

REDOX-AKTIIVISET SILTAAVAT LIGANDIT

LANTANOIDIKOMPLEKSEISSA

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen kemian osasto

19.6.2017

Emilia Uurasjärvi

Tiivistelmä

Redox-aktiiviset siltaavat ligandit on mahdollista hapettaa tai pelkistää suhteellisen pysyviksi radikaaleiksi inertissä atmosfäärissä. Siltaavina ligandeina ne voivat koordinoitua kahden tai useamman metalli-ionin välille. Paramagneettiset siltaavat radikaaliligandit ja lantanoidit ovat lupaavia rakenneosia yksittäismolekyylimagneettien valmistuksessa, sillä radikaalien diffuusit spinorbitaalit voivat peittää lantanoidien 4f-orbitaaleja, jolloin muodostuu voimakas vaihtokytkeä lantanoidin ja radikaalin välille. Lantanoidikompleksien magneettisuus syntyy lantanoidi-ionin elektronien, spin-ratakytkennän ja kidekenttäympäristön vuorovaikutuksista ja siihen vaikuttaa ligandien ja metallin välisen kytkennän lisäksi myös kompleksin symmetria. Yksittäismolekyylimagneetit ovat yhdisteitä, jotka toimivat erittäin matalissa lämpötiloissa kuten tavalliset magneetit, eli ne voidaan magnetisoida magneettikentässä ja ne säilyttävät magneettisuutensa, kun ulkoinen magneettikenttä poistetaan.

Tässä tutkielmassa tarkastellaan redox-aktiivisten siltaavien ligandien käyttöä lantanoidikompleksien syntetisoinnissa. Kirjallisuusosassa luodaan ensin lyhyt katsaus molekyylien magneettisuuden teoriaan sekä peruskäsitteisiin ja sen jälkeen keskitytään redox-aktiivisiin siltaaviin ligandeihin lantanoidikomplekseissa. Niihin liittyen käydään läpi radikaalisilloitetujen kompleksien synteetit ja tarkastellaan kompleksien magneettisia ominaisuuksia sekä niihin vaikuttavia tekijöitä.

Kokeellisessa osuudessa valmistettiin neljä siltaavaa redox-aktiivista hapen tai typen ja rikin kautta sitoutuvaa hydroksi- tai tiobentseenipohjaista ligandia ja tutkittiin, muodostavatko ne dinukleaarisia komplekseja yttriumin kanssa. Tavoitteena oli kartoittaa, olisiko mahdollista valmistaa rikkiatomien kautta lantanoideihin koordinoituvia radikaaliligandeja. Dinukleaaristen tuotteiden sijaan osa syntetisoiduista yhdisteistä oli polymeerisiä ja osassa reaktioista tuli sivutuotteena Y(III)-suoloja. Lisäksi tuotteiden niukkaliukoisuus aiheutti haasteita niiden karakterisoinnissa.

Esipuhe

Pro gradu -työn kokeellinen osuus suoritettiin touko- ja lokakuun välisenä aikana 2016 Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella Pääryhmien kemian (Main Group Chemistry) tutkimusryhmässä. Kirjallisuuskatsaus kirjoitettiin kevätlukukaudella 2017. Tiedonhakuun käytettiin SciFinder- ja Google Scholar -hakukoneita sekä Jyväskylän yliopiston kirjaston aineistohakua.

Kiitän työn ohjaajaa FT Jani Moilasta, työn toista tarkistajaa FT Mikko Hännistä sekä professori Heikki Tuonosta ja koko tutkimusryhmää avusta ja neuvoista, joita sain gradua tehdessäni. Lisäksi osoitan kiitokset FT Elina Kaleniukselle, joka mittasi massaspektrit ja Elina Hautakankaalle, joka mittasi alkuaineanalyysit. Kiitän Jani Moilasta ohjauksen lisäksi yksikideröntgenkristallografisten mittausten suorittamisesta ja kiderakenteiden ratkaisemisesta sekä kiderakennekuvien piirtämisestä. Kiitän Suomen Akatemiaa tutkimuksen rahoittamisesta.

Jyväskylässä 19.6.2017

Emilia Uurasjärvi

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Lyhenteet	vii
I Kirjallisuusosa	1
1 Johdanto	1
2 Yksittäismolekyylimagneetit	3
2.1 Molekyyliden magneettisuuden teoriaa	3
2.2 Molekyyliden magneettisuuden mittaaminen	7
2.3 Lantanoidien merkitys kompleksien magneettisuudelle	9
2.4 Redox-aktiiviset siltaavat ligandit magneettisissa lantanoidikomplekseissa	11
3 Redox-aktiiviset siltaavat ligandit	12
3.1 Nitronyyli-nitroksidiradikaalit	12
3.1.1 β -diketonaattiligandin ja molekyyliden välisten vuorovaikutusten vaikutukset NITR-kompleksien magneettisuuteen	17
3.2 N_2^{3-} -radikaali	19
3.3 Semikinonaatti	23
3.4 Indigo	24
3.5 Tetratiafulvaleeni	26
3.6 Tiatsyyli	30
3.7 Bipyrimidiini	32
3.8 Tetra-2-pyridyylipyratsiini	34
3.9 2-Pyridyylitetratsiini	36
3.10 Heksa-atsatrinaftyleeni	38
4 Yhteenveto	40

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo	iii
Lyhenteet.....	vii
I Kirjallisuusosa	1
1 Johdanto	1
2 Yksittäismolekyylimagneetit	3
2.1 Molekyyliden magneettisuuden teoriaa	3
2.2 Molekyyliden magneettisuuden mittaaminen	7
2.3 Lantanoidien merkitys kompleksien magneettisuudelle	9
2.4 Redox-aktiiviset siltaavat ligandit magneettisissa lantanoidikomplekseissa	11
3 Redox-aktiiviset siltaavat ligandit.....	12
3.1 Nitronyyli-nitroksidiradikaalit	12
3.1.1 β -diketonaattiligandin ja molekyylien välisten vuorovaikutusten vaikutukset NITR-kompleksien magneettisuuteen	17
3.2 N_2^{3-} -radikaali.....	19
3.3 Semikinonaatti	23
3.4 Indigo	24
3.5 Tetratiafulvaleeni	26
3.6 Tiatsyyli	30
3.7 Bipyrimidiini.....	32
3.8 Tetra-2-pyridyylipyratsiini.....	34
3.9 2-Pyridyylitetratsiini	36
3.10 Heksa-atsatrinaftyleeni	38
4 Yhteenveto	40

