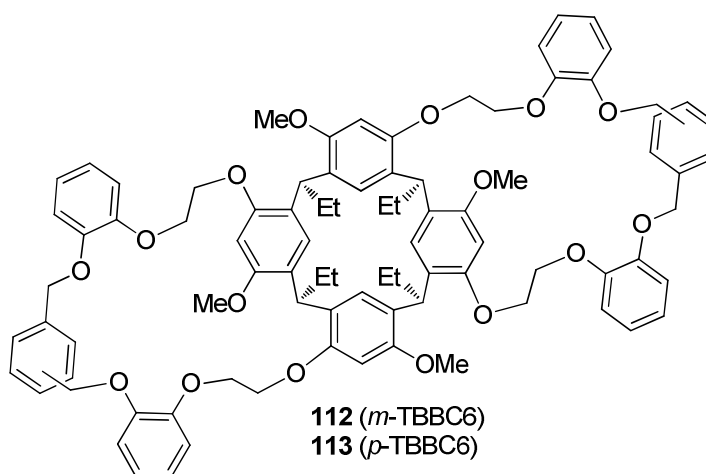
Tetrametoksiresorsinareeni-bis-kruunu-5 **111** kiteytyy asetonissa RbPF_6 :n ja CsPF_6 :n kanssa muodostaen $\text{BC5}\cdot\text{RbPF}_6\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ ja $\text{BC5}\cdot\text{CsPF}_6$ kompleksit (Kuva 74).⁶⁹ Molemmissa komplekseissa, jotka ovat rakenteeltaan lähes isomorfisia, kaksi kationia on sitoutunut kruunueetterisiltojen muodostamiin taskuihin. Molemmat kationit koordinoituvat neljään kruunueetterisillan happiatomeista, yhteen metoksi ryhmään sekä yhteen makrosyklin aromaattisista renkaista. Sen lisäksi kationit ovat koordinoituneet yhteen PF_6^- -vasta-anioniin, joka on onkalon sisällä kationien välissä. Toinen vasta-anioneista on asettautunut isäntämolekyylin ulkopuolelle. $\text{BC5}\cdot\text{RbPF}_6$ ja $\text{BC5}\cdot\text{CsPF}_6$ rakenteiden kationi- π vuorovaikutuksilla on η^6 -koordinaatio, kun taas $\text{BC5}\cdot\text{KPF}_6$ rakenteessa K^+ ei ole keskellä aromaattista rengasta vaan hieman lähempänä kruunueetterisiltaa. Nämä rakenne-erot **BC5**:n komplekseissa osoittavat, että **BC5**:n kruunueetteritasku pystyy mukautumaan siten, että erikokoiset vieraskationit pystyvät sitoutumaan isäntään.



Kuva 74. Tetrametoksisorsinareeni-bis-kruunu-5:n (a) ja RbPF_6 :n kompleksin kiderakenne sekä (b) CsPF_6 :n kompleksin kiderakenne.⁶⁹

5.3 Tetrametoksisorsinareeni-tribentso-bis-kruunueetterit

Muokkaamalla tetrametoksisorsinareeni-bis-kruunu-5:n **111** kruunueetterisiltaa aromaattisilla renkailla saadaan parannettua isäntämolekyylin selektiivisyyttä sitoa Cs^+ -kationia K^+ - ja Rb^+ -kationien sijasta (Kuva 75).⁶⁹ Tetrametoksisorsinareeni-bis-*m*-**112** (*m*-**TBBC6**) ja -*p*-tribentsokruunu-6:n **113** (*p*-**TBBC6**) sitoutumisominaisuuksia alkalimetalleihin (K^+ , Rb^+ ja Cs^+) tutkittiin ^1H NMR:n ja pikraattiuuttokokeiden avulla. Kuten **BC5**:llä myös näillä isäntämolekyyleillä on rakenteessaan kaksi taskua, joihin molempiin voi sitoutua yksi kationi.



Kuva 75. Tetrametoksisorsinareeni-bis-*m*- **112** ja -*p*-tribentsokruunu-6:n **113** rakenteet.⁶⁹

Kompleksoitumiseen viittaavat signaalien muutokset ^1H NMR-spektreissä havaittiin, kun ***m*-TBBC6**:n seokseen lisättiin RbPF_6 tai CsPF_6 suoloja.⁶⁹ CsPF_6 :n titrauksessa CH_2 :n ja siltakappaleen aromaattisten protonien sekä makrosyklin aromaattisten protonien signaaleissa tapahtui merkittäviä muutoksia. KPF_6 :n titrauksessa spektrissä ei havaittu muutoksia, mikä viittaa siihen, ettei kaliumkationi sitoudu isäntään. ^1H NMR-titraustutkimuksissa ***p*-TBBC6**:n spektrissä ei havaittu muutoksia. Kompleksoitumattomuus johtuu ***p*-TBBC6**:n jäykästä rakenteesta ja epäsuotuisasta konformaatiosta. ***m*-TBBC6**:n ja **BC5**:n 1:1 kompleksien sitoutumisvakiot osoittavat, että molemmat isäntämolekyylit ovat selektiivisempiä Cs^+ kationia kuin Rb^+ ja K^+ kationeja kohtaan (Taulukko 2). **BC5** sitoutuu kationeihin hieman voimakkaammin kuin ***m*-TBBC6**. Tämä johtuu mahdollisesti siitä, että ***m*-TBBC6**:n kruunusilta on vapaampi liikkumaan eri konformaatioihin, mikä haittaa kationin sitoutumista. **BC5**:n kruunueetteritasku on valmiiksi sopivassa konformaatiossa kationin sitoutumiselle, eikä konformaatiomuutokseen kulu turhaa energiaa.

Taulukko 2. ***m*-TBBC6**:n ja **BC5**:n 1:1 kompleksien sitoutumisvakiot (M^{-1})⁶⁹

| Isäntä | KPF_6 | RbPF_6 | CsPF_6 |
|-----------------------|------------------|------------------|-------------------|
| BC5 | 1,7 ^b | 4,5 ^b | 56,5 ^a |
| <i>m</i>-TBBC6 | - | 2,2 ^a | 35,3 ^a |

^a Virhe < 20 %

^b Virhe 30–40 %

Alkalimetallien pikraattierotuskokeet vedestä kloroformiin todistivat ***m*-TBBC6**:n ja ***p*-TBBC6**:n sitoutumisominaisuuksien erot alkalimetalleja (K^+ , Rb^+ ja Cs^+) kohtaan.⁶⁹ ***p*-TBBC6**:n toimiessa isäntänä yksikään alkalimetalleista ei siirtynyt orgaaniseen kerrokseen eli sitoutumista ei tapahtunut isännän ja vieraan välillä, minkä NMR-titrauksen tuloksetkin viittasivat. ***m*-TBBC6**:n tapauksessa ainoastaan cesiumkationi siirtyi orgaaniseen kerrokseen, mikä viittaa ***m*-TBBC6**:n selektiiviseen kykyyn sitoa itseensä cesiumkationin. ***m*-TBBC6**:n kiteytys ei onnistunut RbPF_6 :n tai CsPF_6 :n kanssa, mikä viittaa osaltaan siihen, että ***m*-TBBC6**:lla on heikommat kompleksoitumisominaisuudet kuin **BC5**:llä.

6 YHTEENVETO

Resorsinareenit pystyvät muokattavuutensa ansiosta muodostamaan hyvin erilaisia komplekseja useiden eri metallien kanssa. Resorsinareenien siirtymämetallikomplekseja on tutkittu ylivoimaisesti eniten. Alkalimetallikomplekseista löytyy vain muutama esimerkki, vaikka alkalimetallikationien kompleksoituminen ja niiden ei-kovalenttiset vuorovaikutukset ovat tärkeitä sekä kemiallisissa että biologisissa sovelluksissa. Maa-alkalimetalleihin koordinoituvia resorsinareeneja ei ole tutkittu senkään vertaa. Yleisesti resorsinareenikompleksitutkimusten lähtökohtana on jäljentää biologisissa systeemeissä havaittuja vuorovaikutuksia.

Resorsinareenit koordinoituvat siirtymämetalleihin sekä ylä- että alakehästä ja muodostavat lisäksi kapselirakenteita metallikoordinaatiosidosten avulla. Alakehästä metallikationeihin koordinoituvia resorsinareeneja ei tunneta kovin montaa, kun taas yläkehästä koordinoituvia resorsinareeneja on huomattavasti enemmän. Tämä johtuu luultavasti siitä, että alakehästä koordinoituvien resorsinareenien itsejärjestäytymistä on vaikea kontrolloida, koska alakehän ligandien orientaatiota ja liikkuvuutta ei voida hallita. Lisäksi alakehän funktionalisointi on vaikeampaa ja harvinaisempaa. Makrosyklin jäykempi rakenne mahdollistaa yläkehän ligandien ennalta järjestäytymisen ja siten helpottaa metallin koordinoitumista. Resorsinareenirunko mahdollistaa myös elohopeakoordinaatiolle stereokemioita, joita ei muuten havaita tai jotka ovat harvinaisia. Häkkimäiset kapselirakenteet, joilla on vierasmolekyylille sopiva onkalo, ovat herättäneet suurta mielenkiintoa tutkijoissa, koska ne mahdollistavat vieraan eristämisen ulkopuolisilta reagensseilta ja molekyylin kuljettamisen faasista toiseen. Kaikki resorsinareenien muodostamat kapselirakenteet eivät kuitenkaan ole häkkimäisiä, koska kapseli voi muodostua myös siten, että resorsinareenit ovat alakehät vastakkain. Siirtymämetallikompleksien resorsinareenin ligandeina toimivat usein typpi-, fosfori- ja rikkiatomit, sillä niillä tiedetään olevan ominaisuus sitoutua metallikationeihin.

Alkalimetalleihin koordinoituvia resorsinareenikomplekseja tunnetaan ainoastaan yläkehästä koordinoituvia, mutta kuten siirtymämetallikompleksit myös ne muodostavat kapselirakenteita. Poikkeuksena siirtymämetallikationien isäntiin alkalimetalleihin koordinoituvilla resorsinareeneilla ligandina toimii kaikissa tunnetuissa komplekseissa

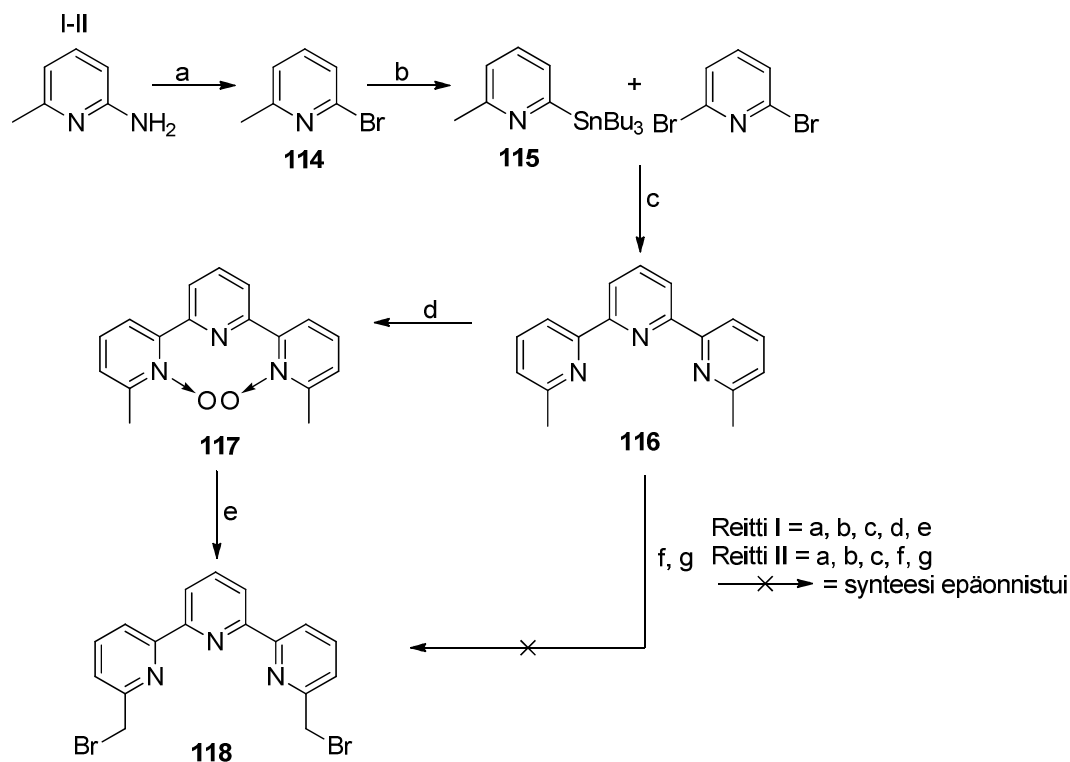
happiatomi. Supramolekyylikemian klassisten kruunueetterien sitoutumisominaisuuksia alkalimetallikationeja kohtaan on hyödynnetty myös resorsinareenitutkimuksissa. Kruunueetterisilloitetut resorsinareenit ovatkin osoittautuneet oiviksi alkalimetalliligandeiksi.

KOKEELLINEN OSA

7 TYÖN TARKOITUS

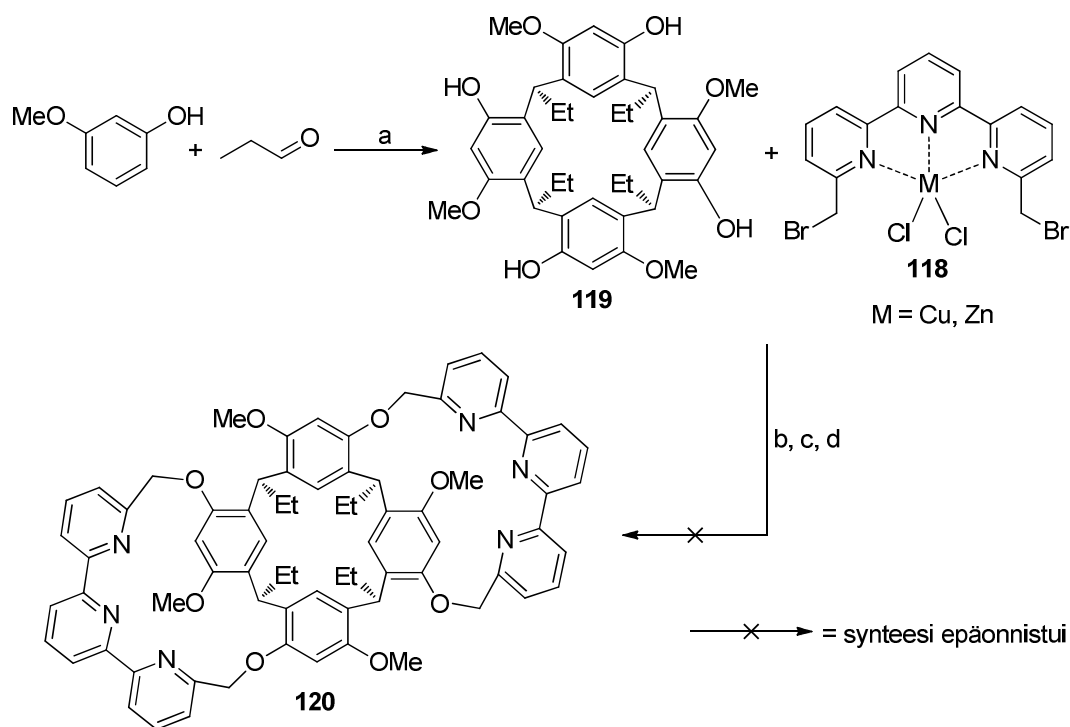
Resorsina[4]reenit ovat synteettisiä makrosyklisiä supramolekyylejä, jotka koostuvat neljästä yhteen liitetystä resorsinolirenkaasta.¹ Resorsinareenien tavallisimmassa kruunukonformaatioissa on kuppimainen aromaattinen sitoutumispaikka, ja lisäksi niissä voi olla erilaisia funktionaalisia ryhmiä, joihin vierasmolekyylit ja -ionit pystyvät sitoutumaan heikoilla vuorovaikutuksilla. Erilaisilla funktionaalisilla ryhmillä isäntä-vieraskompleksin sitoutumisominaisuuksiin voidaan vaikuttaa huomattavasti. Esimerkiksi atsayhdisteet ovat typpiatomiansa takia mielenkiintoisia substituuenttiryhmiä.⁷⁰ Typeä sisältävät ryhmät muuttavat resorsinareenin funktionaalisen ryhmän sitoutumiskykyä ja kompleksointiominaisuuksia radikaalisti verrattuna funktionalisoimattomaan resorsinareeniin.

Työn tarkoituksena oli valmistaa terpyridiinisilloitettua tetrametoksiresorsinareenia. Yhdisteen terpyridiinisilta on rakenteeltaan ihanteellinen koordinoimaan useita eri metalleja, kuten sinkkiä ja kuparia, pyridiinirenkaiden kolmen typpiatomin ansiosta.⁷¹ Kuparilla tiedetään olevan antibakteerisia vaikutuksia, joten yhdisteitä voidaan hyödyntää biologisissa sovelluksissa.⁷² Tetrametoksiresorsinareeniin liitettävän terpyridiinisillan syntetisoimista yritettiin kahta eri reaktioreittiä pitkin (Kuva 76).



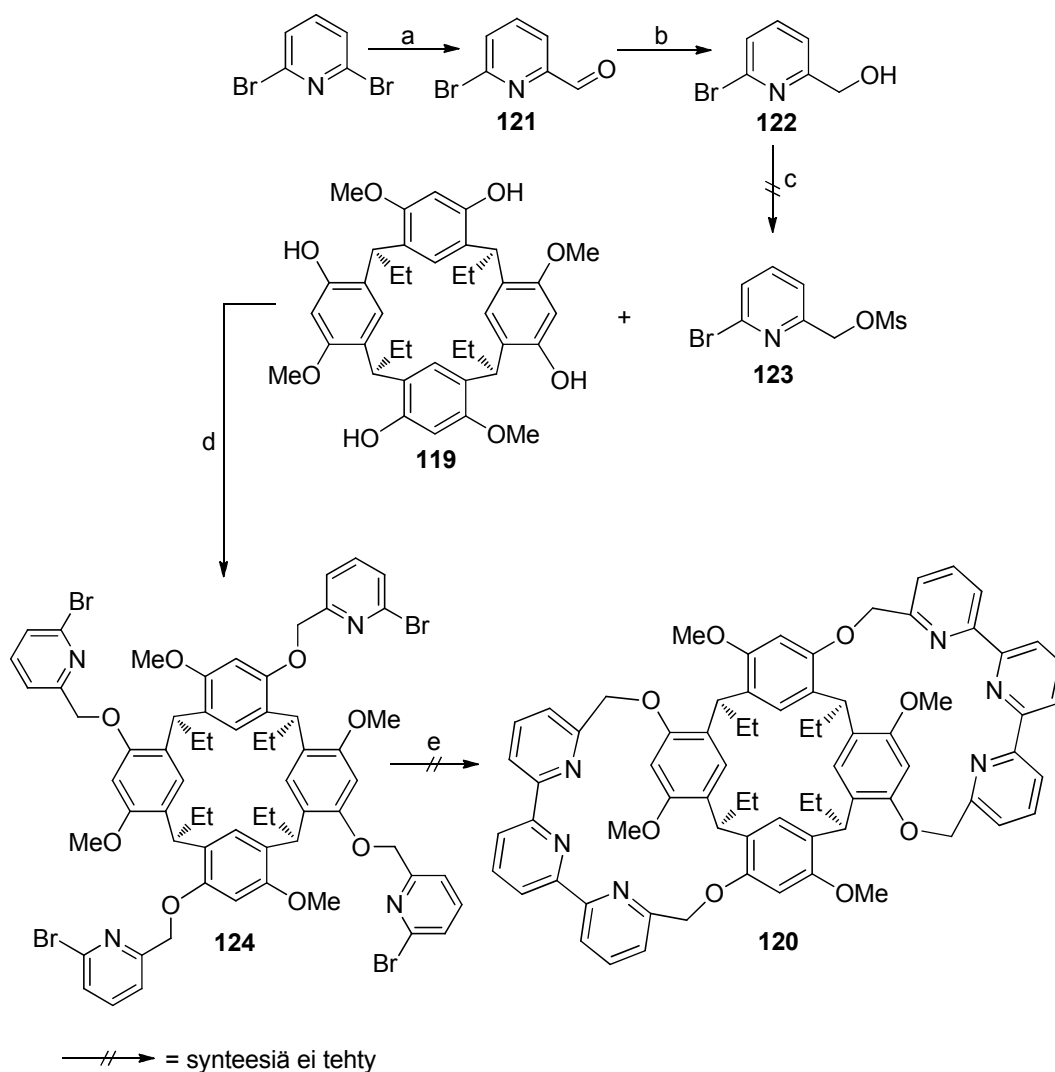
Kuva 76. Terpyridiinisillan synteesireitit I ja II (a) HBr (48 %), Br₂, NaNO₂, NaOH,⁷³ (b) *n*-BuLi, Bu₃SnCl, THF, -75 °C,⁷³ (c) Pd(PPh₃)₄, tolueni,⁷⁴ (d) *m*CPBA, CH₂Cl₂,⁷⁵ (e) 1) Ac₂O 2) 33 % HBr, AcOH,⁷⁵ (f) NBS, dibentsoyyliperoksidi, CHCl₃,⁷⁴ (g) NBS, AIBN, CHCl₃.⁷⁴