II Kokeellinen osa	41
5 Työn tarkoitus	41
6 Syntetisoidut yhdisteet ja tulosten tarkastelu	43
6.1 1,2,4,5-Tetrahydroksibentseeni (59)	43
6.2 [1,2,4,5-Fenyleenitettrakis(oksi)]tetrakis(trimetyylisilyyli) (60)	43
6.3 N,N'-Bis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (61) ja N,N,N',N'-Tetrakis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4- bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (62)	44
6.3.1 1,4-Fenyleeni-bis(tiourea) (65)	45
6.3.2 Bentso[1,2- <i>d</i> :4,5- <i>d'</i>]bistiatsoli-2,6-diamiini (66)	45
6.3.3 2,5-Diamino-1,4-bentseeniditiolin kaliumsuola (67)	46
6.3.4 2,5-Diamino-1,4-bentseeniditiolidihydrokloridi (68)	46
6.3.5 2,5-Diamino-1,4-bentseeniditioli (69)	47
6.3.6 N,N'-Bis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (61)	47
6.3.7 N,N,N',N'-Tetrakis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4- bis[(trimetyylisilyyli)tio]-bentseeni (62)	48
6.4 Metallikompleksit	48
6.4.1 Tris(metyylisyklopentadienyli)yttrium(III) (70)	49
6.4.2 $L_{59}[YCl(THF)_n]_2$ (71)	50
6.4.3 $L_{59}[YCpMe]_2$ (72)	52
6.4.4 $L_{59}[YCpMe(THF)_n]_2$ (73)	55
6.4.5 $L_{60}(TMS)_2[YCl_2(THF)_n]_2$ (74)	60
6.4.6 $L_{60}[YCl_2(THF)_n]$ (75)	61
6.4.7 $L_{61}(TMS)_4[YCl_2(THF)_n]_2$ (76)	63
6.4.8 $L_{62}(TMS)_4[YCl_2(THF)_n]_2$ (77)	64
6.4.9 $[YCl_2(THF)_5][YCl_4(THF)_2]$ (78)	65
6.4.10 $[L_{62}(TMS)_4][K(18\text{-kruunu-6})]_2$ (79)	66

6.5 Tulosten yhteenveto	70
7 Materiaalit ja mittalaitteet	71
7.1 Käytetyt reagenssit ja liuottimet	71
7.2 Mittalaitteet	73
8 Synteesit	74
8.1 Ligandit	74
8.1.1 1,2,4,5-tetrahydroksibentseeni (59)	74
8.1.2 [1,2,4,5-Fenyleenitetrakis(oksi)]tetrakis(trimetyylisilyyli) (60).....	74
8.1.3 1,4-fenyleeni-bis(tiourea) (65).....	75
8.1.4 Bentso[1,2- <i>d</i> :4,5- <i>d'</i>]bistiatsoli-2,6-diamiini (66).....	75
8.1.5 2,5-diamino-1,4-bentseeniditiolin kaliumsuola (67).....	76
8.1.6 2,5-diamino-1,4-bentseeniditiolidihydrokloridi (68).....	76
8.1.7 2,5-diamino-1,4-bentseeniditioli (69).....	76
8.1.8 N,N'-Bis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (61).....	77
8.1.9 N,N,N',N'-Tetrakis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]-bentseeni (62)	77
8.2 Metallikompleksit	78
8.2.1 Tris(metyylisyklopentadienyli)yttrium(III) (70).....	78
8.2.2 L ₅₉ [YCl(THF) _n] ₂ (71).....	78
8.2.3 L ₅₉ [YCpMe] ₂ (72).....	79
8.2.4 L ₅₉ [YCpMe(THF) _n] ₂ (73)	80
8.2.5 L ₆₀ (TMS) ₂ [YCl ₂ (THF) _n] ₂ (74)	80
8.2.6 L ₆₀ [YCl ₂ (THF) _n] (74).....	81
8.2.7 L ₆₁ (TMS) ₄ [YCl ₂ (THF) _n] ₂ (76)	81
8.2.8 L ₆₂ (TMS) ₄ [YCl ₂ (THF) _n] ₂ (77)	82
8.2.9 [YCl ₂ (THF) ₅][YCl ₄ (THF) ₂] (78)	82
8.2.10 [L ₆₂ (TMS) ₄][K(18-kruunu-6)] ₂ (79)	83

9	Viitteet.....	84
	Liitteet.....	92

Lyhenteet

AC	Vaihtovirta
ArO	OC ₆ H ₃ (CMe ₃) ₂ -2,6
boaDTDA	4-(Bentsoksatsol-2'-yyli)-1,2,3,5-ditiadiatsolyyli
bptz	3,6-bis(2-pyridyyli)-1,2,4,5-tetratsiini
bpym	Bipyrimidiini
n-BuLi	<i>n</i> -Butyyllitium
Cp	Syklopentadieeni
Cp*	Pentametyylisyklopentadieeni
crypt-222	2.2.2-Kryptandi
DC	Tasavirta
DFT	Tiheysfunktionaaliteoria (<i>Density functional theory</i>)
DME	1,2-Dimetoksietaani
DMSO	Dimetyylisulfoksidi
dtbsq	3,5-Di- <i>tert</i> -butyyli- <i>o</i> -semikinoni
DTDA	1,2,3,5-Ditiadiatsolyyli
ESI-TOF	Sähkösumutus-ionisaatio-lentoaika (<i>Electrospray ionization – time of flight</i>)
HAN	Heksa-atsatrinaftyleeni
HBPz ₃	Hydrotris(pyratsolyyli)boraatti
hfac	Heksafluoriasetyyliasetonaatti
HMDS	Heksametyylidisilatsaani
ind	Indigo
IR	Infrapuna
Ln	Lantanoidi
MO	Molekyyliorbitaali (<i>Molecule orbital</i>)
NBO	Luonnollinen sidosorbitaali (<i>Natural bond orbital</i>)
NIT-3py	(2-(3-Pyridyyli)-4,4,5,5-tetrametyyli-4,5-dihydro-1H-imidatsolyyli-3-oksidi)
NIT-4py	(2-(4-Pyridyyli)-4,4,5,5-tetrametyyli-4,5-dihydro-1H-imidatsolyyli-3-oksidi)
NIT-5-Br-3py	2-(4,4,5,5-Tetrametyyli-3-oksyyli-imidatsoliini-1-oksidi)-5-bromi-3-pyridiini