Terpyridiinisillan liittämiseksi tetrametoksisorsinareeniin tarvitaan metallitemplaatteja, jotka koordinoituvat pyridiiniareenien typpi-atomeihin, jolloin sillan konformaatio saadaan oikeaksi. Sillan kiinnittyminen resorsinareeniin on todennäköisempää, kun bromatut metyyliryhmät ovat samalla puolella, kuin että silta on lineaarisessa konformaatioissa. Terpyridiinisillan liittämistä resorsinareeniin yritettiin seuraavan reaktioreitin mukaisesti (Kuva 77):



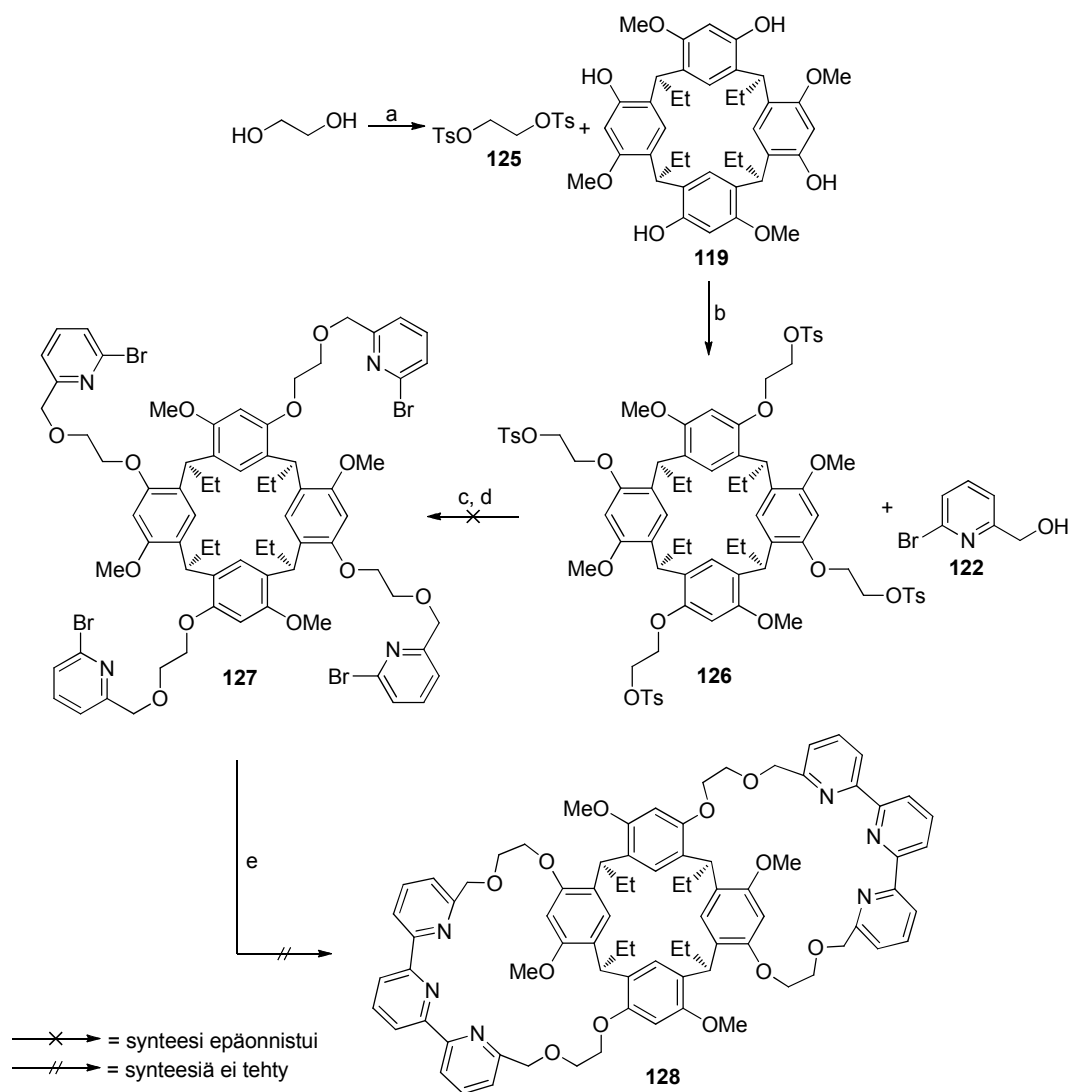
Kuva 77. Terpyridiinisilloitetun tetrametoksisorsinareenin **120** synteesireitti (a) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 ,⁷⁶ (b) Cs_2CO_3 , DMF, ZnCl_2 ,^{64,71,77} (c) K_2CO_3 , DB-18-C6, DMF, CuCl_2 ,^{64,71,77} (d) Cs_2CO_3 , DMF, CuCl_2 .^{64,71,77}

Terpyridiinisilloitettua tetrametoksisorsinareenia yritettiin valmistaa myös toista kautta, jossa resorsinareeniin liitetään neljä pyridiinirengasta, jolloin muodostuu välituotteena podandi. Podandin pyridiinirenkaat koordinoidaan templaatilla ja niihin liitetään 2,6-dibromipyridiini siten, että muodostuu kaksi terpyridiinisiltarakennetta (Kuva 78).



Kuva 78. Terpyridiinisilloitetun tetrametoksisorsinareenin **120** synteesireitti podandiväliuotteen kautta (a) *n*-BuLi, DMF, THF, -70 °C,⁷⁸ (b) NaBH₄, MeOH,⁷⁹ (c) MsCl, Et₃N, THF, 0 °C,⁸⁰ (d) K₂CO₃, DB-18-C6, MeCN,⁸¹ (e) 2,6-dibromipyridiini, *n*-BuLi, ZnCl₂, Pd(PPh₃)₄.⁷⁸

Terpyridiinisilloitettua tetrametoksisorsinareenia **128**, jossa on etyleeniglykoliväliskappaleet resorsinareenin ja terpyridiinisillan välissä, yritettiin valmistaa myös podandiväliuotteen kautta (Kuva 79). Etyleeniglykoliväliskappaleen ansiota yhdisteen **128** rakenne ei ole yhtä jäykkä kuin yhdisteen **120** rakenne ja muodostuva pidempi silta antaa enemmän tilaa koordinoitavalle metallille.



Kuva 79. Terpyridiinisilloitetun tetrametoksisorsinareenin **128**, jossa on etyleeniglykoli terpyridiinin ja tetrametoksisorsinareenin välissä, synteesireitti (a) TsCl, Et₃N, CH₂Cl₂, 0 °C,⁸² (b) Cs₂CO₃, DB-18-C6, MeCN,⁸³ (c) *t*BuOK, THF,⁸⁴ (d) K₂CO₃, DB-18-C6, MeCN,⁸¹ (e) 2,6-dibromipyridiini, *n*-BuLi, ZnCl₂, Pd(PPh₃)₄.⁷⁸

8 SYNTEESIEN MEKANISMIT

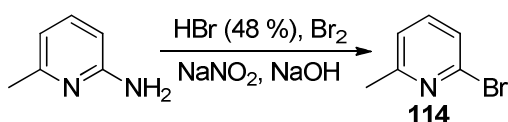
8.1 Bromausreaktiot

Synteseissä tehtiin kolmenlaisia bromauksia, joista yhdessä bromattiin 2-amino-6-pikoliini diatsoniumsuolan kautta,⁷³ ja toisessa sekä kolmannessa pyridiinin bentsyylinen asema.^{74,75} Pyridiinin bentsyyllisen aseman bromauksia yritettiin

radikaalireaktiolla sekä dioksidiksi hapetetun terpyridiinin metyyliiryhmien protonin substituutioreaktiolla.

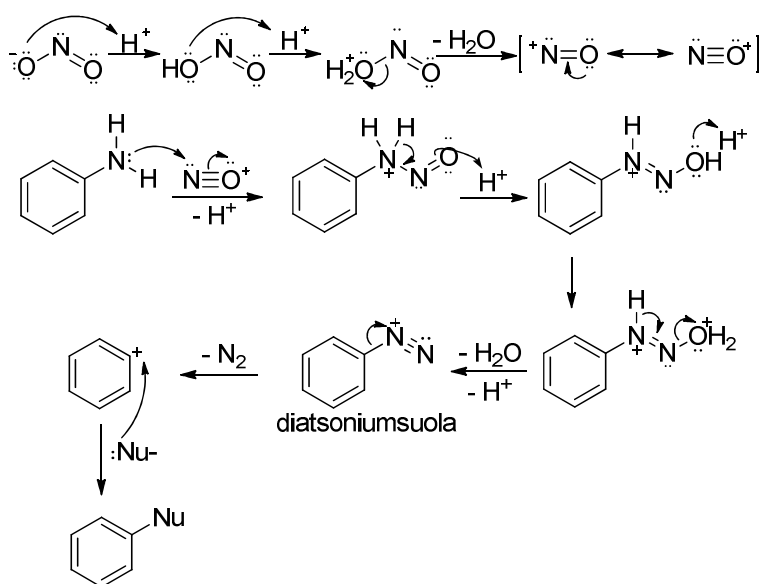
8.1.1 Nukleofiinen aromaattinen substituutioreaktio

2-Amino-6-pikoliini **114** bromattiin selektiivisesti 2-asemaan muodostamalla siitä ensin diatsoniumsuola, jonka jälkeen diatsoniumryhmä korvattiin bromilla nukleofiilisellä substituutioreaktiolla (Kuva 80).⁷³



Kuva 80. 2-bromi-6-pikoliinin **114** syntesi.⁷³

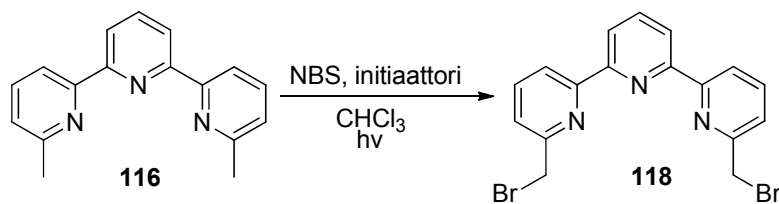
Diatsoniumsuola muodostuu, kun amiini reagoi natriumnitraatin kanssa. Reaktio on tehtävä alle nollassa asteessa, jolloin diatsoniumsuola on stabiili.^{85a} Lämpötilan noustessa diatsoniumsuola muuttuu typpikaasuksi ja aryylkationiksi (Kuva 81). Aryylkationin muodostuttua se reagoi välittömästi parhaan reaktioseoksessa olevan nukleofiilin kanssa. Tämän takia reaktioseokseen tehdään ensin nukleofiilejä eli bromidi-ioneja ja vasta sen jälkeen diatsoniumsuola.^{86a}



Kuva 81. Diatsoniumsuolan muodostus ja nukleofiilinen aromaattinen substituutioreaktio.^{85a,86a}

8.1.2 Radikaalibromaus

6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiinin **116** bentsyyliiset hiilet yritettiin bromata radikaalimekanismilla.⁷⁴ Bentsyyliiset hiilet pystytään bromaamaan kemoselektiivisesti käyttämällä valoa, lämpöä ja NBS:a, jolloin bromaus tapahtuu haluttuun asemaan aromaattisen renkaan sijaan (Kuva 82).^{86b}

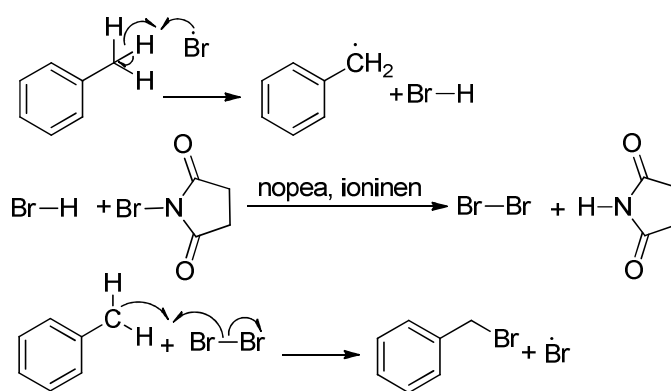


Initiaattori = AIBN tai dibentsoyyliperoksidi

Kuva 82. 6,6''-Bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiin **118** synteesi.⁷⁴

Radikaalireaktiossa on kolme eri vaihetta: initiaatio-, propagaatio- ja terminaatiovaihe.^{85b} Initiaatiovaiheessa initiaattori, esimerkiksi AIBN tai dibentsoyyliperoksidi, hajoaa kuumennettaessa kahdeksi radikaaliksi, jotka reagoivat NBS:n kanssa aiheuttaen bromiradikaalin irtoamisen NBS:stä.

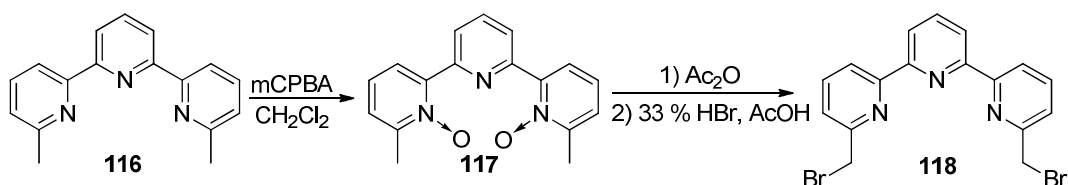
Propagaatiovaiheessa (Kuva 83) bromiradikaali muodostaa bentsyyliisen vetyatomin kanssa vetybromihappoa, jolloin syntyy bentsyylinen radikaali.^{86b} Toisessa propagaatiovaiheessa tapahtuu nopea ioninen reaktio ensimmäisessä propagaatiovaiheessa syntyneen vetybromidin ja NBS:n kanssa. Reaktio muodostaa *N*-sukkinimidia ja molekulaarista bromia. Molekulaarinen bromi reagoi ensimmäisessä propagaatiovaiheessa syntyneen bentsyyliisen radikaalin bentsyyliiseen asemaan, jolloin samalla muodostuu uusi bromiradikaali. Uusi bromiradikaali voi reagoida uuden bentsyyliisen vetyatomin kanssa, joka puolestaan mahdollistaa propagaatiovaiheen toistumisen ketjureaktiona. Propagaation ketjureaktio päättyy terminaatiovaiheeseen, jolloin kahdesta radikaalista muodostuu molekulaarinen yhdiste.



Kuva 83. Radikaalibromauksen propagaatiovaiheet.^{86b}

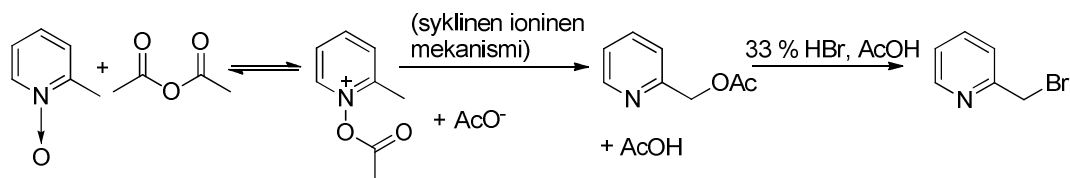
8.1.3 Bentsyyllisen aseman bromaus *N*-oksidin kautta

6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiinin **116** hapetus *m*CPBA:lla tuottaa *N,N'*-dioksidin **117**.⁷⁵ Terpyridiinin *N,N'*-dioksidin **117** annettiin reagoida etikkahappoanhydridin ja vetybromidin kanssa, jolloin muodostui haluttu 6,6''-bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiini **118** (Kuva 84).



Kuva 84. 6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini-*N,N'*-dioksidin **4** ja 6,6''-bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiinin **118** synteesit.⁷⁵

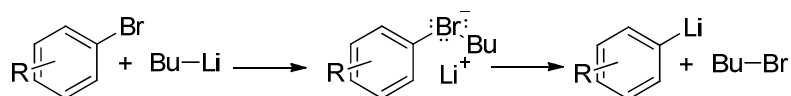
Kun *N,N'*-dioksidiyhdistettä **117** refluksoidaan etikkahappoanhydridissä, saadaan bis(asetoksimetyyli)yhdiste *N*-oksidiuudelleenjärjestäytymisen kautta.⁷⁵ Reakti-
 on ensimmäinen vaihe on luultavammin suolanmuodostuminen *N*-oksidin ja etikkahappoanhydridin välillä (Kuva 85).⁸⁷ Reaktiomekanismin seuraavat vaiheet eivät ole täysin selviä, mutta reaktio etenee mahdollisesti Pachterin⁸⁸ ehdottamalla syklisellä ionisella mekanismilla, jolloin *N*-oksidin ja etikkahappoanhydridin muodostaman suolan asetoksi-ryhmä siirtyy metyyli-ryhmään. Kun asetoksimetyyliyhdistettä refluksoidaan 33 % vetybromidissa etikkahapossa, bromi korvaa asetoksi-ryhmän.



Kuva 85. *N*-oksidin ja etikkahappoanhydridin reaktion eteneminen.⁸⁷

8.2 Halogeeni-litiumvaihtoreaktiot

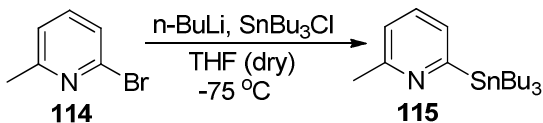
2-Tributyylisannyylipikoliini **115** ja 6-bromipikoliinaldehydi **121** syntetisoitiin lähtöaineistaan halogeeni-litiumvaihtoreaktiovaiheen kautta.^{73,78} Halogeeni-litiumvaihtoreaktiossa (Kuva 86) litium ja bromi vaihtavat paikkoja keskenään.^{86c} Ensimmäiseksi aromaattiseen renkaaseen kiinnittynyt bromi ja butyyllitium muodostavat litiumsuolan, jonka jälkeen positiivinen litium-ioni liittyy elektrofiilinä C–Br sidokseen. Tällöin suolakompleksi hajoaa ja muodostuu alkylibromidia sekä organolitiumyhdistettä.



Kuva 86. Halogeeni-litiumvaihtoreaktion mekanismi.^{86c}

8.2.1 Organolitiumyhdisteen transmetallaatio

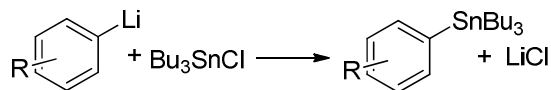
Kun tributyylisannyylidikloridin annettiin reagoida organolitiumyhdisteen kanssa, saatiin haluttua 2-tributyylisannyyli-6-pikoliinia **115** (Kuva 87).⁷³



Kuva 87. 2-Tributyylisannyyli-6-pikoliinin **115** synteesi.⁷³

Organolitiumyhdiste pystytään muuttamaan toiseksi organometalliyhdisteeksi antamalla sen reagoida elektronegatiivisemmän metallin suolan kanssa (Kuva 88).^{73,85c}

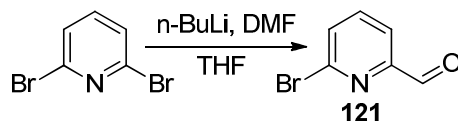
Elektroposiivisempi litium muuttuu suolamuotoon samalla, kun elektronegatiivisempi metalli, tässä reaktiossa tina, liittyy aryyliinryhmään.



Kuva 88. Transmetallaatio.^{85c}

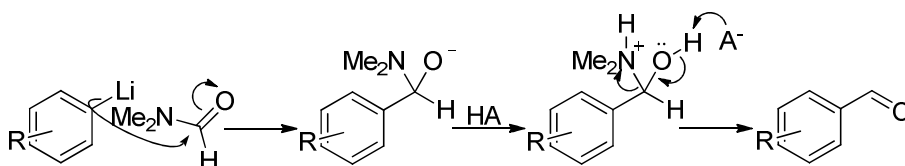
8.2.2 Organolitiumyhdisteen nukleofiilinen substituutio karbonyylihiileen

Organolitiumyhdisteen nukleofiilisellä substituutiolla dimetyyliformamidin karbonyylihiileen muodostuu 2-bromi-6-pyridiini-3-karboksialdehydiä **121** (Kuva 89).⁷⁸



Kuva 89. 2-Bromi-6-pyridiini-3-karboksialdehydin **121** synteesi.⁷⁸

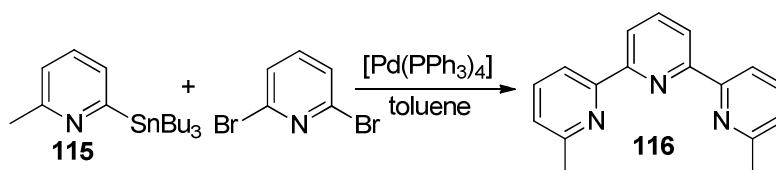
Nukleofiilisen substituution ensimmäisessä vaiheessa muodostuu tetraedrinen välituote, joka on stabiili siihen asti kunnes seokseen lisätään happoa.^{85d} Hapon lisäyksen jälkeen välituote hajoaa ja haluttu aldehydi muodostuu.