NIT-5BrPhOH	2-(5-Bromi-2-hydroksi-fenyyli)-4,4,5,5-tetrametyyli-3-oksyliimidatsoliini-1-oksidi
NIT-PhOH	2-(2-Hydroksifenyyli)-4,4,5,5-tetrametyyli-3-oksyliimidatsoliini-1-oksidi
NITPhO(OEt) ₂	4'-[2-(1-Oksyyli-3-4,4,5,5-tetrametyyliimidatsoliini)fenyyli]dietoksyylifosfiinioksidi
NITR	Nitronyyli-nitroksidiradikaali
NMR	Ydinmagneettinen resonanssi (<i>Nuclear magnetic resonance</i>)
Phtfac	4,4,4-Trifluori-1-fenyylibutaani-1,3-dioni
SMM	Yksittäismolekyylimagneetti (<i>Single-molecule magnet</i>)
T_b	Estolämpötila (<i>Blocking temperature</i>)
TBAF	Tetrabutyyliammoniumfluoridi
THF	Tetrahydrofuraani
tmhd	2,2,6,6-Tetrametyyli-3,5-heptaanidionaatti
TMS	Trimetyylisilyyli
Tol	Tolueeni
tppz	2,3,5,6-Tetra(2-pyridinyli)pyratsiini
tta	2-Tenoyylitrifluoriasetonaatti
TTF	Tetratiafulvaleeni
U_{eff}	Spinrelaksaatiovalli (<i>Spin relaxation barrier/anisotropy barrier</i>)
ZFC	Nollakentässä viilennetty (<i>Zero-field cooled</i>)

I Kirjallisuusosa

1 Johdanto

Radikaalisilloitetuilla lantanoidikomplekseilla on tyypillisesti mielenkiintoisia magneettisia ominaisuuksia, ja osa niistä on yksittäismolekyylimagneetteja. Yksittäismolekyylimagneettien magneettisuus johtuu molekyylien sisäisistä kvanttimekaanisista vuorovaikutuksista ja ne toimivat erittäin matalissa lämpötiloissa kuten tavalliset magneetit. Se tarkoittaa sitä, että ne voidaan magnetisoida magneettikentässä ja ne säilyttävät magneettisuutensa, kun ulkoinen magneettikenttä poistetaan.^{1,2} Yksittäismolekyylimagneetit ovat jo pitkään olleet kasvavan kiinnostuksen kohteena, sillä niille on kehitteillä sovelluksia materiaaleina molekulaarisessa spintroniikassa ja kvanttietokoneissa. Spintroniikka tarkoittaa spinin käsittelyyn perustuvaa teknologiaa. Yksittäismolekyylimagneetteihin perustuvaa spintroniikkalaitetta voidaan käyttää informaation säilyttämiseen ja käsittelyyn samalla tapaa kuin perinteistä kiintolevyä, joka toimii tavallisten magneettien avulla. Spintroniikka kuitenkin mahdollistaa perinteisiin laitteisiin verrattuna huomattavasti nopeamman tiedonkäsittelyn. Niinpä yksittäismolekyylimagneetteja voitaisiin käyttää kvanttietokoneessa.³

Redox-aktiiviset siltaavat ligandit on mahdollista hapettaa tai pelkistää suhteellisen pysyviksi radikaaleiksi. Siltaavina ne voivat koordinoitua kahden tai useamman metalli-ionin välille. Suurin osa näistä ligandeista on erilaisia aromaattisia orgaanisia, yleensä happea, tyyppiä tai rikkiä sisältäviä yhdisteitä, mutta lisäksi esimerkiksi N_2^{3-} -tyypiradikaalia voidaan käyttää siltaavana ligandina.² Paramagneettiset siltaavat radikaaliligandit ovat lupaavia yksittäismolekyylimagneettien valmistuksessa, sillä niiden diffuusit spinorbitaalit voivat peittää 4f-orbitaaleja, jolloin muodostuu voimakas vaihtokytkenä lantanoidin ja radikaalin välille. Tämä vahvistaa kompleksin magneettisuutta.⁴ Lantanoidikompleksien magneettisuus syntyy lantanoidi-ionin elektronien, spin-ratakytkennän ja kidekenttäympäristön vuorovaikutuksista ja siihen vaikuttaa ligandien ja metallin välisen kytkennän lisäksi myös kompleksin symmetria.⁵

Molekyylien magneettisuutta tutkitaan monitieteisesti sekä fysiikan että kemian alojen parissa. Tässä tutkielmassa lähestytään yksittäismolekyylimagneettien kiehtovaa maailmaa organometalli- ja koordinaatiokemian näkökulmasta. Tutkielman painopiste on redox-

aktiivisten siltaavien ligandien käyttö magneettisia ominaisuuksia omaavien lantanoidi-kompleksien valmistuksessa. Ensin luodaan lyhyt katsaus molekyylien magneettisuuden teoriaan sekä peruskäsitteisiin ja sen jälkeen keskitytään redox-aktiivisiin siltaaviin ligandeihin lantanoidikomplekseissa.

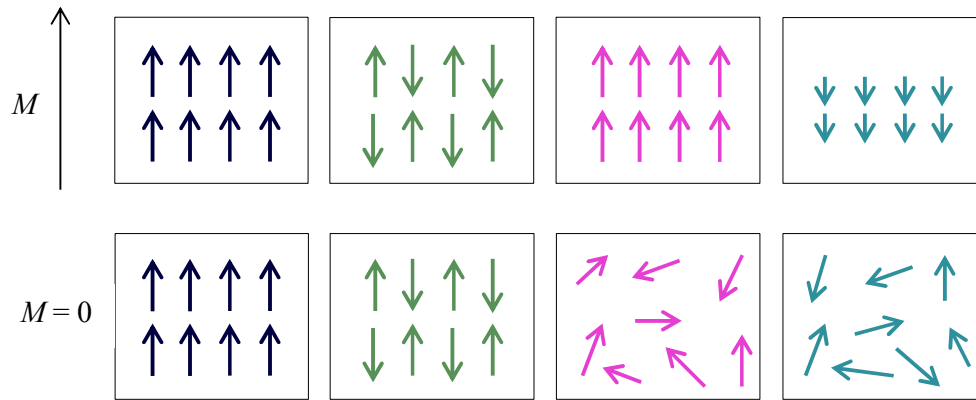
Kokeellisessa osuudessa valmistettiin neljä siltaavaa redox-aktiivista hapen tai typen ja rikin kautta sitoutuvaa hydroksi- tai tiobentseenipohjaista ligandia ja tutkittiin, muodostavatko ne dinukleaarisia komplekseja yttriumin yhdisteiden kanssa. Tavoitteena oli kartoittaa, olisiko mahdollista valmistaa rikkiatomien kautta lantanoideihin koordinoituvia radiikaaliligandeja.

2 Yksittäismolekyylimagneetit

Yksittäismolekyylimagneetit (*Single-molecule magnet*, SMM) ovat molekyyliä, jotka toimivat magneetteina alhaisissa lämpötiloissa. Tavallisten magneettien magneettisuus on materiaalin osasten välisistä vuorovaikutuksista johtuva ominaisuus, mutta yksittäismolekyylimagneettien magneettisuus johtuu vain ja ainoastaan molekyylin sisäisistä vuorovaikutuksista. Nämä vuorovaikutukset ja siten molekyylien magneettisuus ovat kvanttimekaanisia ilmiöitä.¹ Tässä tutkielmassa ei perehdytä näihin kvanttimekaanisiin perusteisiin yksityiskohtaisesti. Sen sijaan seuraavassa luvussa käydään lyhyesti läpi muutamia molekyylin magneettisuutta kuvaavia suureita, joiden ymmärtäminen on tärkeää myös yksittäismolekyylimagneeteista organometalli- ja koordinaatiokemian näkökulmasta kiinnostuneelle.

2.1 Molekyylien magneettisuuden teoriaa

Magneettisuus on ilmiö, joka johtuu aineen magneettisten momenttien järjestäytymisestä ulkoisessa magneettikentässä. Magneettinen momentti on ominaisuus, joka riippuu elektronin spinistä ja elektronien liikkeestä ytimen ympärillä. Ferromagneettisten aineiden magneettiset momentit järjestäytyvät ulkoisen magneettikentän suuntaisesti ja järjestys säilyy, kun ulkoinen magneettikenttä poistetaan (Kuva 1). Antiferromagneettiset aineet ovat muuten samanlaisia kuin ferromagneettiset, mutta niillä joka toinen momentti järjestäytyy ulkoisen magneettikentän suuntaisesti ja joka toinen vastakkaiseen suuntaan. Paramagneettisilla aineilla magneettiset momentit järjestäytyvät ulkoisen kentän suuntaisesti, mutta järjestys ei säily, kun kenttä poistetaan. Diamagnetismi on paljon edellisiä heikompi ilmiö. Diamagneettisilla materiaaleilla ei ole pysyviä magneettisia momentteja, mutta ulkoisessa magneettikentässä niille indusoituu kenttään nähden vastakkaisuuntaiset momentit. Kaikki materiaalit ovat diamagneettisia, mutta muullakin tapaa magneettisten materiaalien voimakkaampi magneettisuus tekee niiden diamagneettisuudesta käytännössä merkityksetöntä. Jotta aine olisi para- tai ferromagneettinen, sillä täytyy olla parittomia elektroneja.⁶ Yksittäismolekyylimagneetit käyttäytyvät hyvin matalissa lämpötiloissa periaatteessa samalla tapaa kuin ferromagneettiset aineet, mutta nanomittakaavan vuoksi niiden monet ominaisuudet johtuvat kvanttimekaanisista ilmiöistä.

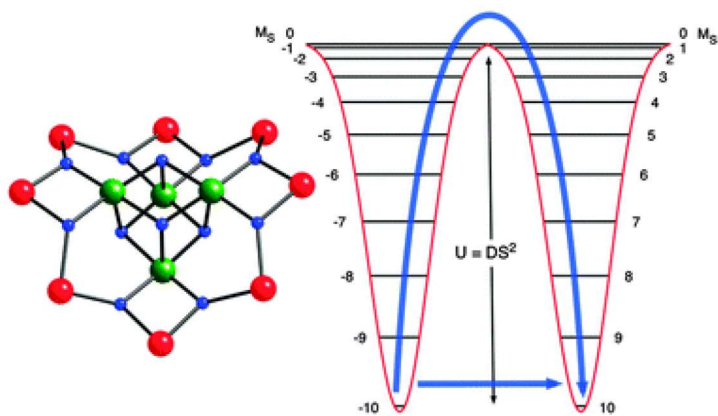


Kuva 1. Magneettisten momenttien järjestäytyminen ferromagneettisessa, antiferromagneettisessa, paramagneettisessa ja diamagneettisessa aineessa (tässä järjestyksessä vasemmalta oikealle) ulkoisessa magneettikentässä M sekä kentän poistamisen jälkeen, kun $M=0$.