Kuva 90. Nukleofiilinen substituutio karbonyylihiileen.^{85d}

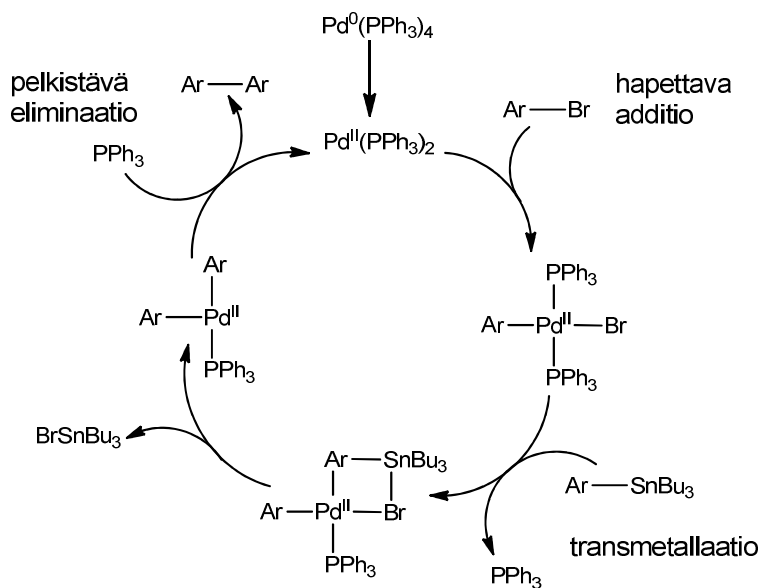
8.3 Stille-kytkentäreaktio

6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini **116** syntetisoitiin 2,6-dibromipyridiinistä ja 2-tributyylitannyyli-6-pikoliinista **115** Stille-kytkentäreaktiolla (Kuva 91).⁷⁴



Kuva 91. 6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini **116** synteesi.⁷⁴

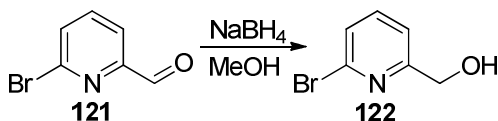
Stille-kytkentäreaktio on monipuolinen hiili–hiili sidoksia muodostava reaktio stannaanien ja halidien tai pseudohalidien välillä, jota voidaan käyttää pyridiinirenkaiden liittämiseen toisiinsa.⁷⁴ Reaktio voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: hapettavaan additioon, transmetallaation ja pelkistävään eliminaatioon.⁸⁹ Hapettavassa additiossa katalyyttinä toimiva tetrakis(trifenyylifosfiini)palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) hapettuu ja muodostaa kompleksin aryylibromidin kanssa. Seuraavassa vaiheessa kompleksi reagoi Ar-SnBu_3 :n kanssa transmetallaatioreaktiolla. Viimeisessä vaiheessa eli pelkistävässä eliminaatiossa BrSnBu_3 irtoaa, palladiumkatalyytti pelkistyy ja aromaattisten renkaiden väliin muodostuu uusi sidos.



Kuva 92. Stille-kytkentäreaktion yleinen mekanismi.⁸⁹

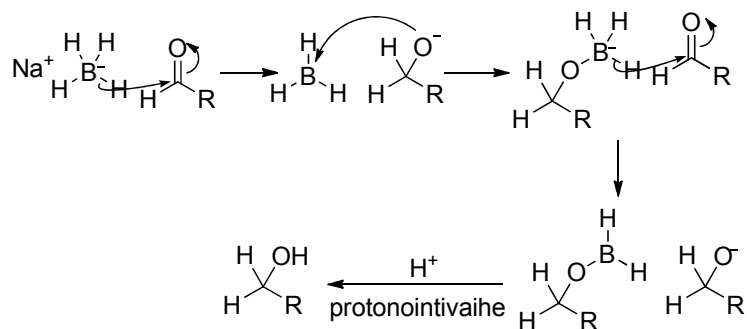
8.4 Natriumboorihydridipelkistys

2-Bromi-6-pyridiinikarboksialdehydi **121** pelkistettiin natriumboorihydridin avulla 2-bromi-6-pyridyylikarbinoliksi **122** (Kuva 93).⁷⁹



Kuva 93. 2-Bromi-6-pyridyylikarbinolin **122** synteysi.⁷⁹

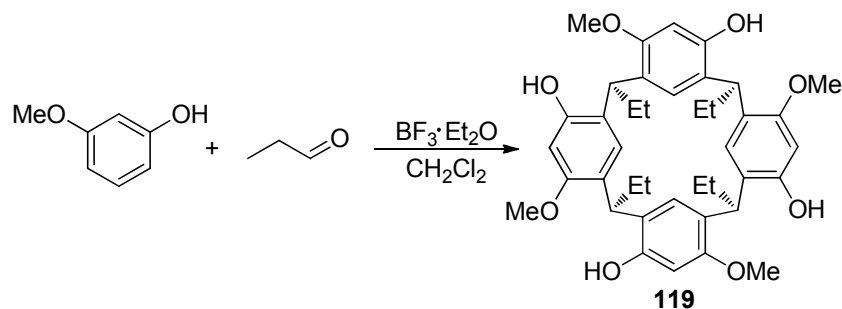
Reaktion ensimmäisessä vaiheessa BH_4^- :n yksi vety sidoselektroneineen liittyy karbonyylihiileen, mitä kutsutaan hydridin siirroksi.^{85e} Muodostunut oksianioni stabiloi elektronivajaata BH_3 -molekyyliä lisäämällä elektronin sen p -orbitaalille. Uusi tetravalentti boorianioni voi näin ollen siirtää toisen vetyatomin elektroniparin kanssa toiselle aldehydimolekyyllille. Ketjureaktio voi jatkua, kunnes kaikki booriatomin vedyt ovat siirtyneet aldehydille. Alkoksidi saa tarvitsemansa protonin liuottimena käytettävältä alkoholilta tai vedeltä.



Kuva 94. Natriumboorihydridipelkistykseen mekanismi.^{85e}

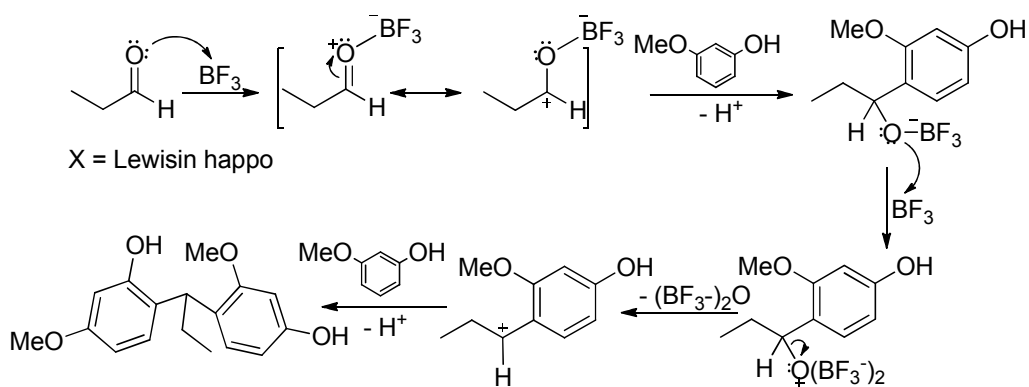
8.5 Lewisin happokatalysoitu kondensaatioreaktio

Tetrametoksisiresorsinareeni **119** valmistettiin propanaalista ja 3-metoksifenolista happokatalysoidulla kondensaatioreaktiolla (Kuva 95).⁷⁶ Katalyyttinä käytettiin Lewisin happoa, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.



Kuva 95. Tetrametoksisiresorsinareenin **119** syntesi.⁷⁶

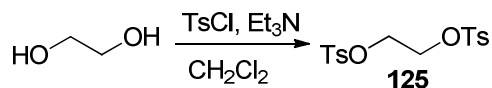
Lewisin happokatalysoidussa kondensaatioreaktiossa aldehydistä muodostuu karboksoniumioni, joka puolestaan reagoi aromaattisen renkaan kanssa (Kuva 96).^{86d} Päätuotteena reaktiossa syntyy bentsyylinen alkoholi, joka muodostaa helposti bentsyyllisen kationin ja reagoi toisen aromaattisen renkaan kanssa.



Kuva 96. Lewisin happokatalysoidun kondensaatioreaktion mekanismi.^{86d}

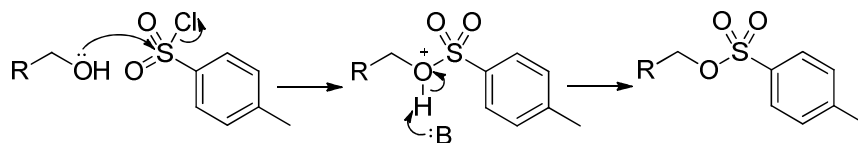
8.6 Hydroksyyliiryhmän tosylointi

Yhdiste **125** valmistettiin etyleeniglykolista tosyloimalla sen hydroksyyliiryhmät. Emäksenä reaktiossa käytettiin trietyyliamiinia (Kuva 97).⁸²



Kuva 97. Tosyloidun etyleeniglykolin **125** syntesi.⁸²

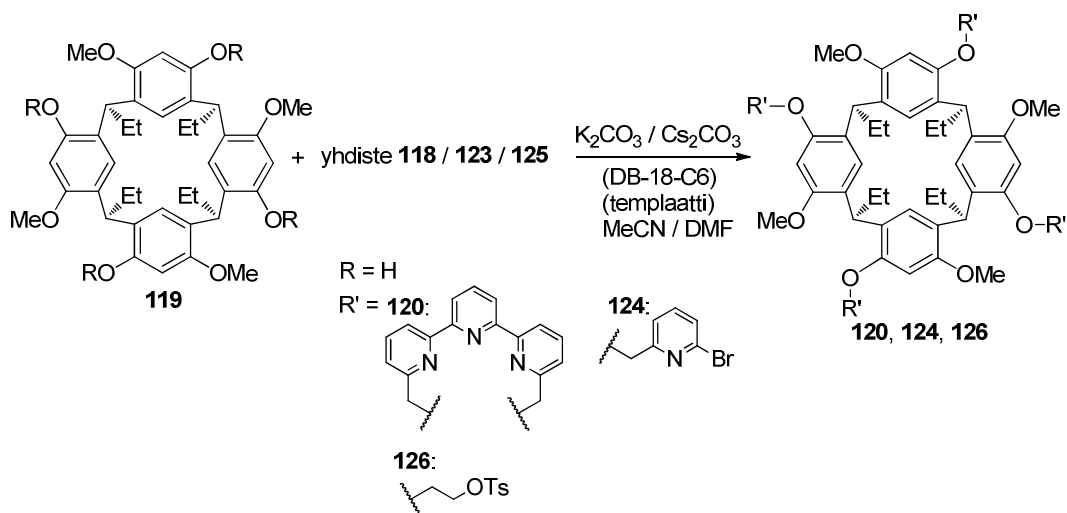
Suojausreaktio alkaa hydroksyyli­ryhmän hapen nukleofiilisellä additiolla sulfonylikloridiin (Kuva 98).^{85f} Emäs reagoi tämän jälkeen hydroksyyli­ryhmän hapen kanssa, jolloin muodostuu haluttua yhdistettä.^{85f}



Kuva 98. Hydroksyyli­ryhmän tosylointi.^{85f}

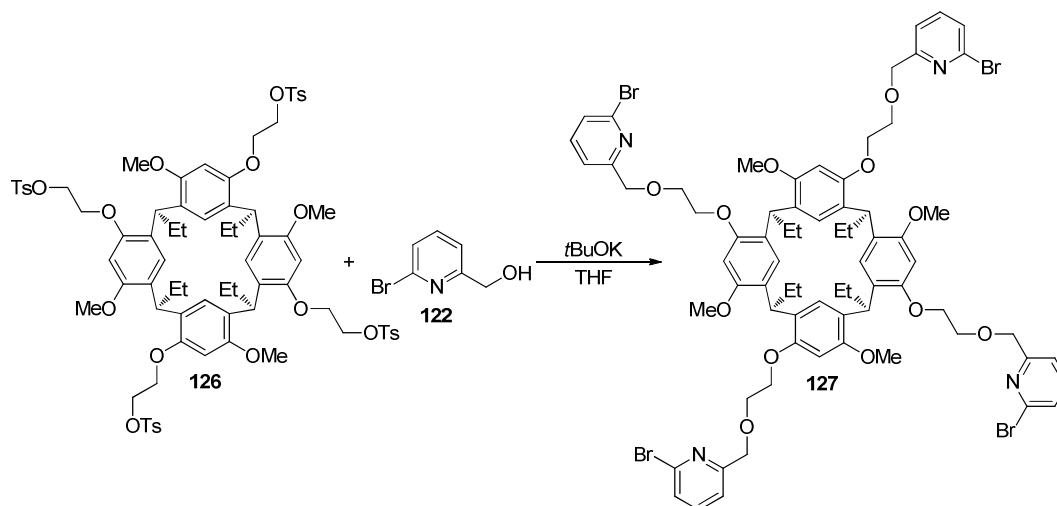
8.7 Eetterin muodostuminen S_N2-reaktiolla

Yhdisteet **124** ja **126** syntetisoitiin sekä yhdiste **120** yritettiin syntetisoida lähtöaineistaan S_N2-reaktiolla (Kuva 99).^{64,81,83}



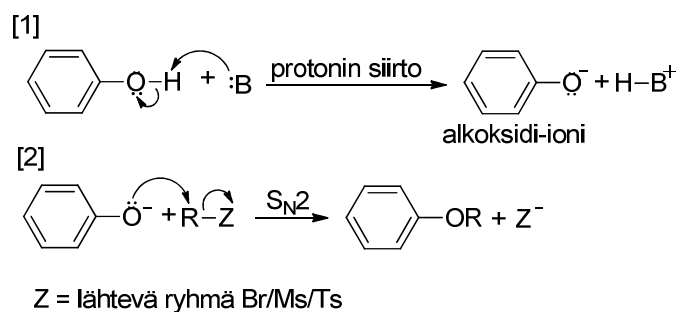
Kuva 99. Yhdisteiden **120**, **124** ja **126** synteesit.^{64,81,83}

Yhdiste **127** yritettiin myös syntetisoida S_N2-reaktiolla yhdisteistä **126** ja **122** (Kuva 100).^{81,84} Yhdisteen **127** synteesissä hydroksyyli­ryhmä, joka toimii reaktiossa nukleofiilinä, on pyridiiniyhdisteessä toisin kuin yhdisteiden **120**, **124** ja **126** synteesissä, joissa hydroksyyli­ryhmä on resorsinarenissa.



Kuva 100. Yhdisteen **127** synteesi.^{81,84}

Resorsinareenin annetaan reagoida ensin emäksen kanssa ennen kuin seokseen lisätään siltakappale tai sivuketju.^{64,81} Yhdisteen **127** synteesissä poikkeuksellisesti pyridiiniosa reagoi ensin emäksen kanssa, jonka jälkeen seokseen lisätään resorsinareeni. Emäs poistaa hydroksyyliyhmän protonin, jolloin muodostuu alkoksidi.^{85g,90} Alkoksidin muodostuminen on ehdoton edellytys eetterin muodostumiselle (Kuva 101). Reaktion seuraavassa vaiheessa alkoksidi-ioni toimii nukleofiilinä ja liittyy alkyylihalidiin. Faasinsiirtokatalyytti DB-18-C6 auttaa emästä liukenemaan ja aktivoi anionin siten, että emäs pystyy ottamaan protonin itselleen.



Kuva 101. [1] Alkoksidi-ionin muodostuminen ja [2] S_N2-reaktio.^{85g,90}

9 KÄYTETYT LAITTEET JA MENETELMÄT

Kaikista syntetisoiduista tuotteista mitattiin ¹H NMR-spektrit Bruker Avance DPX spektrometrillä (250 MHz). Osasta yhdisteistä mitattiin myös ¹³C NMR-spektrit Bruker Avance DPX spektrometrillä (63 MHz) tai Bruker Avance DRX spektrometrillä (126

MHz). ^{13}C NMR -spektrejä ei mitattu tunnetuista välituotteista, joista jatkettiin heti seuraavaan vaiheeseen. Mittaukset tehtiin $30\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja liuottimena käytettiin CDCl_3 :a. Massaspektrien mittaus suoritettiin Micromass LCT (ESI/TOF)-massaspektrometrillä ja sulamispisteet määritettiin Metler Toledo FP62 sulamispistelaitteella.

Tuotteiden kromatografiset puhdistukset tehtiin Teledyne ISCO:n Combiflash Companion Flash-kromatografilla. Kolonneina käytettiin Teledyne ISCO:n RediSep flash 24 g silikakolonnia ja 12 g neutraali alumina -kolonnia.

THF kuivattiin refluksimalla liuotinta metallisen natriumin päältä käyttäen bentsofenonia indikaattorina. Dikloorimetaani, asetonitriili, kloroformi ja tolueni kuivattiin tislaamalla liuotin CaCl_2 :n päältä, jonka jälkeen se säilytettiin typpi-ilmakehässä 3 \AA molekyyliseulojen päällä. DMF puolestaan kuivattiin 4 \AA molekyyliseulojen päältä tislaamalla, jonka jälkeen se säilytettiin typpi-ilmakehässä 3 \AA molekyyliseulojen päällä. Kaliumkarbonaatti, cesiumkarbonaatti, kuparikloridi ja sinkkikloridi kuivattiin $120\text{ }^\circ\text{C}$:ssa uunissa vähintään yön yli.

10 KÄYTETYT REAGENSIT

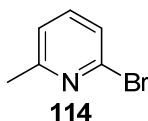
Taulukossa 3 on esitetty kaikki synteeseissä käytetyt reagenssit, valmistajat ja puhtausasteet.

Taulukko 3. Käytetyt reagenssit ja liuottimet.

| Reagenssi | Valmistaja | Puhtaus (%) / Pitoisuus |
|---|-----------------|-------------------------|
| AIBN | Merck | ei merkitty |
| 2-Amino-6-pikoliini | Aldrich | 98 |
| Ammoniumhydroksidi | J. T. Baker | 99,0 |
| Asetonitriili | VWR | 99,8 |
| BF ₃ ·Et ₂ O | Aldrich | ei merkitty |
| Br ₂ | Merck | 99,5 |
| <i>n</i> -BuLi heksaanissa | Acros | 1,6 M |
| Cesiumkarbonaatti | Aldrich | 99 |
| <i>m</i> CPBA | Aldrich | ≥ 77 |
| DB-18-C6 | Fluka | 98 |
| Dibentsoyyliperoksidi | Fluka | > 97 |
| 2,6-Dibromipyridiini | Aldrich | 98 |
| Dietyylieetteri | J. T. Baker | 99,5 |
| Dikloorimetaani | Sigma-Aldrich | > 99,9 |
| DMF | Lab-Scan | 99,8 |
| Etikkahappoanhydridi | Riedel-de Haën | 99 |
| Etyleeniglykoli | Riedel-de Haën | 99,5 |
| Etyyliasettaatti | Sigma-Aldrich | > 99,5 |
| HBr | Riedel-de Haën | 48 % (pitoisuus) |
| HBr etikkahapossa | Merck | 33 % (pitoisuus) |
| HCl | Riedel-de Haën | 37 % (pitoisuus) |
| Heksaani | Rathburn | HPLC grade |
| Hyflo Super® | Fluka | ei merkitty |
| Kaliumkarbonaatti | J. T. Baker | 99,0 |
| Kaliumtertbutoksidi | Merck | > 98 |
| Kloroformi | VWR | 99,3 |
| Kupari(II)kloridi | Aldrich | 97 |
| Magnesiumsulfaatti | Riedel-de Haën | 99,0–101,0 |
| Metanoli | Aldrich | ei merkitty |
| 3-Metoksifenoli | Aldrich | 96 |
| Natriumboorihydridi | Merck | 96 |
| Natriumhydroksidi | VWR | 99 |
| Natriumkloridi | VWR | 99,5 |
| Natriumnitriitti | Aldrich | 99,5 |
| Natriumsulfaatti | Sigma-Aldrich | 99 |
| Natriumvetykarbonaatti | J. T. Baker | 99,0–101,0 |
| NBS | Acros Organics | 99 |
| Pd(PPh ₃) ₄ | Fluka | 97 |
| Propanaali | Aldrich | 97 |
| Silikageeli (0,063-0,200) | Merck | |
| Sinkki(II)kloridi | Normapur | 98,7 |
| THF | VWR | 99,7 |
| TLC levyt (silica gel 60 F ₂₅₄) | Merck | |
| Tolueeni | Riedel-de Haën | 99,7 |
| Tributyylitinakloridi | Aldrich | 96 |
| Trietyyliamiini | Merck | 99 |
| <i>p</i> -TsCl | Aldrich | 98 |
| Muut reagenssit: | | |
| Yhdiste 123 | Kirsi Salorinne | |

11 SYNTEESIOHJEET

11.1 2-Bromi-6-pikoliini (114)⁷³



2-Amino-6-pikoliini (10,0 g, 0,09 mol) liuotettiin 48 % vetybromidiin (50 ml). Kun 2-amino-6-pikoliini oli täysin liuennut, seos jäähdytettiin -20 °C:een etanoli/nestetyyppihauteella. Kylmä bromi (13 ml, 0,25 mol) lisättiin reaktioseokseen tipoittain 30 minuutin aikana siten, että lämpötila pidettiin lisäyksen aikana kokoajan -20 °C:ssa. Lisäyksen aikana seoksen väri muuttui keltaisen kautta oranssiksi. Jähmettynyt seos pidettiin -20 °C:ssa 1,75 tuntia välillä ravistaen, jonka jälkeen seokseen lisättiin tipoittain veteen (25 ml) liuotettu natriumnitraatti (17 g, 0,25 mol). Natriumnitraattia lisättäessä reaktioseoksen väri muuttui ruskeaksi ja siitä vapautui reagoimatonta bromia, joka kerättiin natriumvetykarbonaattiloukkuun. Seoksen annettiin lämmetä 15 °C:een tunnin aikana, jonka jälkeen reaktioseosta sekoitettiin 45 minuuttia samassa lämpötilassa. Reaktioseos jäähdytettiin taas -20 °C:een ja lisättiin natriumhydroksidia (66,7 g 100 ml:ssa vettä, 1,7 mol) siten, että lämpötila pysyi koko ajan nollan asteen alapuolella. Tämän jälkeen seoksen annettiin lämmetä huoneen lämpötilaan ja sitä sekoitettiin tunnin ajan. Vesiseos uutettiin kolme kertaa etyyliasetaatilla (3 × 70 ml) ja yhdistetyt orgaaniset kerrokset kuivattiin natriumsulfaattilla. Etyyliasetaatit poistettiin pyöröhaihduttimella. Jäljelle jäänyt ruskea liuos puhdistettiin vakuunitislauksella.