Yksittäismolekyylimagneetit voidaan magnetisoida magneettikentässä ja ne säilyttävät magneettisuutensa, kun ulkoinen magneettikenttä poistetaan. Magneettisessa relaksaatioissa magneettinen momentti vaihtaa suuntaa. Magneettinen relaksaatio voi tapahtua joko lämpötilan tai kvanttimekaanisten ilmiöiden, kuten kvanttitunneloitumisen (*quantum tunneling of the magnetization*) vaikutuksesta. Kullakin yksittäismolekyylimagneetilla on sille ominainen estolämpötila T_b (*blocking temperature*), jonka alapuolella sillä on havaittavissa magneettinen hystereesi. Magneettinen hystereesi havaitaan tietynmuotoisena käyränä, kun yhdisteen magnetisaatio piirretään magneettikentän funktiona. T_b :llä on myös toinen määritelmä, jonka mukaan se on lämpötila, jossa nollakentässä viilennetty (*zero-field cooled, ZFC*) susceptibiliteetti on maksimissaan.⁷ Estolämpötilat ovat tyypillisesti hyvin matalia, mikä asettaa rajoituksia yksittäismolekyylimagneettien käytännön sovelluksille. Nopeintaan tietokone ei ole kovin käytännöllinen, saati edullinen, mikäli se toimii vain nestemäisellä heliumilla jäähdetytynä lähellä absoluuttista nollapistettä.^{2,8}

Magneettiseen relaksaatioon eli spinien ulkoisessa magneettikentässä saaman suuntautuneisuuden muutokseen vaadittavaa energiaa voidaan kuvata spinrelaksaatiovallilla U_{eff} (*spin relaxation barrier/anisotropy barrier*). U_{eff} on T_b :tä käytetympi suure molekyylin magneettisuuden kuvaamisessa ja se kuvaa energiavallia, joka systeemin täytyy ylittää, mikäli relaksaatio tapahtuisi puhtaasti termisen vallin kautta (Kuva 2). Kuitenkin termisen vallin

sijaan kvanttitunneloituminen on monesti erityisesti lantanoidikomplekseilla merkittävämpi relaksaation syy. Mitä suurempi energia spinrelaksaatioon vaaditaan, sitä parempi yksittäismolekyylimagneetti molekyyli on. Spinrelaksaatiovalli on määritelty yhtälöllä $U_{eff} = S^2|D|$ molekyyille, joiden spin on kokonaisluku ja $U_{eff} = (S^2 - 1/4)|D|$ molekyyille, joiden spin on murtoluku. Yhtälöissä S on perustilan kokonaisspin ja D aksiaalinen anisotropiatermi (*axial zero-field splitting parameter*), jolla kuvataan magneettista anisotropiaa. Magneettinen anisotropia tarkoittaa sitä, että ionin tai molekyylin magneettinen momentti pyrkii asettumaan tiettyyn suuntaan.^{2,8}



Kuva 2. Yksittäismolekyylimagneettisen Mn_{12} -klusterin ydinosa sekä kaavio sen energiatioloista perustilan $S = 10$ multipletille.⁹ ©The Royal Society of Chemistry 2012

Parittomat elektronit vaikuttavat voimakkaasti molekyylin magneettisuuteen. Parilliset eli samalla orbitaalilla olevat elektronit ovat aina spiniltään vastakkaiset, jolloin niiden yhteenlaskettu spin on nolla. Mikäli parittomia elektroneja on useita, kokonaisspin S kasvaa. Mitä suurempi S , sitä suurempi U_{eff} on. Aksiaalisen anisotropiatermin D puolestaan tulisi olla mahdollisimman suuri ja negatiivinen, jotta U_{eff} olisi mahdollisimman suuri. Kaava relaksaatiovallille on kuitenkin vain yksinkertaistus ja se toimii parhaiten siirtymämetalliklustereille.^{2,10}

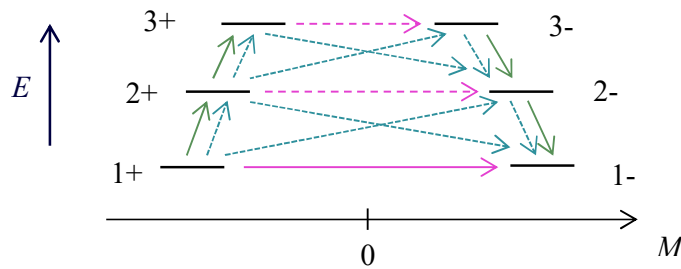
Mangaaniklusterin $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]^{11}$ voidaan sanoa olevan ensimmäinen yksittäismolekyylimagneetti. Yksittäismolekyylimagneettien tutkimus sai alkusysäyksenä tämän kompleksin magneettisten ominaisuuksien löytämisen myötä. Aluksi yksittäismolekyylimagneetteja syntetisoitaessa pyrittiin saamaan mahdollisimman suuri U_{eff} kasvattamalla

molekyylin kokonaisspiniä mahdollisimman suureksi, mutta uudemmat tutkimukset ovat osoittaneet, että magneettisen anisotropian kasvattaminen on itse asiassa tärkeämpää. Pelkkä suuri S ei takaa, että molekyyli olisi yksittäismolekyylimagneetti, sillä myös molekyylin geometria ja magneettinen anisotropia vaikuttavat magneettiseen relaksaatioon.¹²

Yksittäismolekyylimagneettien tutkimuksessa on laajalti siirrytty siirtymämetalleista lantanoideihin, kun magneettisuuteen vaikuttavia tekijöitä ja erityisesti anisotropian sekä symmetrian merkitystä on opittu ymmärtämään paremmin. Lantanoidikompleksien mahdollisuudet yksittäismolekyylimagneettien syntetisoinnissa alettiin laajalti tiedostaa, kun terbiumbisftalosyaniinilla $[\text{TbPc}_2]^-$ raportoitiin olevan korkea U_{eff} .^{13,14}