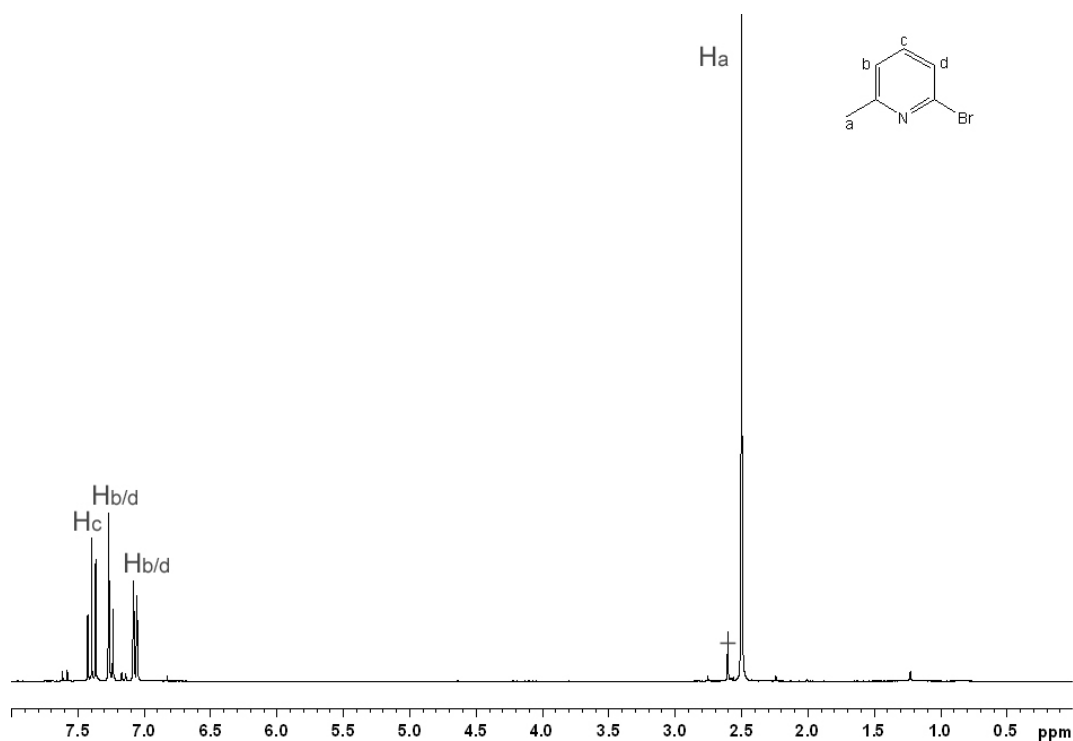
Saanto oli 10,33 g (67 %) kirkasta nestettä.

$M(C_6H_6NBr) = 172,02 \text{ mol/g}$

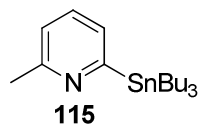
kp. 76-83 °C / 8 mbar

$^1\text{H NMR (CDCl}_3, 250 \text{ MHz)}$

δ 2.50 (s, 3H), 7.07 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.25 (d, J = 7.8, 1H), 7.39 (t, J = 7.6 Hz, 1H) ppm



11.2 2-Tributyylistannyylipikoliini (115)⁷³

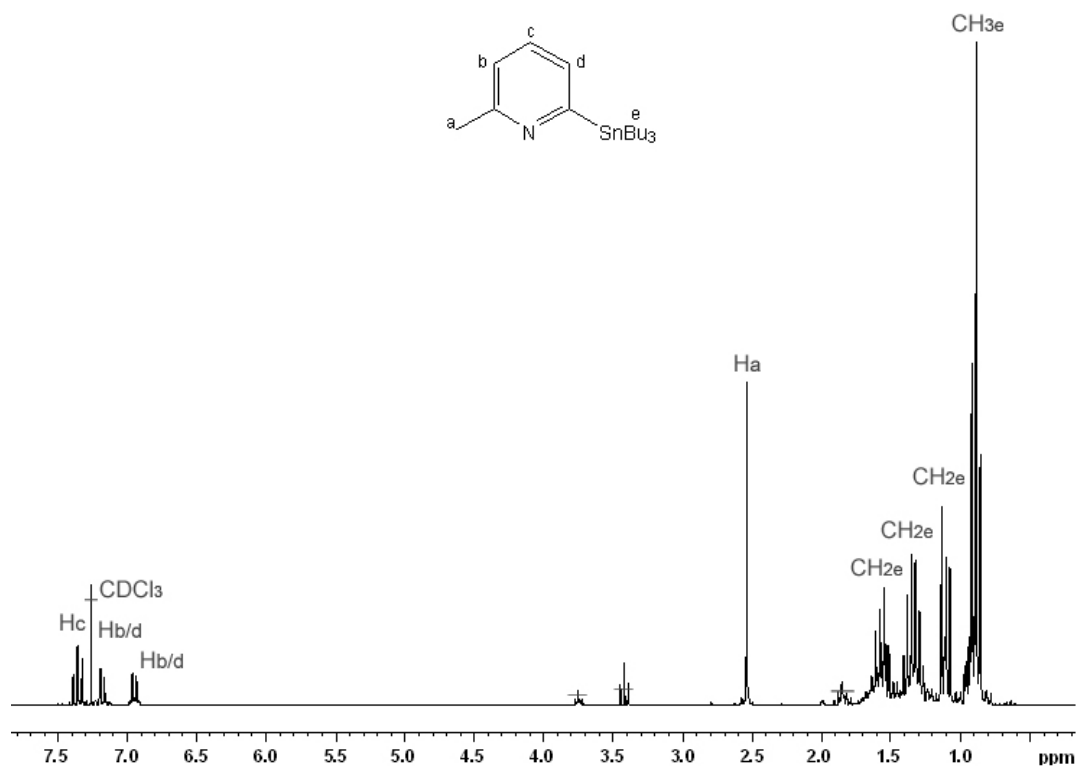


n-BuLi (40 ml, 64 mmol, 1,6 M heksaanissa) lisättiin tipoittain 2-bromi-6-pikoliiniin **114** (10,0 g, 58 mmol) ja kuivan THF:n seokseen -75 °C:ssa typpi-ilmakehän alla. Tumman punaiseksi muuttunutta seosta sekoitettiin alle -70 °C:ssa 1,5 tuntia, jonka jälkeen tributyylitinakloridi (17 ml, 63 mmol) lisättiin reaktioseokseen tipoittain. Reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneen lämpötilaan kahden tunnin aikana. Oranssiin seokseen lisättiin 40 ml vettä ja kerrokset eroteltiin. Vesikerros uutettiin vielä kaksi kertaa dietyylieetterillä (2×40 ml), jonka jälkeen eetterikerrokset yhdistettiin THF-kerroksen kanssa ja ne kuivattiin magneesiumsulfaatilla. Liuotin evaporoitiin pois. Saannoksi saatiin 25,15 g (kvantitatiivinen) oranssia nestettä. 2-bromipikoliini oli muuttunut säilytyksen aikana kellertäväksi, mikä saattaa selittää tuotteen oranssin värin. Tuote käytettiin seuraavassa vaiheessa ilman muita puhdistuksia, koska ^1H NMR-spektri osoitti tuotteen olevan tarpeeksi puhdasta jatkoreaktioihin.

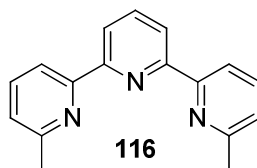
$M(C_{18}H_{33}NSn) = 382,17 \text{ g/mol}$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

δ 0.86–1.0 (m, 9H), 1.07–1.14 (m, 6H), 1.27–1.41 (m, 6H), 1.51–1.61 (m, 6H), 2.54 (s, 3H), 6.93–6.97 (m, 1H), 7.16–7.20 (m, 1H), 7.36 (t, $J = 7.5$, 1H) ppm



11.3 6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini (116)⁷⁴



2-Tributyylistannyylipikoliinin **115** (24,81 g, 65 mmol), 2,6-dibromipyridiinin (7,21 g, 30 mmol) ja Pd(PPh₃)₄:n (1,09 g, 0,9 mmol) seosta refluksoitin kuivassa toluenissa (95 ml) neljä vuorokautta argonilmakehän alla. Musta sakka suodatettiin pois Hyflo Superin® läpi ja tolueni evaporoitin pois. Vaalean kellertävä jäännös liuotettiin 90

ml:aan 6 M HCl-liuosta kolmessa 30 ml:n erässä, jonka jälkeen happokerros pestiin kaksi kertaa dikloorimetaanilla. Yhdistetyt orgaaniset kerrokset uutettiin vielä kerran 6 M HCl:lla (40 ml). Vesikerrokset kaadettiin konsentroituuun NH₄OH-liuokseen (200 ml) samalla sekoittaen. Muodostunut valkoinen sakka suodatettiin ja pestiin useamman kerran heksaanilla. Tuote kuivattiin vakuuissa.

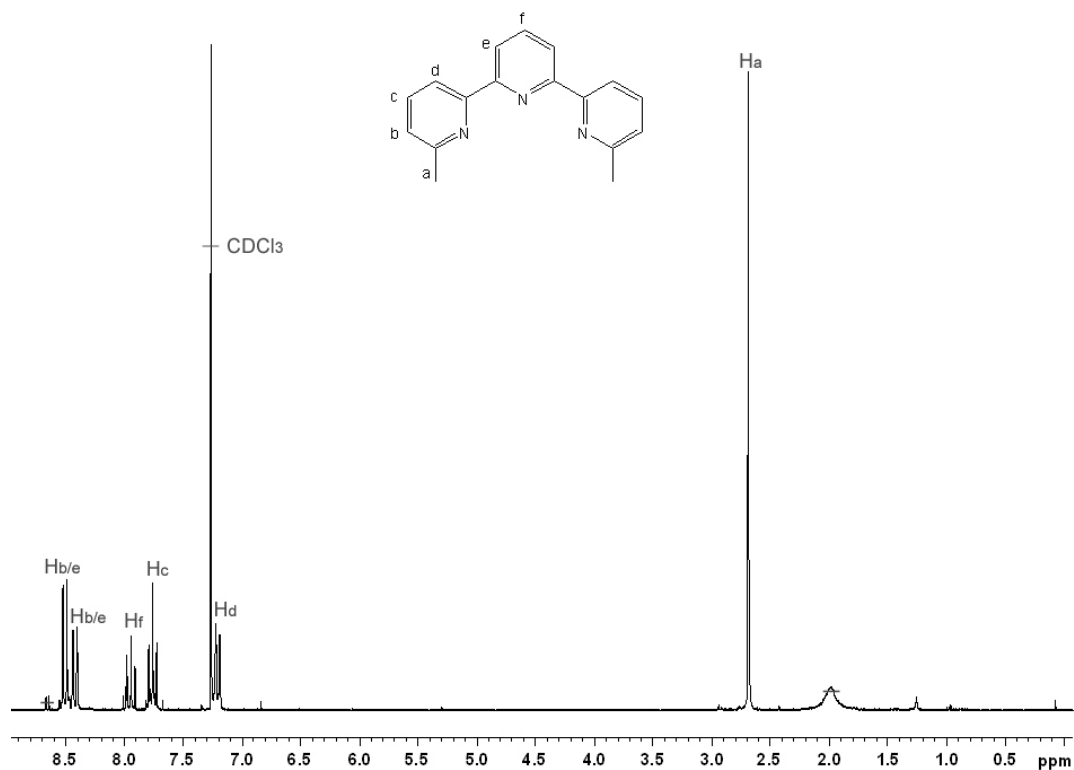
Saanto oli 1,63 g (20 %) valkoista jauhetta.

$M(C_{17}H_{15}N_3) = 261,32 \text{ g/mol}$

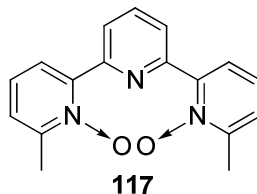
sp. 156 °C

¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz)

δ 2.68 (s, 6H), 7.21 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.76 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.95 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 8.42 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.51 (d, J = 8.0 Hz, 2H) ppm



11.4 6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini-*N,N'*-dioksidi (117)⁷⁵



Yleinen menetelmä:

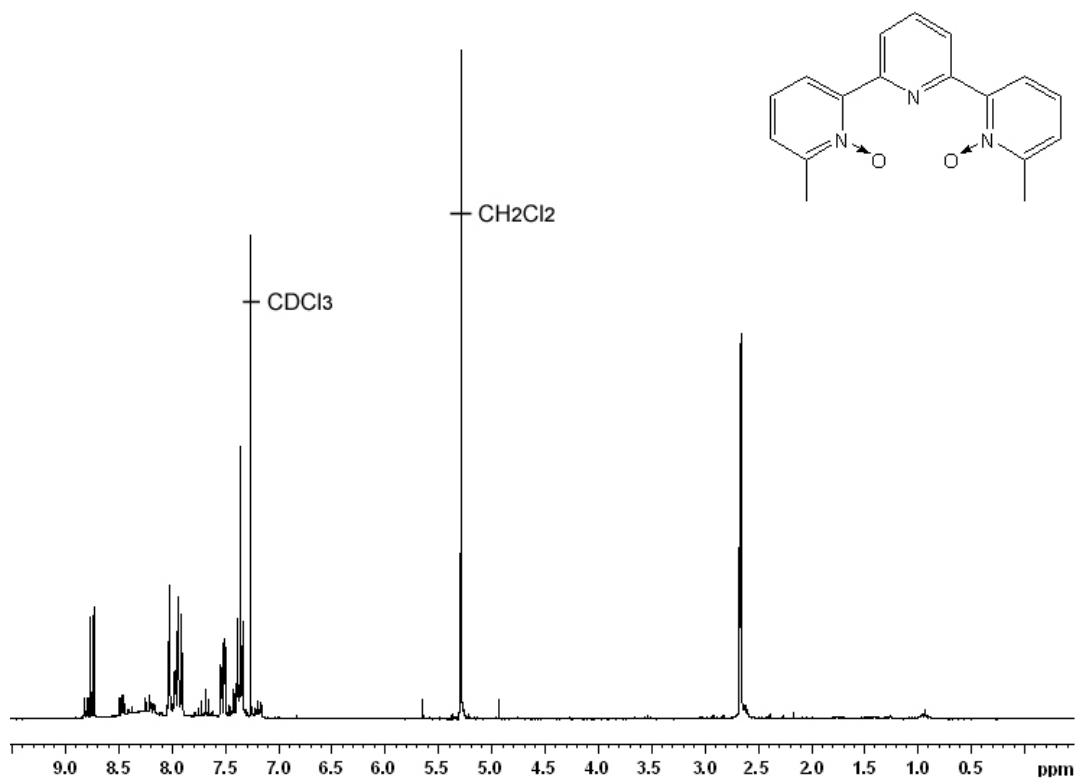
6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini **116** lisättiin huoneen lämpötilassa *m*CPBA:n ja dikloorimetaanin seokseen koko ajan sekoittaen. Reaktioseosta sekoitettiin valolta suojattuna 24 tuntia. Reaktioajan jälkeen kirkkaan keltaiseksi muuttunut seos pestiin kerran kyllästetyllä natriumvetykarbonaattiliuoksella (30 ml), jonka jälkeen vesikerros uutettiin vielä kerran dikloorimetaanilla (30 ml). Yhdistetyt orgaaniset kerrokset kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja liuotin evaporoitiin pois. Jäännös oli öljy, joka kiinteytyi huoneen lämpötilassa. Tuotteen huomattiin hajoavan helposti, joten se piti käyttää välittömästi seuraavassa reaktiossa.

Menetelmä A

Synteesi tehtiin seuraavilla ainemäärillä: 1,00 g (3,85 mmol) 6,6''-dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiiniä **116**, 1,90 g (11,02 mmol) *m*CPBA:a ja 50 ml dikloorimetaania yleisen ohjeen mukaan. Saanto oli 1,78 g (kvantitatiivinen) vaaleankeltaista sakkaa.

$$M(C_{17}H_{15}N_3O_2) = 293,32 \text{ g/mol}$$

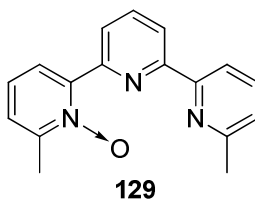
¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz) Raakatuote, ei assignoitu



Menetelmä B

Synteesi tehtiin seuraavilla ainemäärillä: 1,00 g (3,84 mmol) 6,6''-dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiiniä **116**, 1,91 g (11,05 mmol) *m*CPBA:a ja 50 ml dikloorimetaania.

Poikkeukset yleisestä menetelmästä: ^1H NMR:stä havaittiin, että raakatuotteen lisäksi lähtöainetta oli jäljellä, joten raakatuote puhdistettiin Flash-kromatografilla. Kolonnina käytettiin neutraalia aluminaa. Ajo aloitettiin etyyliasetaatilla. Kun lähtöaine ja tuote olivat tulleet pylvään läpi, lisättiin metanolin pitoisuutta aina 50 % asti, jotta kolmas yhdiste saatiin pois pylvästä. Tuotteeksi saatiin dioksidin sijasta mono-oksidia (Kuva 102).



Kuva 102. 6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini-*N*-mono-oksidin **129** rakenne.