Lantanoidikompleksien magneettisuutta selitetään eri tavalla kuin siirtymämetalliyhdisteiden, sillä lantanoideilla elektronien spin ei ole ainoa kulmamomenttiin vaikuttava seikka. 4f-orbitaalien lähes täydellinen degeneraatio aiheuttaa orbitaalimomentin, joka on otettava spinin lisäksi huomioon. Vahvasti kytkeytyneet kokonaisspin (S)- ja orbitaalikulmamomentit (L) muodostavat spin-ratakytkeytyneen kokonaiskulmamomentin J . J :n arvot $m_j = 2J+1$ muodostavat energian mikrotilat. Nämä tilat perturboituvat ligandikentän vaikutuksesta, jolloin muodostuvat dupletit. Hidas relaksaatio aiheutuu lantanoidikomplekseissa siis lopulta lantanoidi-ionien ja ligandikentän vuorovaikutuksista. Lantanoidien elektronirakenteiden ja orbitaalikulmamomenttien vuoksi niiden magneettisuus on monimutkaisempaa kuin siirtymämetallien.^{5,15}

Lantanoideilla spinrelaksaatiovalli U_{eff} ei käytännössä koostu useista eri energiatiloista, kuten siirtymämetalleilla, vaan relaksaatio tapahtuu pääosin ensimmäisten virittyneiden energiatilojen kautta (esimerkissä dupletit ± 2 ja ± 3) (Kuva 3). Dupletit kuvaavat tiloja, joiden magnetisaatio M on yhtä suuri, mutta vastakkaismerkkinen. U_{eff} kuvaa korkeinta energiatilaa, jonka kautta relaksaatio tapahtuu.^{10,16}



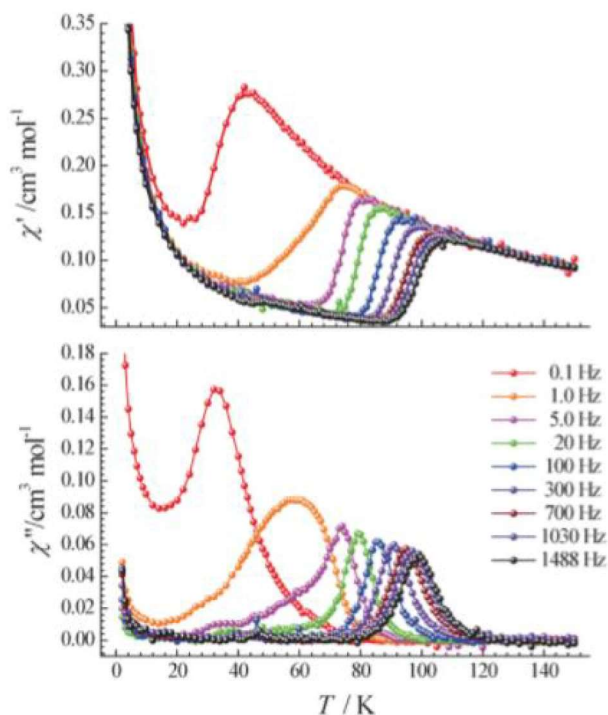
Kuva 3. Kaavio relaksaatioprosesseista lantanoidiyksittäismolekyylimagneetissa: violetti yhtenäinen nuoli vastaa kvanttitunneloitumista perustilojen välissä, violetit katkoviivat lämpöavusteista kvanttitunneloitumista virittyneiden tilojen välissä, siniset katkoviivanuolet kuvaavat Raman- ja Orbach-prosesseja ja vihreät yhtenäiset kuvaavat relaksaatiota virittyneiden duplettien kautta.¹⁶

Relaksaatio voi tapahtua suoraan perustilojen välillä kvanttitunneloitumismekanismeilla. Mikäli aksiaalinen anisotropia on suuri, perustilojen välinen tunneloituminen estyy. Silloin relaksaatio tapahtuu lämpötilan vaikutuksesta aktivoituvilla mekanismeilla. Niihin kuuluvat Raman- ja Orbach-prosessit, joissa tapahtuu absorboidun fononin energian avulla virittyminen korkeammalle dupletille, jolta systeemi palaa takaisin alemmalle dupletille. Lisäksi relaksaatio voi tapahtua lämpöavusteisella kvanttitunneloitumisella virittyneiden duplettien välillä. Hyvässä yksittäismolekyylimagneetissa matalien energiatilojen välinen kvanttitunneloituminen sekä Raman- ja Orbach -relaksaatioprosessit ovat estyneet ja relaksaatio tapahtuu lämmön vaikutuksesta vihreiden yhtenäisten nuolien kuvaamaa reittiä virittyneiden energiatilojen kautta. Relaksaatioprosessit ovat hyvin monimutkaisia ja niiden tämänhetkistä tuntemusta tarkempi ymmärtäminen vaatii lisää sekä laskennallisia että teoreettisia tutkimuksia.^{10,16}

2.2 Molekyyliden magneettisuuden mittaaminen

Kompleksin magneettisuutta voidaan tutkia mittaamalla sen magneettinen susceptibiliteetti χ heikossa tasavirta (DC)- tai vaihtovirtamagneettikentässä (AC). Mikäli halutaan selvittää relaksaatioaika τ ja spinrelaksaatiovalli U_{eff} , tavallisesti mitataan susceptibiliteetin reaalin (χ') ja imaginäärinen (χ'') -komponentti lämpötilan ja vaihtovirran taajuuden funktiona (Kuva 4). Kuvaajasta, jossa χ'' esitetään taajuuden funktiona, voidaan laskea relaksaatioai-

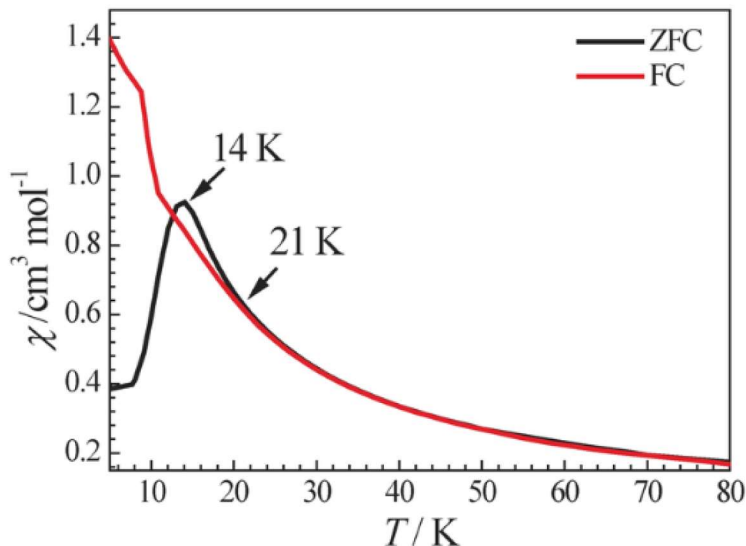
ka yhtälöllä $\tau = 1/(2\pi\nu)$, missä ν on piikin maksimi. Relaksaatioon vaikuttaa relaksaatioaika tietyssä lämpötilassa ja taajuudessa, joten τ voidaan esittää relaksaatiovallin U_{eff} funktiona yhtälöllä $\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/K_bT)$. Kun piirretään $\ln\tau$ $1/T$:n funktiona, saadaan kuvaajan lineaarisesta osasta määritettyä U_{eff} . Näin voidaan kokeellisesti määrittää lantanoidikompleksin U_{eff} ja arvioida, kuinka hyvä yksittäismolekyylimagneetti se on.¹⁰



Kuva 4. $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{py})_5][\text{BPh}_4]$ -kompleksista mitatut magneettisen susceptibiliteetin reaali- (χ') (yllä) ja imaginäärinen (χ'') (alla) -komponentti lämpötilan ja taajuuden funktiona.⁷ © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Kompleksin magneettisuutta voidaan tutkia susceptibiliteettimittausten lisäksi myös mitaamalla sen magnetisaation muutosta ulkoisessa magneettikentässä ja ilman sitä. Mikäli havaitaan hystereesi, molekyyli on yksittäismolekyylimagneetti. Kuten aiemmin on todettu, hystereesi havaitaan vain hyvin matalissa lämpötiloissa T_b :n alapuolella.¹⁰ Hystereesilämpötila ei kuitenkaan ole täysin vertailukelpoinen suure, sillä se riippuu mittauserästä ja voi olla altis virheellisille tulkinnoille. Estolämpötila voidaan hystereesin sijaan määritellä myös nollakentässä viilennetyn (*zero-field cooled*, ZFC) susceptibiliteetin maksimin

lämpötilaksi (Kuva 5). Tämän määritelmän mukainen T_b on helpompi mitata suoraan ja koeolosuhteet vaikuttavat siihen vähemmän.⁷



Kuva 5. Kompleksin $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{py})_5][\text{BPh}_4]$ nollakentässä viilennetty (*zero-field cooled*, ZFC) susceptibiliteetti. Maksimi havaitaan 14 K:ssa.⁷ © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

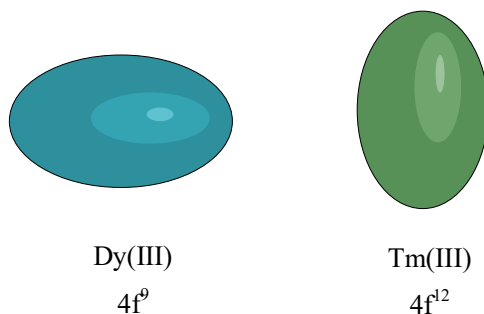
2.3 Lantanoidien merkitys kompleksien magneettisuudelle

Lantanoidit käsittävät jaksollisessa järjestelmässä alkuaineet lantaanista lutetiumiin. Usein puhutaan myös harvinaisista maametalleista, joihin sisältyvät lantanoidit sekä skandium ja yttrium. Kiinnostus harvinaisia maametalleja kohtaan on kasvanut viime aikoina voimakkaasti, sillä niille on löydetty laajalti käyttöä teknologiassa ja uusia käyttökohteita kehitellään koko ajan. Lantanoidit vaikuttavat ensi näkemältä ominaisuuksiltaan melko samankaltaisilta – esimerkiksi ne esiintyvät kaikki useimmiten hapetusasteella +III.

Kuitenkin varsinkin yksittäismolekyylimagneettien valmistuksen kannalta lantanoidien erilaisilla elektronikonfiguraatioilla on perustavanlaatuinen merkitys. Lantanoidi-ionien parittomat 4f-elektronit vaikuttavat niiden kompleksien magneettisiin ominaisuuksiin. Runsaasti parittomia elektroneja sisältäviä ja anisotrooppisia dysprosiumia ja terbiumia käytetään yleisimmin yksittäismolekyylimagneeteissa. Lantanoidi-ionien suuresta magneettisesta

anisotropiasta johtuen niitä voidaan käyttää sekä mono- että multinukleaarisisa yksittäismolekyylimagneeteissa. Jälkimmäisistä hyviä esimerkkejä ovat radikaalisilloitetut systeemit, joissa tavoitellaan kytentää lantanoidi-ionien parittomien elektronien ja radikaalin välille.⁴ Kytentän voimakkuutta tutkitaan yleensä Gd(III)-yhdisteillä, sillä Gd(III)-ionin f-orbitaalit ovat puoliksi täynnä, minkä johdosta orbitaalimomentin vaikutus kokonaiskulmamomenttiin häviää. Toisin sanoen perustilassa L saa arvon 0, ja näin ollen Gd(III)-ionin magneettisuuteen vaikuttavat vain spinit. Se on siis isotrooppinen, jolloin kytentävaktion laskemisessa voidaan käyttää puhdasta, hyvin määriteltyä spin-Hamiltonia. Tämä pätee myös Eu(II)-ionille, mutta muilla lantanoideilla spin-ratakytenta tekee kytentävakioiden kuvaamisesta huomattavasti monimutkaisempaa.^{5,17}

Lantanoidikompleksien magneettisuus syntyy lantanoidi-ionin elektronien ja kidekenttäympäristön vuorovaikutuksista ja siihen vaikuttaa myös kompleksin symmetria. Oikeanlaisessa kidekentässä lantanoideille muodostuu vahva yksittäisionianisotropia (*single ion anisotropy*). Jotta kompleksi olisi hyvä yksittäismolekyylimagneetti, yksittäisionianisotropian on oltava suuri. Lantanoideilla yksittäisionianisotropiaan ja kompleksin magneettisuuteen voidaan vaikuttaa suoraan lantanoidi-ionin koordinaatioympäristöllä. Lantanoidien erimuotoisten 4f-orbitaalien miehittyneisyyden perusteella ionien muodot ovat joko ”oblaatteja” (*oblate*) eli vaakasuorassa asennossa olevia ellipsoideja tai ”prolaatteja” (*prolate*) eli pystysuorassa asennossa olevia ellipsoideja (Kuva 6).⁵



Kuva 6. Oblaatti Dy(III)-ioni ja prolaatti Tm(III)-ioni.