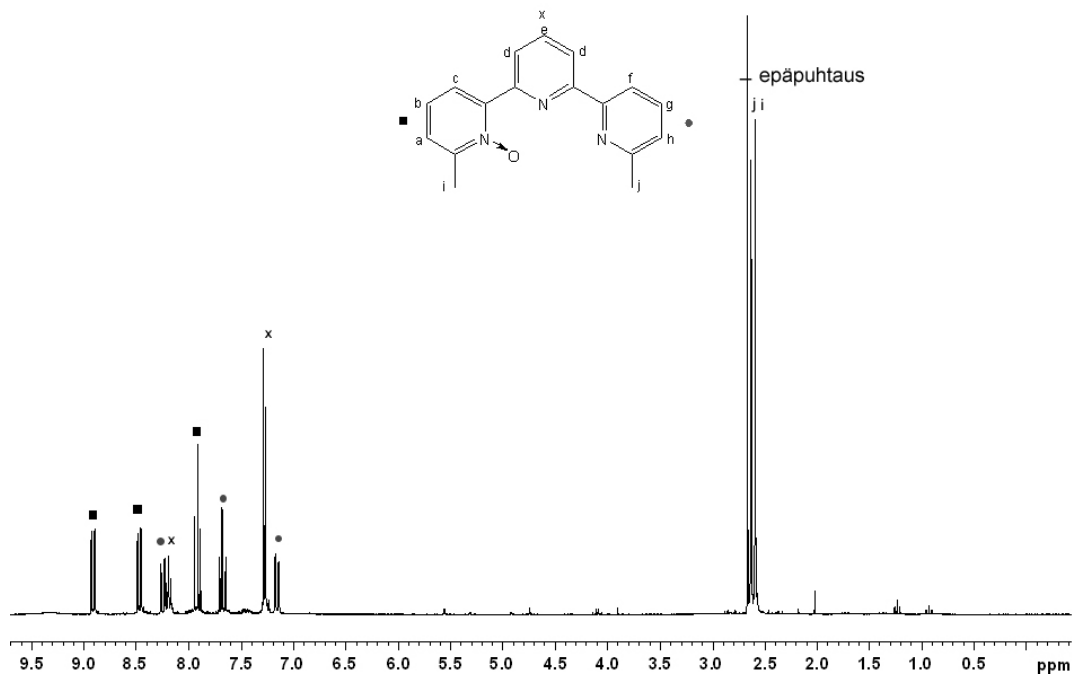
Epätäydellinen reaktio saattoi johtua siitä, että käytetyn *m*CPBA:n purkki oli avattu kaksi vuotta sitten ja näin ollen menettänyt jo osan hapettavista ominaisuuksistaan. Ensimmäinen Flash-kromatografilla eroteltu yhdiste oli lähtöainetta ja toinen yhdiste mono-oksidi tuote. Kolmatta yhdistettä, joka oli samalla päätuote, ei pystytty tunnistamaan.

Saanto oli 260 mg (24 %) vaaleankeltaista sakkaa.

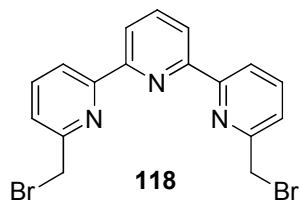
$$M(C_{17}H_{15}N_3O) = 277,32 \text{ g/mol}$$

^1H NMR (CDCl_3 , 250 MHz)

δ 2.59 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 7.15 (d, $J = 7.63$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 4.63$ Hz, 2H), 7.68 (t, $J = 7.74$ Hz, 1H), 7.92 (t, $J = 7.91$ Hz, 1H), 8.17–8.21 (m, 1H), 8.23–8.27 (m, 1H), 8.45–8.49 (m, 1H), 8.89–8.93 (m, 1H) ppm



11.5 6,6''-Bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiini (118)^{74,75}



11.5.1 Bromaus *N*-oksidin kautta⁷⁵

Yhdisteen **117** (1,13 g, 3,85 mmol) ja etikkahappoanhydridin (26 ml, 0,28 mol) seosta refluksottiin 1,5 tuntia, minkä aikana reaktioseos muuttui vaaleankeltaisesta tumman ruskeaksi. Reaktioajan jälkeen etikkahappoanhydridi/etikkahappo evaporoitiin pois. Jäännös liuotettiin 33 % HBr-liuokseen etikkahapossa (26 ml, 0,15 mol). Seosta refluksottiin 20 tuntia. Refluksoinnin alussa reaktioseoksesta vapautui valkoista kaasua, joka oli ilmeisesti vetybromidia. Seoksen annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan ja sinne lisättiin 40 ml dikloorimetaania. Seos pestiin kerran kylläisellä NaHCO₃-liuoksella. Eroteltu vesikerros uutettiin vielä kerran dikloorimetaanilla. Yhdistetyt orgaaniset kerrokset kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja liuotin evaporoitiin pois. Raakatuote puhdistettiin Flash-kromatografilla käyttäen aluminakolonia ja ajoliuoksena dikloorimetaania. Tuote uudelleenkiteytettiin kloroformista.

Saanto oli 0,73 g (46 %) valkoisia kiteitä.

$M(C_{17}H_{13}N_3Br_2) = 419,11 \text{ g/mol}$

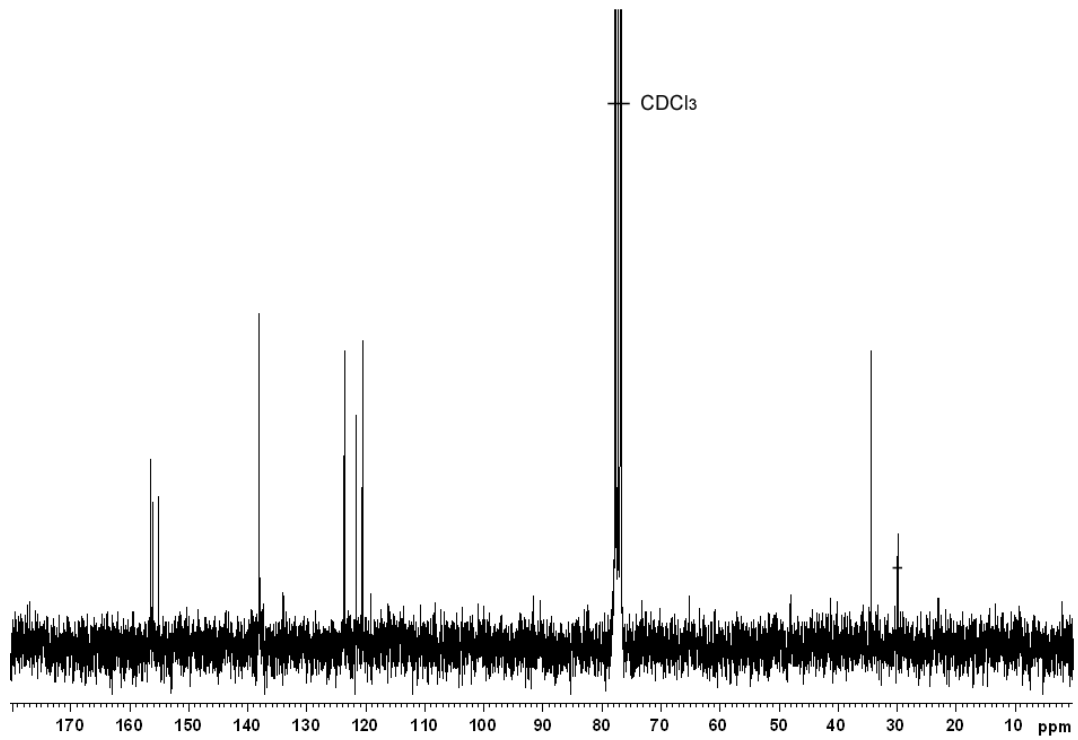
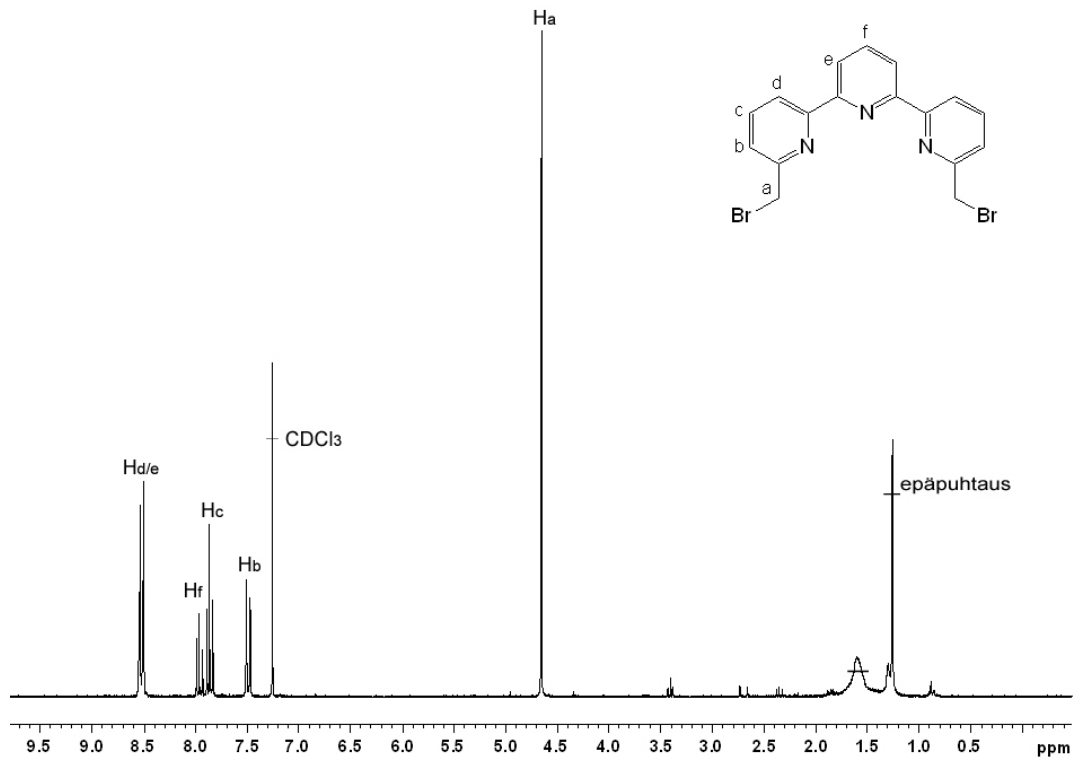
sp. 214 °C

¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz)

δ 4.66 (s, 4H), 7.47–7.51 (dd, 2H), 7.86 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.96 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 8.50–8.54 (m, 4H) ppm (1.25 ppm piikki on epäpuhtaus, joka ilmestyi kiteytyksessä)

¹³C NMR (CDCl₃, 63 MHz)

δ 34.4, 120.5, 121.7, 123.6, 138.1, 138.2, 155.2, 156.2, 156.5 ppm

MS(ESI/TOF) m/z 441,93 $[M+Na]^+$ 

11.5.2 Radikaalibromaus⁷⁴

Yleinen menetelmä:

Reaktio suoritettiin typpi-ilmakehässä. 6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini **116** ja NBS liuotettiin kuivaan kloroformiin. Seosta lämmitettiin, kunnes kaikki kiinteä aine oli liuennut. Punertavan oranssiin liukseen lisättiin katalyyttinen määrä dibentsoyyliperoksidia tai AIBN:ää (10 mg). Reaktioseosta refluksoitettiin ja säteilytettiin tavallisella lampulla, jolloin seokseen muodostui valkoista sakkaa. Reaktion etenemistä seurattiin TLC:llä ja reaktioseokseen lisättiin välillä NBS:a ja dibentsoyyliperoksidia. Reaktioseosta sekoitettiin yön yli 80 asteessa öljyhauteella. Kun lähtöainetta ei enää näkynyt TLC:ssä, refluksointi ja säteilytys lopetettiin. Kloroformi evaporoitiin pois, minkä jälkeen keltaoranssi jäännös liuotettiin dikloorimetaaniin ja liukenematon sakka suodatettiin pois. Dikloorimetaani evaporoitiin pois, jolloin jäljelle jäi vaalean ruskea sakka.

Menetelmä A

Synteesi tehtiin seuraavilla ainemäärillä: 280 mg (1,1 mmol) 6,6''-dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiiniä **116**, 0,94 g (5,28 mmol) NBS:a, katalyyttinen määrä dibentsoyyliperoksidia ja 25 ml kloroformia. Synteesin alussa NBS:a laitettiin 0,48 g.

Poikkeukset yleisestä menetelmästä: Viiden tunnin refluksoinnin ja säteilytyksen jälkeen reaktioseosta sekoitettiin 80 asteessa yön yli, jonka jälkeen sinne lisättiin 0,20 g NBS:a ja katalyyttinen määrä dibentsoyyliperoksidia. Refluksointia ja säteilytystä jatkettiin kolme tuntia, jonka jälkeen reaktio seokseen lisättiin uudestaan 0,16 g NBS:a ja katalyyttinen määrä dibentsoyyliperoksidia. Seosta refluksoitettiin ja säteilytettiin neljä tuntia ja siihen lisättiin 0,1 g NBS:a sekä katalyyttinen määrä dibentsoyyliperoksidia. Reaktioseosta refluksoitettiin ja säteilytettiin puoli tuntia, jonka jälkeen sitä sekoitettiin yön yli 80 asteessa. Säteilytystä jatkettiin vielä kaksi tuntia (yhteensä 14,5 h) ennen lopettamista.

¹H NMR-spektristä havaittiin, ettei synteesi onnistunut.

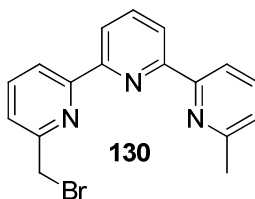
Menetelmä B

Synteesi tehtiin seuraavilla ainemäärillä: 280 mg (1,1 mmol) 6,6''-dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiiniä **116**, 0,83 g (4,66 mmol) NBS:a, katalyyttinen määrä AIBN:ää ja 25 ml kloroformia. Synteesin alussa NBS:a laitettiin 0,49 g.

Poikkeukset yleisestä menetelmästä: 3,5 tunnin refluksionin ja säteilytyksen jälkeen seokseen lisättiin 0,20 g NBS:a ja katalyyttinen määrä AIBN:ää. Refluksointia ja säteilytystä jatkettiin vielä kolme tuntia, jonka jälkeen reaktioseosta sekoitettiin yön yli 80 asteessa. Seosta refluksoitettiin ja säteilytettiin vielä tunti ja sinne lisättiin 0,14 g NBS:a ja katalyyttinen määrä AIBN:ää. Kun säteilytystä ja refluksointia oli jatkettu vielä neljä tuntia (yhteensä 11,5 h), reaktio lopetettiin. Lopussa ruskea sakka liuotettiin vielä dikloorimetaaniin ja se pestiin kaksi kertaa natriumvetykarbonaattiliuoksella (ei täysin kylläinen).

¹H NMR-spektristä havaittiin, ettei synteesi onnistunut.

11.6 6-(Bromimetyyli)-6'-metyyli-2,2':6',2''-terpyridiini (**130**)⁷⁵



6,6''-Dimetyyli-2,2':6',2''-terpyridiini-*N*-mono-oksidi **129** (250 mg, 0,9 mmol) liuotettiin etikkahappoanhydridiin (10 ml, 0,11 mol) ja seosta refluksoitettiin 1,5 tuntia. Vaalean keltaisesta ruskeaksi muuttuneesta seoksesta evaporoitettiin liuotin pois, minkä jälkeen ruskea jäännös liuotettiin 33 % HBr-liuokseen etikkahapossa (10 ml, 56 mmol). Reaktioseosta refluksointia noin 20 tuntia. Refluksionin alkaessa seoksesta vapautui valkoista kaasua. Kun seos oli jäähtynyt huoneen lämpötilaan, lisättiin 30 ml dikloorimetaania. Seos pestiin seuraavaksi kylläisellä NaHCO₃-liuoksella. Eroteltu vesikerros uutettiin kerran dikloorimetaanilla, jonka jälkeen yhdistetyt orgaaniset kerrokset kuivattiin magnesiumsulfaatilla. Kuivaamisen jälkeen liuotin evaporoitettiin pois.

Raakatuote puhdistettiin Flash-kromatografilla käyttäen kolonnina neutraalia aluminaa ja ajoliuksena dikloorimetaania. Tuotteen uudelleenkiteyttäminen ei onnistunut.

Saanto oli 79 mg (22 %) vaaleankeltaista sakkaa.

$M(C_{17}H_{14}N_3Br) = 340,22 \text{ g/mol}$

sp. 133 °C

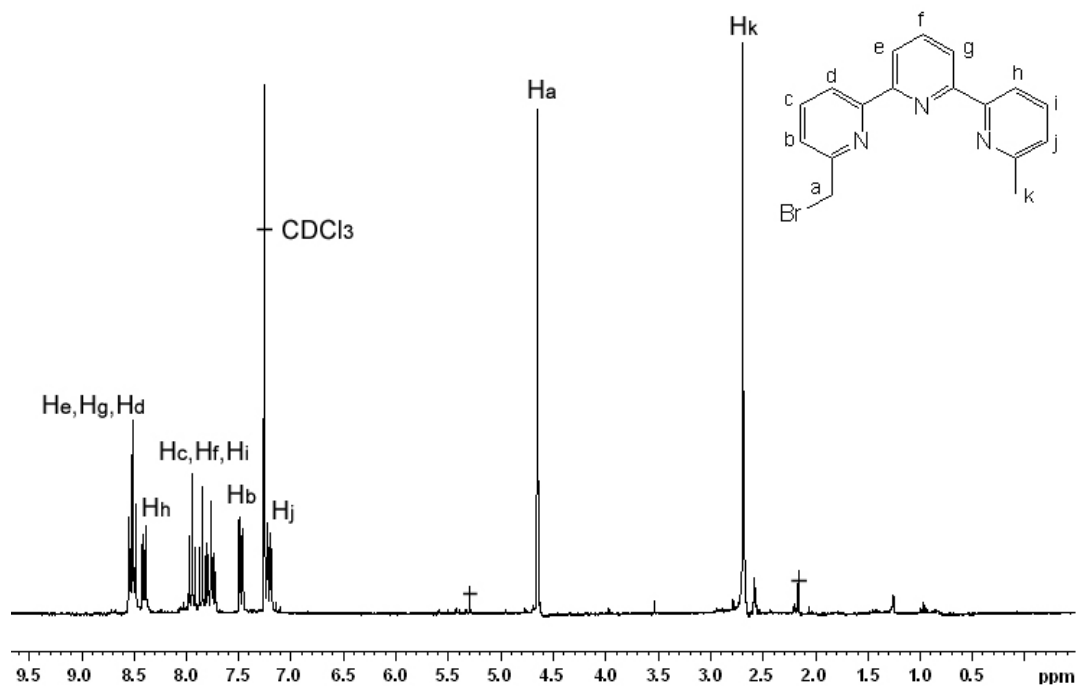
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

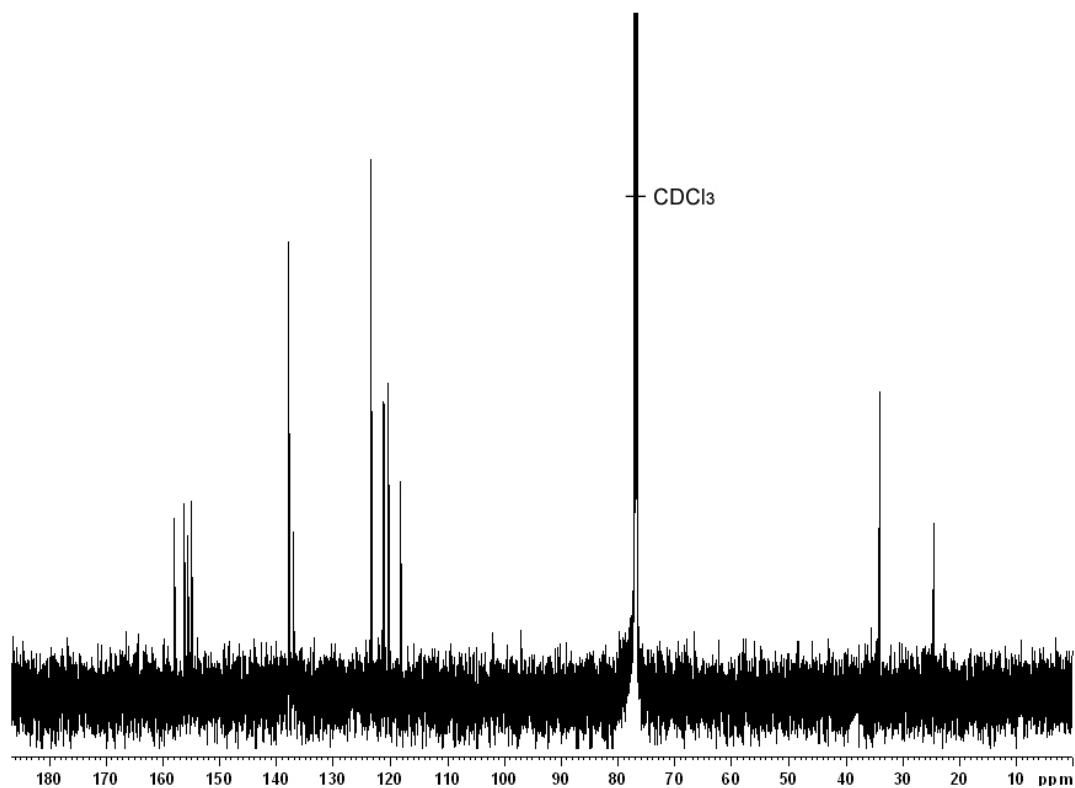
δ 2.69 (s, 3H), 4.65 (s, 2H), 7.22 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.49 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.76 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.85 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.95 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 8.41 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 8.49–8.55 (m, 3H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz)

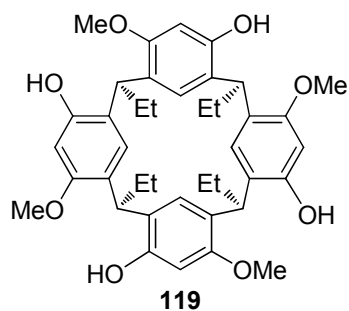
δ 24.6, 34.2, 118.2, 120.3, 120.4, 121.1, 121.3, 123.3, 137.1, 137.8, 154.9, 155.6, 156.1, 156.2, 157.9 ppm

MS(ESI/TOF) m/z 362,01 $[\text{M}+\text{Na}]^+$





11.7 Tetrametoksiresorsinareeni (119)⁷⁶



Synteesi suoritettiin typpi-ilmakehässä ja kuivissa olosuhteissa. 3-Metoksifenoli (9 ml, 0,08 mol) ja propanaali (6 ml, 0,08 mol) lisättiin kuivaan dikloorimetaaniin (50 ml) huoneenlämpötilassa samalla sekoittaen. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (20 ml, 0,16 mol) lisättiin seokseen hitaasti, jolloin reaktioseos kuumentui ja muuttui tumman punaiseksi. Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa kolme tuntia, jonka jälkeen se pestiin kaksi kertaa ionivaihdetulla vedellä ja kerran kylläisellä natriumkloridiliuoksella. Orgaaninen kerros kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja liuotin poistettiin pyöröhaihduttimella. Jäljelle jäävä

punainen öljymäinen tuote kiteytettiin etanolista. Seos siirrettiin kiteytymään viileään. Vaalean punertava sakka uudelleenkiteytettiin metanolista. Valkoinen sakka kuivattiin vakuuissa.

Saanto oli 5,44 g (40 %) valkoista jauhemaista tuotetta.

$M(C_{40}H_{48}O_8) = 656,78 \text{ g/mol}$

sp. > 300 °C

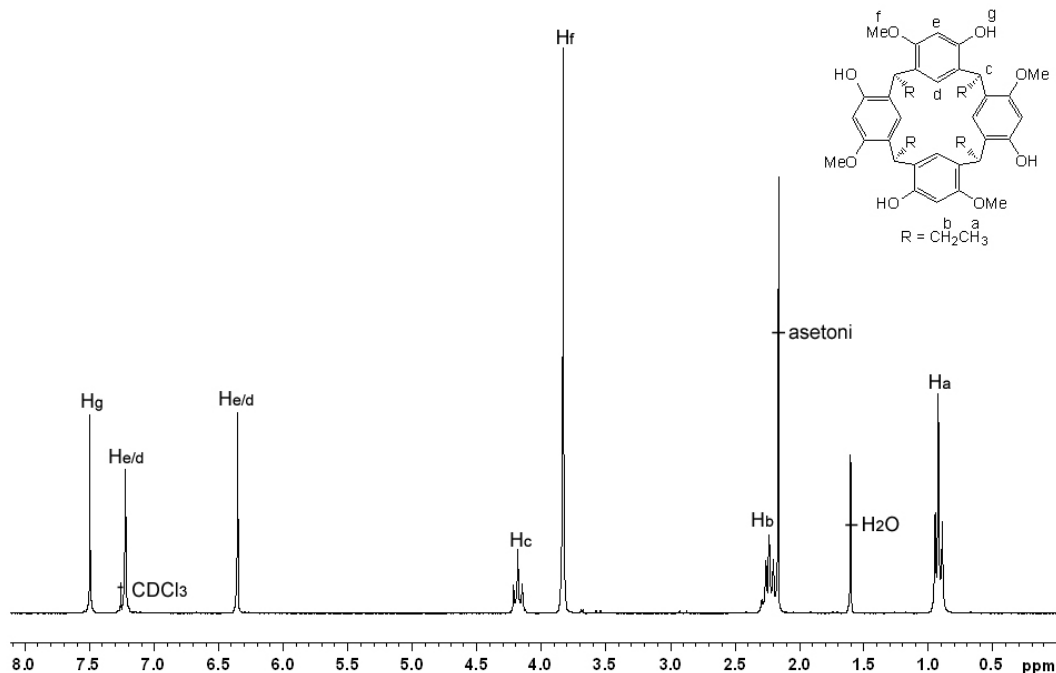
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

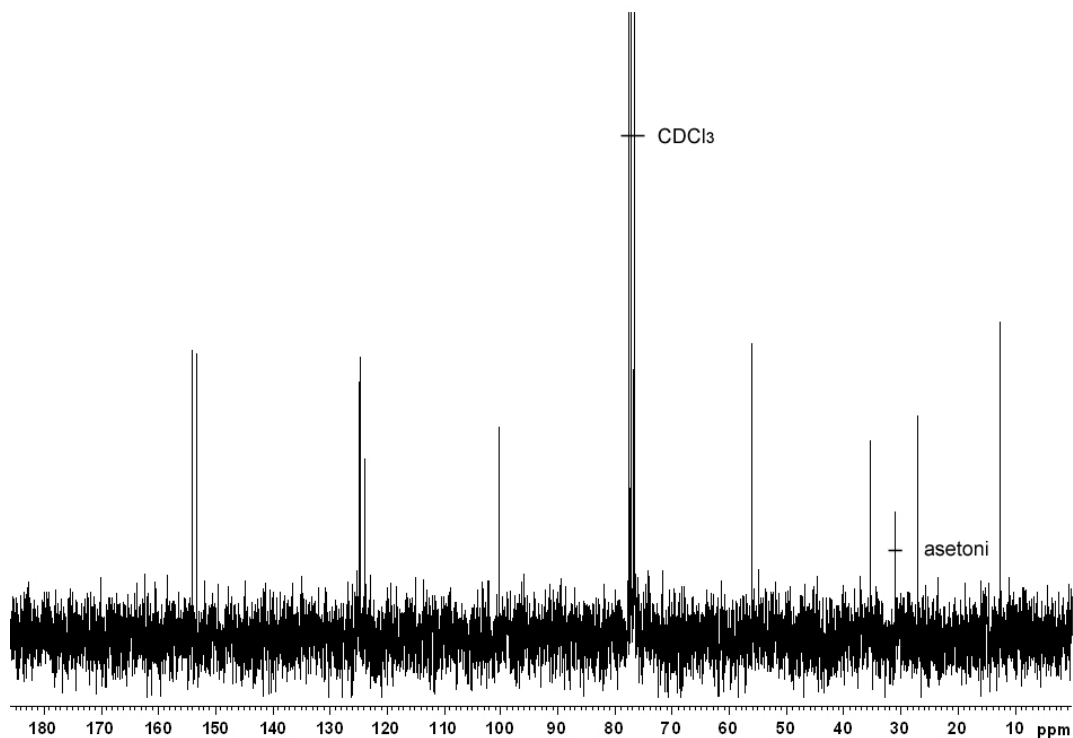
δ 0.92 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 12H), 2.23 (q, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 8H), 3.83 (s, 12H), 4.18 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H), 6.35 (s, 4H), 7.22 (s, 4H), 7.51 (s, 4H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz)

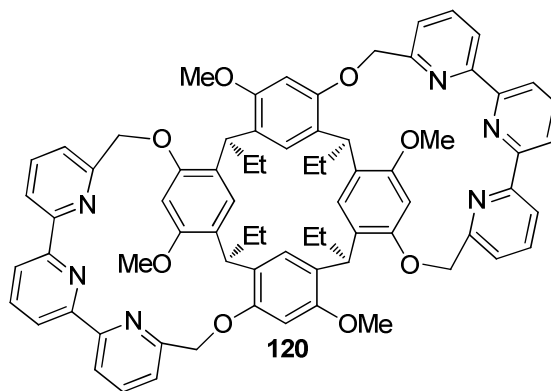
δ 12.8, 27.2, 35.4, 56.1, 100.3, 123.8, 124.7, 124.8, 153.3, 154.0 ppm

MS(ESI/TOF) m/z 679,26 $[\text{M}+\text{Na}]^+$





11.8 Terpyridiinisilloitettu tetrametoksiresorsinareeni (**120**)^{64,71,77}



Yleinen menetelmä:

Synteesi suoritettiin typpi-ilmakehässä ja kuivissa olosuhteissa. 6,6''-Bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiiniä **118** ja sinkki(II)kloridia sekoitettiin DMF:ssä (10–15 ml) 90 °C:ssa kolme tuntia. Tetrametoksiresorsinareenin **119** ja cesiumkarbonaatin seosta DMF:ssä (25 ml) sekoitettiin 60 minuuttia 90 °C:ssa, jonka jälkeen yhdisteen **118** ja sinkkikloridin seos DMF:ssä lisättiin tiputussuppilosta tipottain seokseen.

Reaktioseosta sekoitettiin 90 °C:ssa 21–46 tuntia, jonka jälkeen liukenematon sakka suodatettiin Hyflo Superin® läpi. DMF evaporoitiin pois ja jäännös liuotettiin kloroformiin (50 ml). Orgaaninen kerros pestiin kerran ionivaihdetulla vedellä (50 ml), jonka jälkeen vesikerros uutettiin vielä kloroformilla (30 ml). Seuraavaksi orgaaniset kerrokset yhdistettiin ja ne pestiin kertaalleen kylläisellä natriumkloridiliuoksella (50 ml). Yhdistetyt orgaaniset kerrokset kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja liuotin evaporoitiin pois.

Menetelmä A

Synteesi tehtiin seuraavilla ainemäärillä: 184 mg (0,44 mmol) 6,6''-bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiiniä **118**, 66 mg (0,48 mmol) sinkki(II)kloridia, 139 mg (0,21 mmol) tetrametoksisiresorsinareenia **119** ja 598 mg (1,83 mmol) cesiumkarbonaattia.

Poikkeukset yleisestä ohjeesta: 6,6''-Bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiinin **118**, sinkki(II)kloridin, tetrametoksisiresorsinareenin **119** ja emäksen seosta sekoitettiin 21 tuntia. ¹H NMR-spektristä havaittiin, ettei synteesi onnistunut.

Menetelmä B

Synteesi tehtiin seuraavilla ainemäärillä: 146 mg (0,35 mmol) 6,6''-bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiiniä **118**, 55 mg (0,41 mmol) kupari(II)kloridia, 109 mg (0,17 mmol) tetrametoksisiresorsinareenia **119**, 200 mg (1,45 mmol) kaliumkarbonaattia ja 60 mg (0,17 mmol) DB-18-C6:iä.

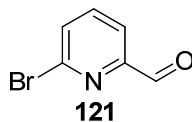
Poikkeukset yleisestä ohjeesta: Emäksenä käytettiin cesiumkarbonaatin sijasta kaliumkarbonaattia ja templaattina sinkki(II)kloridin sijasta kupari(II)kloridia. Sen lisäksi tetrametoksisiresorsinareenin ja emäksen seokseen DMF:ssä lisättiin faasinsiirtokatalyyttiä DB-18-C6:iä. 6,6''-Bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiinin **118**, kupari(II)kloridin, tetrametoksisiresorsinareenin **119**, DB-18-C6:n ja emäksen seosta sekoitettiin 22 tuntia. Pesuvaiheessa kloroformiin liuotettu jäännös pestiin vain kaksi kertaa kylläisellä natriumkloridiliuoksella. ¹H NMR-spektristä havaittiin, ettei synteesi onnistunut.

Menetelmä C

Synteesi tehtiin seuraavilla ainemäärillä: 135 mg (0,32 mmol) 6,6''-bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiiniä **118**, 57 mg (0,42 mmol) kupari(II)kloridia, 102 mg (0,15 mmol) tetrametoksisiresorsinareenia **119** ja 393 mg (1,20 mmol) cesiumkarbonaattia.

Poikkeukset yleisestä ohjeesta: 6,6''-Bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiiniä **118** ja kupari(II)kloridia ei sekoitettu erikseen DMF:ssä 90 °C:ssa ennen niiden lisäämistä tetrametoksisiresorsinareenin ja emäksen seokseen. 6,6''-Bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiini **118** ja kupari(II)kloridi eivät kuitenkaan lienneet täydellisesti DMF:ään tiputussupilossa. 6,6''-Bis(bromimetyyli)-2,2':6',2''-terpyridiinin **118**, kupari(II)kloridin, tetrametoksisiresorsinareenin **119** ja emäksen seosta sekoitettiin 46 tuntia. Pesuvaiheessa kloroformiin liuotettu jäännös pestiin vain kaksi kertaa kylläisellä natriumkloridiliuoksella. ¹H NMR-spektristä havaittiin, ettei synteesi onnistunut.

11.9 2-Bromi-6-pyridiinikarboksialdehydi (**121**)⁷⁸



Synteesi suoritettiin typpi-ilmakehässä. 1,6 M *n*-BuLi:a heksaanissa (18,8 ml, 30,08 mmol) liuotettiin kuivaan THF:ään (30 ml) ja seos jäähdytettiin -75 °C:een etanoli/nestetyppihauteella. 2,6-Dibromipyridiini (7,00 g, 29,56 mmol) kuivassa THF:ssä (30 ml) lisättiin seokseen tipoitain yhden tunnin aikana siten, että reaktion lämpötila pysyi alle -70 °C:ssa. Rusehtavaa seosta sekoitettiin -70 °C:ssa 30 minuuttia, jonka jälkeen kuiva DMF (3,5 ml, 45,44 mmol) lisättiin seokseen tipoitain. Lisäyksen aikana seoksen lämpötila nousi -55 °C:een. Seos jäähdytettiin uudestaan -70 °C:een, jonka jälkeen haude siirrettiin pois ja seoksen annettiin lämmetä 0 °C:een. Reaktio keskeytettiin metanolilla (n. 30 ml) ja seokseen lisättiin 100 ml kylläistä natriumvetykarbonaattiliuosta. Seos uutettiin kolme kertaa dikloorimetaanilla (3 × 60 ml). Yhdistetyt orgaaniset kerrokset kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja liuotin evaporoitiin pois. Raakatuote puhdistettiin Flash-kromatografilla käyttäen

silikakolonnia ja eluettina 8:2 dikloorimetaanin ja heksaanin seosta. Tuote uudelleenkiteytettiin heksaanista.

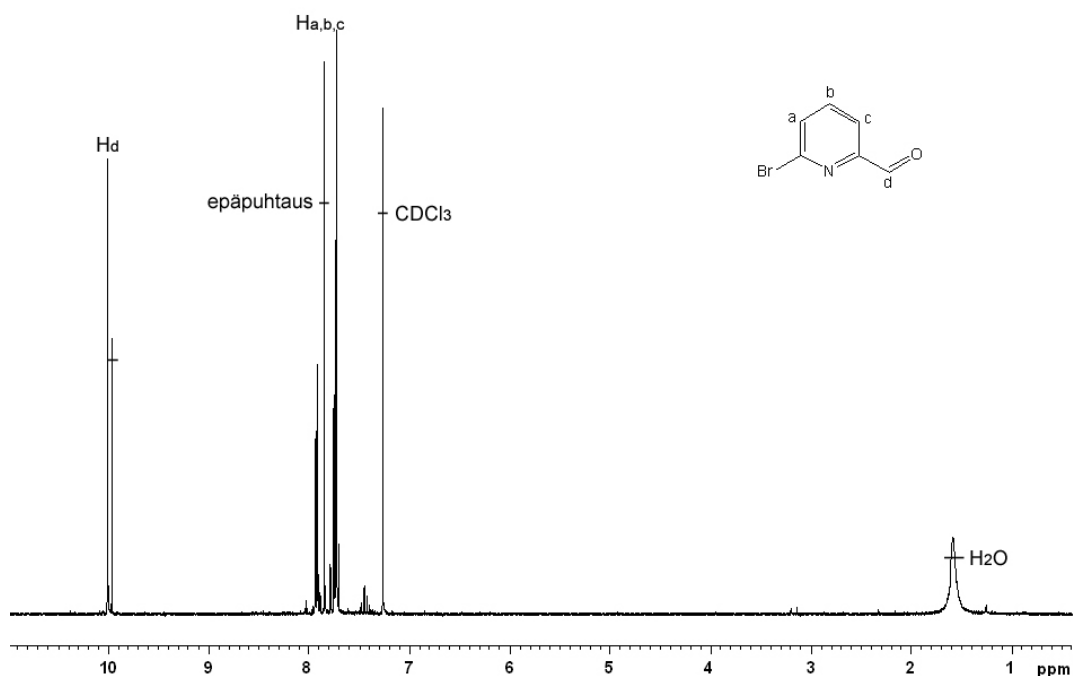
Saanto oli 1,89 g (34 %) vaaleita kiteitä.

$M(C_6H_4ONBr) = 186,01 \text{ g/mol}$

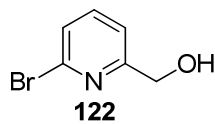
sp. 67 °C

$^1\text{H NMR (CDCl}_3, 250 \text{ MHz)}$

δ 7.73–7.75 (m, 2H), 7.91–7.94 (m, 1H), 10.00 (s, 1H) ppm



11.10 2-Bromi-6-pyridyylikarbinoli (**122**)⁷⁹



Synteesi tehtiin typpi-ilmakehässä. 2-Bromi-6-pyridiinikarboksialdehydi **121** (264 mg, 1,42 mmol) liuotettiin metanoliin (20 ml), jonka jälkeen natriumboorihydridi (59 mg, 1,57 mmol) lisättiin seokseen koko ajan sekoittaen. Reaktioseosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa 1,5 tuntia. Reaktio keskeytettiin lisäämällä seokseen 2 M HCl:a, kunnes

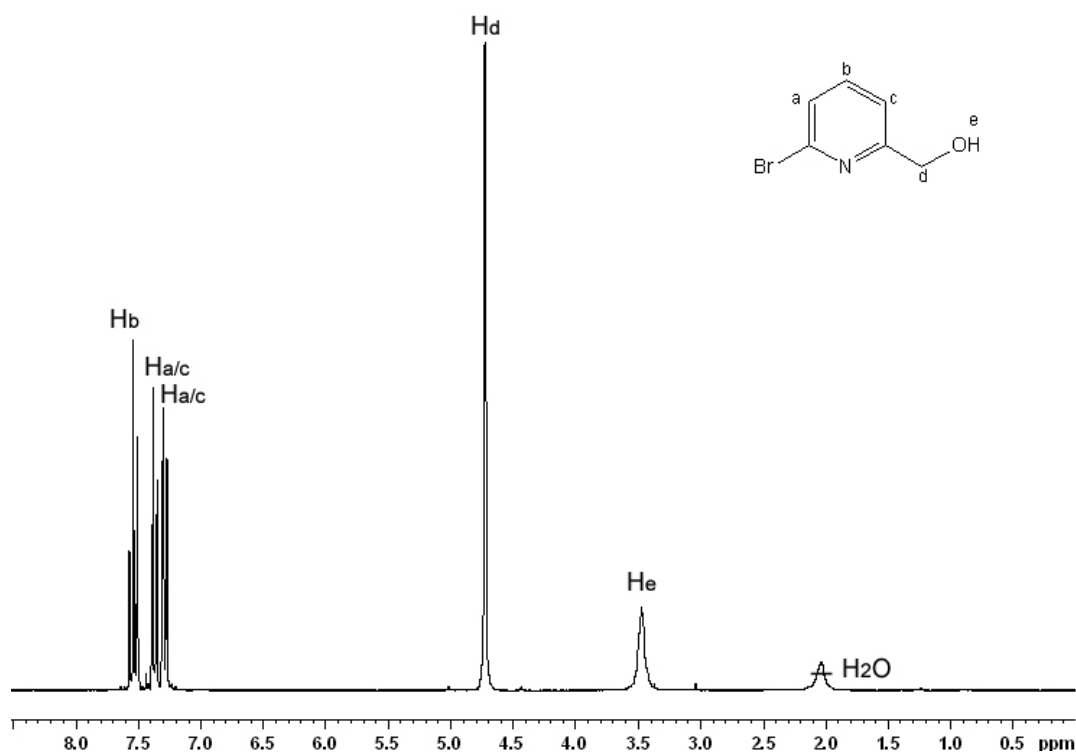
seoksen pH oli noin 5. Metanoli evaporoitiin pois ja seos tehtiin emäksiseksi 5 % K_2CO_3 -liuoksella. Seokseen lisättiin 30 ml kloroformia ja se pestiin kerran ionivaihdetulla vedellä. Vesikerros uutettiin kaksi kertaa kloroformilla (2×30 ml), jonka jälkeen yhdistetyt orgaaniset kerrokset kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja liuotin evaporoitiin pois.

Saanto oli 0,24 g (89 %) keltaista öljyä.

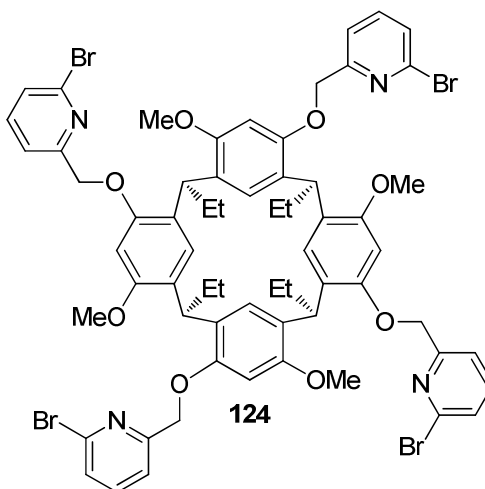
$$M(C_6H_6ONBr) = 188,02 \text{ g/mol}$$

1H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz)

δ 3.47 (s, 1H), 4.73 (s, 2H), 7.29 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.54 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H) ppm



11.11 Tetrametoksiresorsinareenipodandi (6-bromi-2-pyridinyyli)metyyliryhmillä (**124**)⁸¹



Synteesi tehtiin typpi-ilmakehässä. Kaliumkarbonaatin (235 mg, 1,70 mmol) ja tetrametoksiresorsinareenin **119** (139 mg, 0,21 mmol) seokseen lisättiin 24 ml kuivaa asetonitriiliä. Puolen tunnin refluksion aikana seoksen väri ei muuttunut, joten sinne lisättiin faasinsiirtokatalyyttiä DB-18-C6:iä (80 mg, 0,22 mol). Refluksointia jatkettiin vielä toiset 30 minuuttia, jolloin suspensio muuttui vaalean violetiksi. Seokseen lisättiin tipoittain mesyloitu 2-bromi-6-pyridyylikarbinoli **123** (250 mg, 0,94 mmol) asetonitriilissä (6 ml). Seosta refluksoititiin yön yli (n. 20 tuntia). Asetonitriili oli haihtunut yön aikana pois, joten seokseen lisättiin 25 ml asetonitriiliä. Liukenematon sakka suodatettiin Hyflo Superin® läpi ja suodos evaporoitiin pois. Oranssi jäännös liuotettiin kloroformiin ja se pestiin kerran ionivaihdetulla vedellä ja kerran kylläisellä natriumkloridiliuoksella. Orgaaninen kerros kuivattiin magnesiumsulfaatilla, jonka jälkeen liuotin poistettiin pyöröhaihduttimella. Raakatuote puhdistettiin Flash-kromatografilla käyttäen silikakolonnia ja 95:5 kloroformin ja asetonin seosta eluentina. Tuote uudelleenkitetyttiin metanoli-kloroformiseoksesta.

Saannoksi saatiin 17 mg (6 %) valkoista jauhetta. Saanto ennen uudelleenkitetytystä oli 44 mg (16 %).

$M(C_{64}H_{64}O_8N_4Br_4) = 1336,83 \text{ g/mol}$

sp. 181 °C

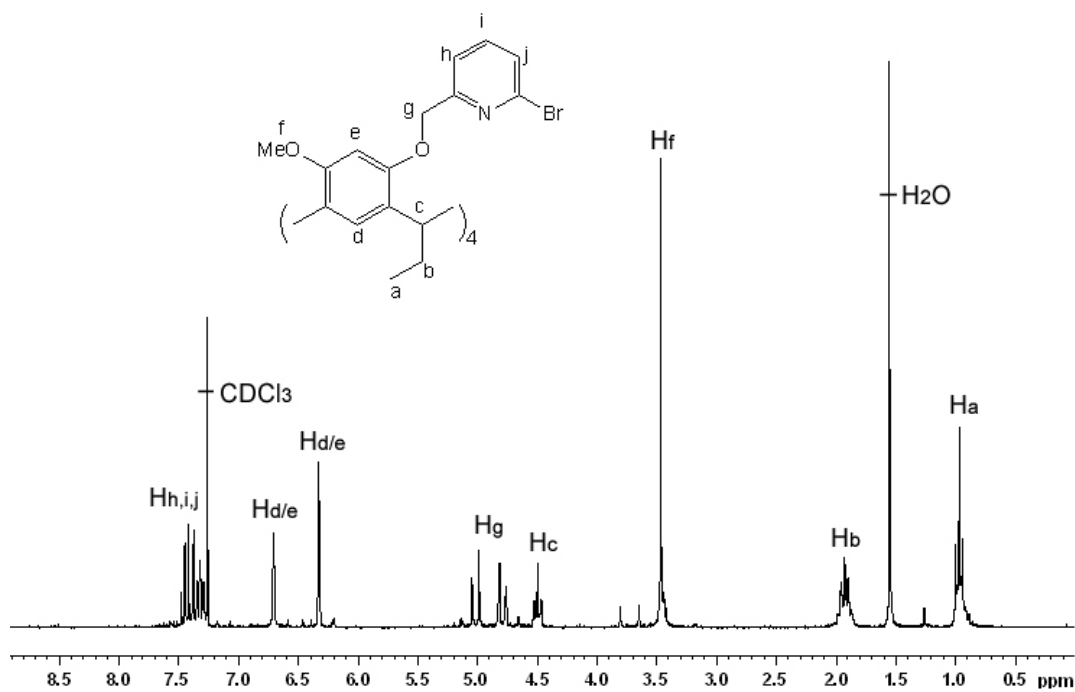
^1H NMR (CDCl_3 , 250 MHz)

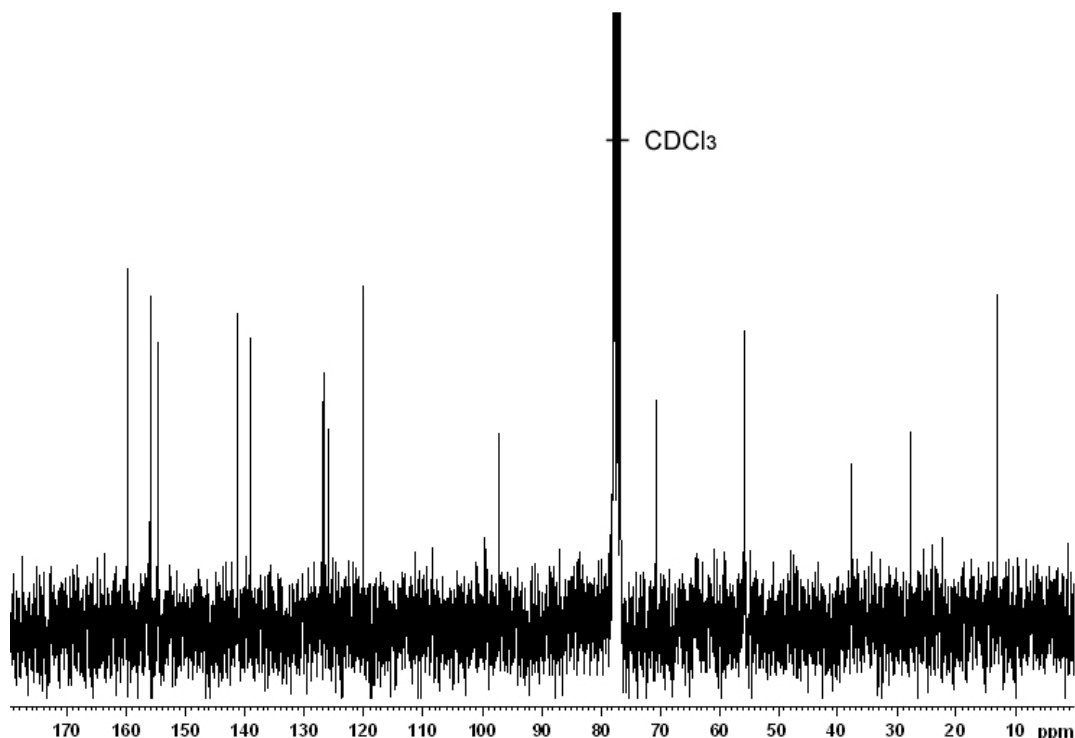
δ 0.97 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H), 1.93 (q, $J = 7.5$ Hz, 8H), 3.47 (s, 12H), 4.50 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 4.91 (dd, 8H), 6.33 (s, 4H), 6.71 (s, 4H), 7.29–7.48 (m, 12H) ppm

^{13}C NMR (CDCl_3 , 63 MHz)

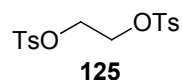
δ 13.1, 27.6, 37.7, 55.8, 70.7, 97.2, 120.0, 126.0, 126.5, 126.6, 126.8, 139.1, 141.1, 154.6, 155.9, 159.8 ppm

MS(ESI/TOF) m/z 1359,17 $[\text{M}+\text{Na}]^+$





11.12 Tosyloitu etyleeniglykoli (125)⁸²



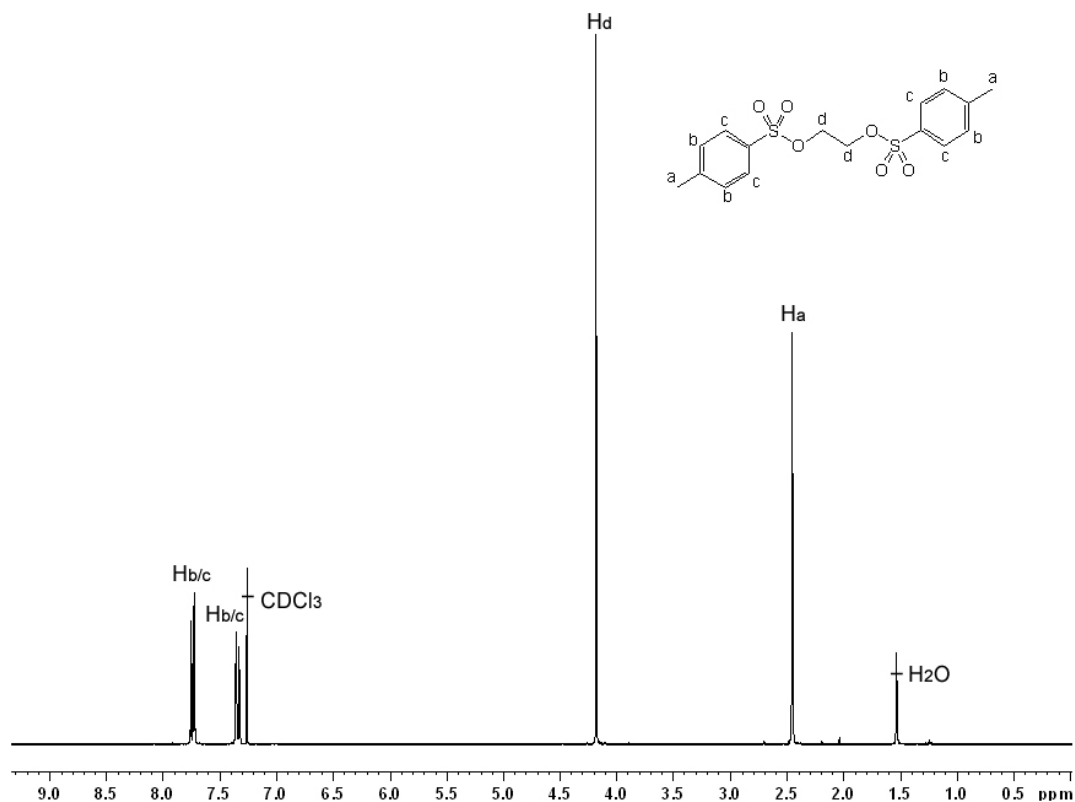
Trietyyliamiinin (11,2 ml, 80,8 mmol) ja tosyylkloridin (15,36 g, 80,6 mmol) seos dikloorimetäänissa (120 ml) jäädytettiin jäähauteella 0 °C:een, jonka jälkeen etyleeniglykoli (2,3 ml, 41,25 mmol) lisättiin seokseen tipoitain. Reaktioseoksen annettiin lämmentä huoneenlämpötilaan ja kellertävää suspensiota sekoitettiin 22 tuntia. Reaktioseos pestiin kaksi kertaa ionivaihdetulla vedellä (2 × 120 ml). Orgaaninen kerros kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja liuotin evaporoitiin pois. Valkoinen sakka uudelleenkiteytettiin etyyliasetaatista viileässä.

Saanto oli 13,51 g (88 %) valkoisia kiteitä.

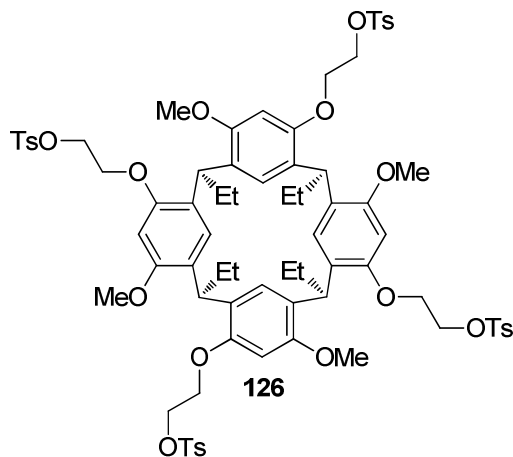
$M(C_{16}H_{18}O_6S_2) = 370,44 \text{ g/mol}$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

δ 2.46 (s, 6 H), 4.19 (s, 4H), 7.34 (d, J = 5,0 Hz, 4H), 7.74 (d, J = 5,0 Hz, 4H)



11.13 Tetrametoksiresorsinarenipodandi tosyloiduilla etyleeniglykoliryhmillä (126)⁸³



Synteesi suoritettiin typpi-ilmakehässä. Öljyhaude esilämmitettiin 100 °C:een, jonka jälkeen tetrametoksiresorsinarenin **119** (0,37 g, 0,57 mmol), kuivan cesiumkarbonaatin

(1,37 g, 4,19 mmol) ja DB-18-C6:n (0,04 g, 0,10 mmol) suspensiota refluksoitiin kuivassa asetonitrilissä (30 ml) 30 minuuttia. Tosyloitu etyleeniglykoli **125** (0,88 g, 2,38 mmol) asetonitrilissä (15 ml) lisättiin tipoitain tiputussuppilosta seokseen. Valkoista reaktioseosta refluksoitiin 23 tuntia, jonka jälkeen seos suodatettiin lämpinä Hyflo Superin® läpi. Suodatuksen jälkeen sintteriin lisättiin kloroformia, jonka annettiin olla sintterissä 15 minuuttia ennen suodattamista. Liuotin evaporoitiin pois ja valkoinen jäännös liuotettiin dikloorimetaaniin (50 ml). Dikloorimetaani pestiin kertaalleen ionivaihdetulla vedellä (50 ml). Orgaaninen kerros kuivattiin magnesiumsulfaatilla, jonka jälkeen liuotin evaporoitiin pois. Raakatuote puhdistettiin Flash-kromatografilla käyttäen silikakolonnia ja ajoliuksena etyyliasetaatin ja heksaanin seosta. Etyyliasetaatin pitoisuus oli alussa 25 %, josta se vähitellen nostettiin 100 %:iin. Tuote kiteytettiin metanoli-dikloorimetaani -seoksesta. Saanto oli 0,21 g (26 %) valkoisia kiteitä.

$M(C_{76}H_{88}O_{20}S_4) = 1449,76 \text{ g/mol}$

sp. 166 °C

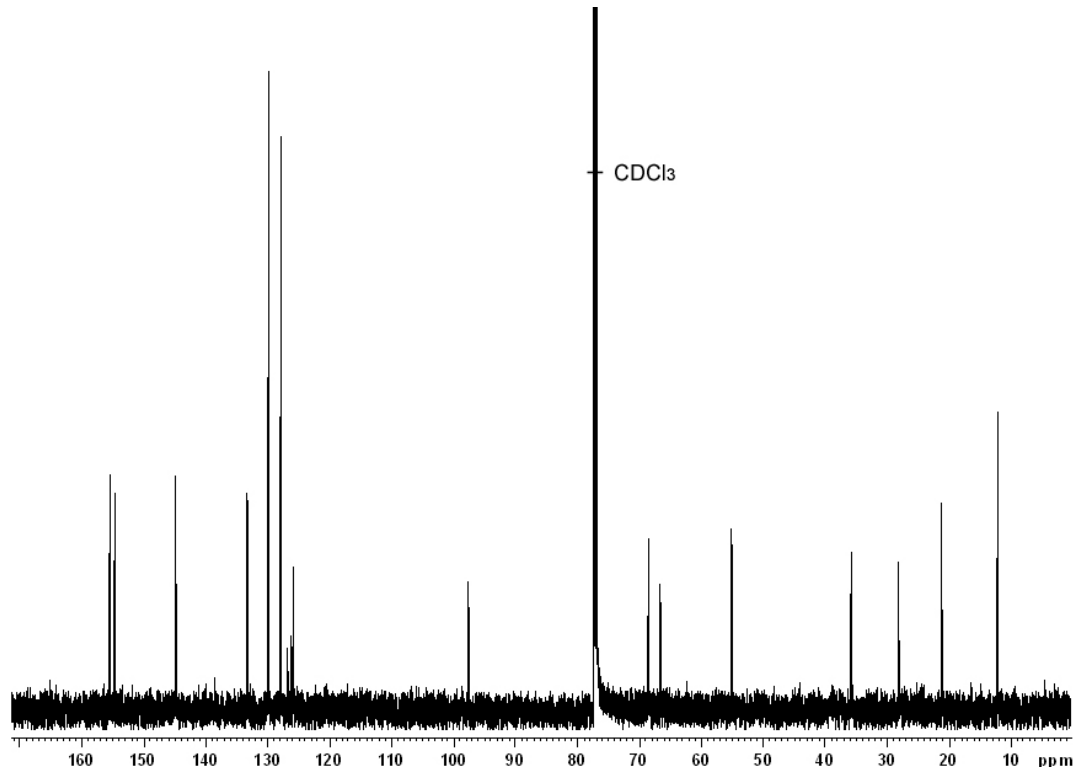
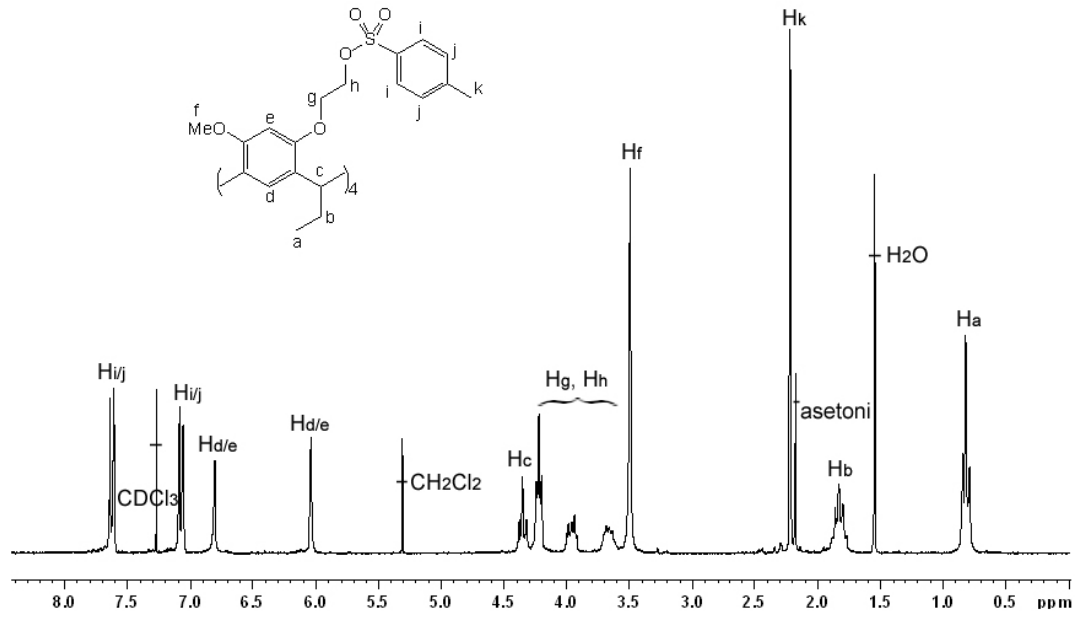
$^1\text{H NMR (CDCl}_3, 250 \text{ MHz)}$

δ 0.82 (t, J = 7,5 Hz, 12H), 1.83 (q, J = 7,5 Hz, 8H), 2.21 (s, 12H), 3.49 (s, 12H), 3.63–3.68 (m, 4H), 3.91 (m, 4H), 4.22 (t, J = 5,0 Hz, 8H), 4.34 (t, J = 7,5 Hz, 4H), 6.03 (s, 4H), 6.80 (s, 4H), 7.07 (d, J = 7,5 Hz, 8H), 7.62 (d, J = 7,5 Hz, 8H) ppm

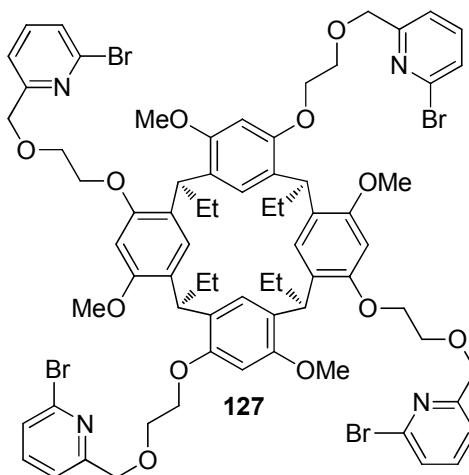
$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3, 126 \text{ MHz)}$

δ 12.3, 21.3, 28.3, 35.9, 55.2, 66.7, 68.6, 97.4, 125.8, 126.1, 126.8, 127.7, 129.7, 133.2, 144.8, 154.7, 155.6 ppm

MS(ESI/TOF) m/z 1471,48 [M+Na]



11.14 Tetrametoksiresorsinareenipodandi 2-((6-bromi-2-pyridinyyli)metoksi)etyyliryhmillä (127)^{81,84}



Menetelmä A⁸⁴

Synteesi suoritettiin typpi-ilmakehässä ja kuivissa olosuhteissa. 2-Bromi-6-pyridyylikarbinolin **122** (0,12 g, 0,64 mmol) ja yhdisteen **126** (0,22 g, 0,15 mmol) seos THF:ssä (15 ml) lisättiin hitaasti tipoittain refluksioivaan *t*BuOK:n (0,14 g, 1,21 mmol) seokseen THF:ssä (20 ml) voimakkaasti sekoittaen. Keltaista suspensiota refluksioitiin 23 tuntia, jonka jälkeen seos suodatettiin Hyflo Superin® läpi. Sintterin läpi suodatettiin varmuuden vuoksi myös kloroformia, jotta mahdollinen tuote varmasti saatiin suodokseen. Liuotin evaporoitiin pois ja jäännös liuotettiin dikoorimetaaniin. Orgaaninen kerros pestiin kerran laimealla HCl-liuoksella ja kerran kylläisellä natriumkloridiliuoksella, minkä jälkeen se kuivattiin magnesiumsulfaatilla. Liuotin evaporoitiin pois ja jäännös puhdistettiin Flash-kromatografilla käyttäen kolonnina neutraalia aluminaa ja eluenttina 8:2 heksaani-etyyliasetatti seosta. ¹H NMR-spektristä havaittiin, ettei synteesi onnistunut.

Menetelmä B⁸¹

Synteesi suoritettiin typpi-ilmakehässä ja kuivissa olosuhteissa. 2-Bromi-6-pyridyylikarbinolin **122** (0,04 g, 0,23 mmol), kaliumkarbonaatin (0,06 g, 0,41 mmol) ja

DB-18-C6:n (0,02, 0,05 mmol) seosta asetonitriilissä (15 ml) refluksottiin 45 minuuttia, jonka jälkeen yhdiste **126** (0,07 g, 0,05 mmol) lisättiin asetonitriilissä (15 ml) tipoitain seokseen. Reaktioseosta refluksottiin 23 tuntia. Huoneenlämpöinen seos suodatettiin Hyflo Superin® läpi. Hyflo Super® -tyyny huuhdeltiin kloroformilla, joka suodatettiin sintterin läpi suodokseen, jotta mahdollinen tuote saatiin varmasti talteen. Liuotin evaporoitiin pois ja jäännös liuotettiin dikloorimetaaniin. Orgaaninen kerros pestiin kerran kylläisellä natriumkloridiliuoksella, jonka jälkeen orgaaninen kerros kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja liuotin evaporoitiin pois. ¹H NMR-spektristä havaittiin, ettei synteesi onnistunut.

12 YHTEENVETO

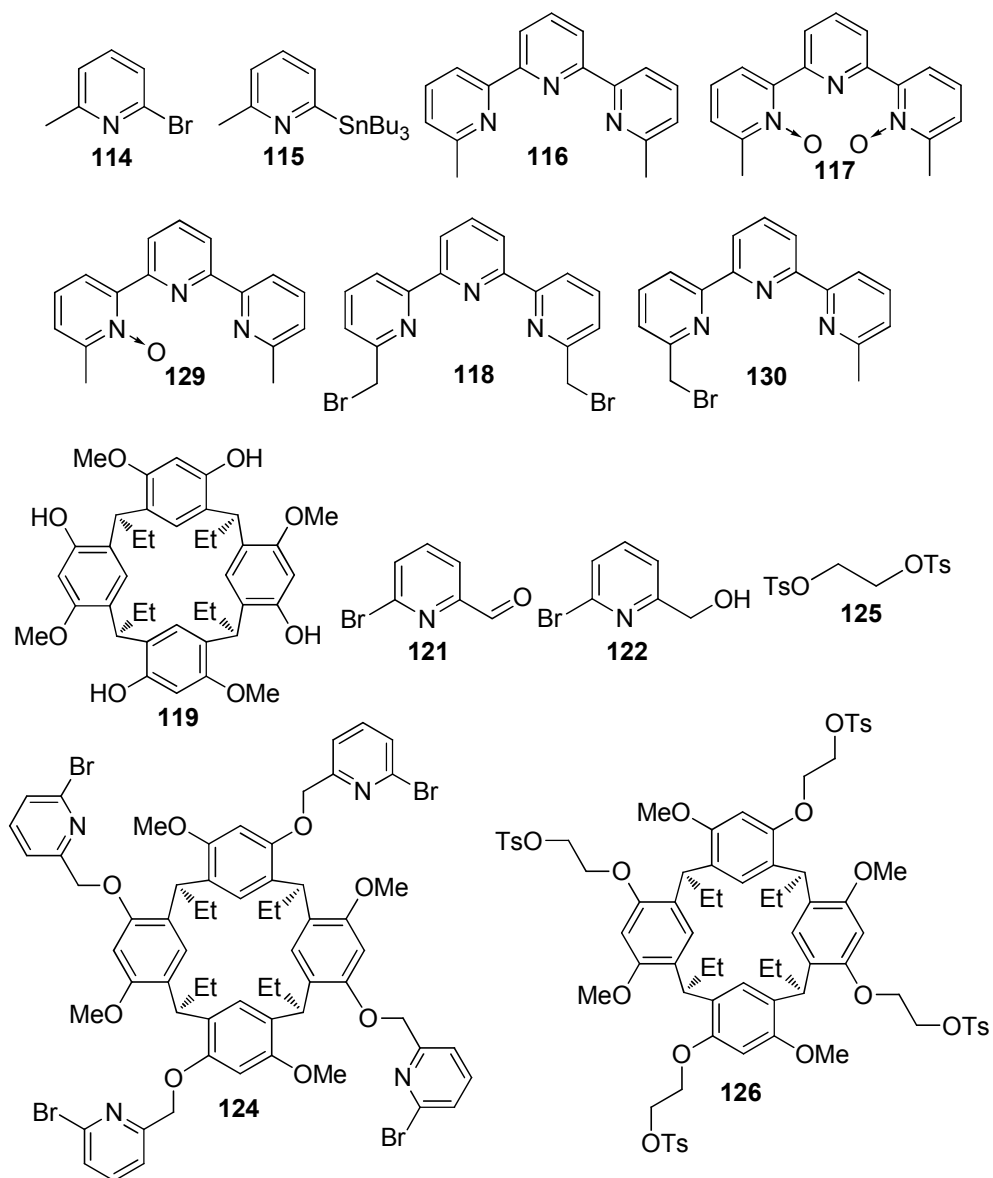
Työn tavoitteena oli valmistaa terpyridiinisilloitettua tetrametoksiresorsinareenia, joka voi koordinoida useita eri metalleja. Terpyridiinisilloitetun tetrametoksiresorsinareenin valmistamiseen tarvittavan bromatun terpyridiinisillan **118** synteesi onnistui kohtalaisilla saannoilla reittiä **I** pitkin (Kuva 76). Synteesi olisi mahdollisesti onnistunut myös reittiä **II** pitkin, jos liuottimena olisi voitu käyttää synteesille paremmin soveltuvia tetrakloorimetaania tai bentseeniä, jonka käyttö on kiellettyä EU-maissa. Bromatun terpyridiinisillan **118** liittäminen tetrametoksiresorsinareeniin ei kuitenkaan onnistunut ja myöhemmin Spartan-mallinnuksella havaittiin, että tetrametoksiresorsinareenin metoksiyhmä on liian lähellä terpyridiinisiltaa, eikä sinkki- tai kuparikloridi mahdu koordinoitumaan terpyridiiniin. Yritettäessä valmistaa dibromattua terpyridiinisiltaa **118** saatiin aikaiseksi myös monobromattua terpyridiinisiltaa **130**, koska heikentynyt *m*CPBA hapetti ainoastaan toisen yhdisteen **116** typpiatomeista muodostaen yhdisteen **129**. Yhdistettä **130** ei ollut riittävästi, jotta sen liittämistä tetrametoksiresorsinareeniin olisi voitu yrittää. Optimoimalla yhdisteen **129** synteesiä monobromattua terpyridiinisiltaa **130** saataisiin syntetisoitua enemmän ja sen liittämistä resorsinareeniin voisi yrittää.

Silloitusreaktiota yritettiin myös vaihtoehtoista reaktioreittiä pitkin (Kuva 78), jossa resorsinareeniin liitetään ensin neljä pyridiinihengasta, joista yhdistetään 2,6-dibromipyridiinillä kaksi terpyridiinisiltaa. Välituotteen **124** synteesi onnistui kohtalaisella saannolla. Tuotetta oli kuitenkin liian vähän, jotta reitin seuraavaa vaihetta olisi voitu yrittää. Tässäkään tapauksessa templaatilla ei olisi riittävästi tilaa, joten hyvin

todennäköisesti siltarakennetta ei pystytä tätä kautta syntetisoimaan. Yhdiste **124** on kuitenkin mielenkiintoinen ja sillä voisi tehdä kompleksoitumiskokeita metallien kanssa. Lisäksi yhdisteen **124** (6-bromi-2-pyridinyyli)metyylikäsivarsiin voisi liittää yhden tai useamman pyridiinirenkaan, jolloin saataisiin erilaisia sitoutumisominaisuuksia.

Kun tetrametoksiresorsinareenin vapaisiin hydroksyyliiryhmiin liitetään tosyloidut etyleeniglykolit ennen siltakappaletta, templaatille saadaan mahdollisesti tarpeeksi tilaa koordinoitumista varten. Silloitusreaktiota lähdettiin kokeilemaan podandivälituotteen kautta (Kuva 79). Yhdisteen **126** synteesi ei onnistunut, jos tosyloitua etyleeniglykolia **125** ei ollut uudelleenkiteytetty. Kiteyttämättömän tosyloidun etyleeniglykolin ^1H NMR-spektri näytti puhtaalta, mutta epäpuhtaudet, jotka eivät näkyneet spektrissä, vaikuttivat yhdisteen **126** synteesin epäonnistumiseen. 2-Bromi-6-pyridyylikarbinoli **122** yritettiin liittää tetrametoksiresorsinareenipodandiin **126** tuloksetta, sillä Synteesin oikeita olosuhteita ei vielä kahdella kokeilulla löydetty. Cesiumkarbonaatti saattaisi toimia emäksenä paremmin. Myös yhdisteen **126** tosyyliryhmien poisto ennen resorsinareeniin liittämistä mesyloituun 2-bromi-6-pyridyylikarbinoliin **123** voisi edesauttaa synteesin onnistumista. Tällöin nukleofiili olisi resorsinareenissa eikä pyridiiniyhdisteessä, ja liittämistä voisi kokeilla samalla tavalla kuin yhdiste **124** syntetisoitiin. Valitettavasti tälle kokeilulle ei jäänyt aikaa.

13 VALMISTETUT YHDISTEET



14 KIRJALLISUUSLUETTELO

1. P. Timmerman, W. Verboom ja D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron*. **1996**, *52*, 2663-2704.
2. J. W. Steed ja J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, 2. painos, Wiley, Chichester, 2009. a) s. 197-200, b) s. 311-312, c) s. 107-109, d) s. 18, e) s. 160
3. O. D. Fox, N. K. Dalley ja R. G. Harrison, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 620-622.
4. D. J. Cram, M. E. Tanner ja Robert Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 1024-1027.
5. J. Kang ja J. Rebek Jr, *Nature (London)*. **1996**, *382*, 239-241.
6. E. Menozzi, R. Pinalli, E. A. Speets, B. J. Ravoo, E. Dalcanale ja D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2199-2206.
7. B.-Q. Ma ja P. Coppens, *Chem. Commun.* **2002**, 424-425.
8. D. J. Eisler ja R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4666-4678.
9. D. J. Eisler ja R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1423-1427.
10. D. J. Eisler ja R. J. Puddephatt, *Dalton Trans.* **2003**, 3567-3573.
11. D. J. Eisler ja R. J. Puddephatt, *Inorg Chem.* **2003**, *42*, 6352-6365.
12. J. R. Moran, S. Karbach ja D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826-5828.
13. D. J. Cram, *Science*. **1983**, *219*, 1177-1183.
14. N. N. Greenwood ja A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. **1984**, 1542. kpl 19
15. L. Fabbrizzi ja A. Poggi, *Transition metals in supramolecular chemistry*, Kluwer Academic Publishers, cop, Dordrecht, 1994. s. 55-79
16. H. F. Holtzclaw, W. R. Robinson ja J. D. Odom, *General chemistry*, 9. painos, Heath, cop, Lexington (Ma), 1991. kpl 26
17. M. Munakata, L. Ping Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Yusaku Suenaga, K. Sugimoto ja I. Ino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 373-378.
18. H.-B. Yi, H. M. Lee ja K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1709-1717.
19. C. E. Housecroft and E. C. Constable, *Chemistry: an introduction to organic, inorganic, and physical chemistry*, 3. painos, Pearson Prentice Hall, Harlow, England, 2006. s. 25
20. D. J. Kleinhans ja G. E. Arnott, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5780-5782.
21. J. R. Fransen ja P. J. Dutton, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2217-2223
22. I. Dumazet ja P. D. Beer, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 785-788.

23. D. J. Eisler ja R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7295-7305.
24. C.-M. Che, M.-C. Tse, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips ja K.-H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2464-2468.
25. D. J. Eisler, C. W. Kirby ja R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7626-7634
26. C. Dieleman, S. Steyer, C. Jeunesse ja D. Matt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2508-2517.
27. F. J. Parlevliet, C. Kiener, J. Fraanje, K. Goubitz, M. Lutz, A. L. Spek, P. C. J. Kamer ja P. W. N. M. van Leeuwen, *Dalton*. **2000**, 1113-1122.
28. C. Wieser, C. B. Dieleman ja D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 93-161.
29. M. Stolmar, C. Floriani, A. Chiesi-Villa ja C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1694-1701.
30. N. A. Bell, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. A. Malik ja R. Mansor, *Polyhedron*. **2000**, *19*, 1719-1726.

31. N. A. Bell, L. A. March ja I. W. Nowell, *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, *179*, 73-76.

32. N. A. Bell, T. D. Dee, M. Goldstein ja I. W. Nowell, *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, *70*, 215-223.
33. K. Aurivillius ja L. Falth, *Chem. Scr.* **1973**, *4*, 215-218.
34. D. V. Toronto, B. Weissbart, D. S. Tinti ja A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2484-2489.
35. P. M. Van Calcar, M. M. Olmstead ja A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5231-5238.
36. Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, B. Assmann, K. Angermaier ja H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 75-83.
37. H. El Moll, D. Semeril, D. Matt, M.-T. Youinou ja L. Toupet, *Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 495-501.
38. H. El Moll, D. Semeril, D. Matt ja L. Toupet, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1158-1168.
39. D. Eisler, W. Hong, M. C. Jennings ja R. J. Puddephatt, *Organometallics*. **2002**, *21*, 3955-3960.
40. L. Pirondini, D. Bonifazi, E. Menozzi, E. Wegelius, K. Rissanen, C. Massera ja E. Dalcanale, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2311-2320.
41. P. Jacopozzi ja E. Dalcanale, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 613-615.
42. B. Botta, M. G. Delle, G. Zappia, D. Misiti, M. C. Baratto, R. Pogni, E. Gacs-Baitz, M. Botta, F. Corelli, F. Manetti ja A. Tafi, *J Org Chem.* **2002**, *67*, 1178-1183.

43. B. P. Hay, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 177-236.
44. V. Lamare, J.-F. Dozol, F. Ugozzoli, A. Casnati ja R. Ungaro, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1559-1568.
45. V. Lamare, J.-F. Dozol, S. Fuangswasdi, F. Arnaud-Neu, P. Thuery, M. Nierlich, Z. Asfari ja J. Vicens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1999**, 271-284.
46. H. Yokoi ja A. W. Addison, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1341-1349.
47. D. J. Cram, *Nature.* **1992**, *356*, 29-36.
48. F. Gruppi, F. Boccini, L. Elviri ja E. Dalcanale, *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 7289-7295.
49. O. D. Fox, N. K. Dalley ja R. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7111-7112.
50. O. D. Fox, N. K. Dalley ja R. G. Harrison, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5860-5863.
51. N. Koine, T. Tanigaki, J. Hidaka ja Y. Shimura, *Chem. Lett.* **1980**, 871-874.
52. N. J. Mammano, D. H. Templeton ja A. Zalkin, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **1977**, *B33*, 1251-1254.
53. M. Mori, M. Sibata, E. Kyuno ja F. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 75-77.
54. D. Mootz ja H. Wunderlich, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **1980**, *B36*, 445-447.
55. L. Pirondini, D. Bonifazi, B. Cantadori, P. Braiuca, M. Campagnolo, R. De Zorzi, S. Geremia, F. Diederich ja E. Dalcanale, *Tetrahedron.* **2006**, *62*, 2008-2015.
56. E. Menozzi, M. Busi, R. Ramingo, M. Campagnolo, S. Geremia ja E. Dalcanale, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3136-3148.
57. M. T. Rodgers ja P. B. Armentrout, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 989-998.
58. E. A. Meyer, R. K. Castellano ja F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210-1250.
59. J. C. Ma ja D. A. Dougherty, *Chem. Rev. (Washington, D. C.).* **1997**, *97*, 1303-1324.
60. K. Salorinne ja M. Nissinen, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2008**, *61*, 11-27.
61. A. Ohman ja M. Nissinen, *Chem. Commun.* **2006**, 1209-1211.
62. S. J. Dalgarno, N. P. Power ja J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2007**, 3447-3449.
63. K. Helttunen, E. Nauha, A. Kurronen, P. Shahgaldian ja M. Nissinen, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 906-914.
64. K. Salorinne ja M. Nissinen, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5473-5476.
65. V. Balzani, M. Gomez-Lopez ja J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405-414.
66. F. M. Raymo ja J. F. Stoddart, *Chem. Rev. (Washington, D. C.).* **1999**, *99*, 1643-1663.
67. K. R. Sharma ja Y. K. Agrawal, *Rev. Anal. Chem.* **2004**, *23*, 133-158.

68. C. Alfieri, E. Dradi, A. Pochini, R. Ungaro ja G. Dario Andreetti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1075-1077.
69. K. Salorinne ja M. Nissinen, *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 1798-1807.
70. J. W. Steed ja J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Wiley, Chichester, 2000. s. 141-146
71. F. Pezet, I. Sasaki, J-C Daran, J. Hydrio, H. Ait-Haddou ja G. Balavoine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2669-2674.
72. J. P. Ruparelia, A. K. Chatterjee, S. P. Duttagupta ja S. Mukherji, *Acta Biomater.* **2008**, *4*, 707-716.
73. U. S. Schubert, C. Eschbaumer ja M. Heller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3373-3376.
74. C. Galaup, J-M Couchet, S. Bedel, P. Tisnes ja C. Picard, *J Org Chem.* **2005**, *70*, 2274-2284.
75. B. Alpha, E. Anklam, R. Deschenaux, J-M Lehn ja M. Pietraskiewicz, *Helv. Chim. Acta.* **1988**, *71*, 1042-1052.
76. M. J. McIldowie, M. Mocerino, B. W. Skelton ja A. H. White, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3869-3871.
77. J. P. W. Eggert, Jack Harrowfield, U. Luening, B. W. Skelton, A. H. White, F. Loeffler ja S. Konrad, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1348-1353.
78. R. G. Hicks, B. D. Koivisto ja M. T. Lemaire, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1887-1890.
79. X. Li, C. L. D. Gibb, M. E. Kuebel ja B. C. Gibb, *Tetrahedron.* **2001**, *57*, 1175-1182.
80. A. Puglisi, M. Benaglia ja G. Roncan, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1552-1558.
81. K. Salorinne, D. P. Weimann, C. A. Schalley ja M. Nissinen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6151-6159.
82. J. Kang ja J. Hye Jo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 1403-1406.
83. K. Salorinne, E. Nauha, O. Lopez-Acevedo, Hannu Häkkinen ja Maija Nissinen, Käsikirjoitus tekeillä.
84. W. Sim, J. Y. Lee, J. Kwon, M. J. Kim ja J. S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 879-883.
85. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren ja P. Wothers, *Organic chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001. a) s. 572, 597-598, b) s. 1035, c) s. 217, d) s. 300, e) s. 140-141, f) s. 422, 485, g) s. 420
86. R. Bruckner, *Advanced organic chemistry: reaction mechanism*, Academic Press, San Diego (CA), 2002. a) s. 207-211, b) s. 28-31, c) s. 203-205, d) s. 414-417
87. V. Boekelheide ja W. J. Linn, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1286-1291.

88. J. Pachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3026-3027.
89. L. S. Santos, G. B. Rosso, R. A. Pilli ja M. N. Eberlin, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5809-5812.
90. J. G. Smith, *Organic chemistry*, 2. painos, McGraw-Hill, Boston, 2007. s. 324-325