Ionien muodon mukaan koordinoituvilla ligandeilla voidaan parantaa yksittäisionianisotropiaa. Esimerkiksi oblaatin Dy(III)-ionin komplekseista saadaan parempia yksittäismolekyyli-magneetteja käyttämällä vaakatasossa ellipsimäisen ionin ylä- ja alapuolelle koordinoituvia isoja tasomaisia ligandeja.⁵

2.4 Redox-aktiiviset siltaavat ligandit magneettisissa lantanoidikomplekseissa

Redox-aktiiviset ligandit on mahdollista hapettaa tai pelkistää varsin pysyviksi radikaaleiksi. Ne sitoutuvat lantanoideihin tyypillisesti happi- tai typpiatomien kautta. Orgaaniset ligandit, jotka voivat koordinoitua metalleihin myös radikaalina sisältävät usein aromaattisia rengasrakenteita, sillä konjugoitunut π -systeemi stabiloi yhdistettä, joka pelkistetään tai hapetetaan radikaaliksi. Konjugaation lisäksi myös steerisillä esteillä voidaan lisätä radikaalin pysyvyyttä, mutta metallikompleksien kanssa suuret substituentit ligandissa saattavat hankaloittaa koordinoitumista tai estää halutun magneettisen vuorovaikutuksen radikaalin ja metallin välillä.¹⁸ Niinpä siltaavat ligandit ovat usein rakenteeltaan melko pieniä ja yksinkertaisia. Erilaisten orgaanisten, yleensä happea, tyypeä tai rikkiä sisältävien yhdisteiden lisäksi siltaaviin radikaaliligandeihin kuuluu esimerkiksi N_2^{3-} -typpiradikaali.

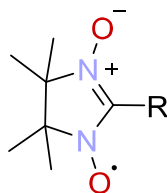
Yhden metallikeskuksen sisältävien kompleksien lisäksi myös multinukleaarisisissa lantanoidikomplekseissa magneettisuuteen voidaan vaikuttaa molekyylin symmetrialla ja metalli-ionin koordinaatioympäristöllä. Magnetoitumisen relaksaatioon voidaan vaikuttaa symmetrian lisäksi erityisesti siltaavilla radikaaliligandeilla, sillä ne voivat mahdollistaa supervaihtovuorovaikutuksen (*superexchange*) radikaalien ja metalli-ionien välillä. Yleensä lantanoidien 4f-orbitaalit vuorovaikuttavat hyvin vähän ympäristönsä kanssa, sillä niiden elektronit ovat suurimmalla todennäköisyydellä lähellä ydintä s- ja p-orbitaalien varjostamina. Radikaalien siltaavien ligandien diffuusit spinorbitaalit voivat kuitenkin peittää 4f-orbitaaleja, jolloin magneettinen kytkentä on mahdollinen.⁴

3 Redox-aktiiviset siltaavat ligandit

Tässä luvussa esitellään siltaavien redox-aktiivisten ligandien lantanoidikomplekseja. Jokainen alaluku käsittelee yhtä ligandia tai ligandityyppiä. Alaluvuissa käydään läpi kompleksien synteesit ja rakenne sekä tarkastellaan niiden magneettisia ominaisuuksia. Lisäksi pohditaan ligandien vaikutuksia kompleksien magneettisuuteen yleisesti.

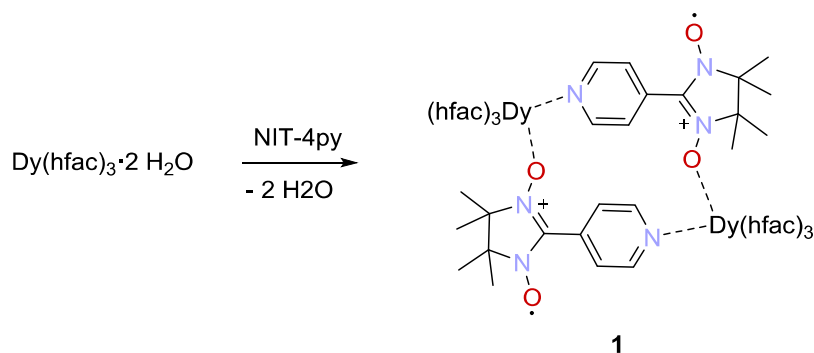
3.1 Nitronyyli-nitroksidiradikaalit

Nitronyyli-nitroksidiradikaaleja on käytetty jo 1980-luvulla magneettisten materiaalien tutkimuksissa ja ne koordinoituvat hyvin sekä 3d- että 4f-ioneihin.¹⁹ Siltaava pyridiinifunktionaalisoitu nitronyyli-nitroksidiligandi NIT-4py on ensimmäinen radikaali ligandi, jota on raportoitu käytetyn lantanoidiyksittäismolekyylimagneeteissa.²⁰ Sen jälkeen erilaisia nitronyyli-nitroksidiradikaalin (NITR) (Kuva 7) johdannaisia sisältäviä lantanoidikomplekseja on raportoitu useita.^{21,22,23,24,25,26,27,28}



Kuva 7. Nitronyyli-nitroksidiradikaali.

Ensimmäisessä lantanoidiyksittäismolekyylimagneettien tutkimuksessa, joissa nitronyyli-nitroksideja käytettiin, NIT-4py-radikaalista (2-(4-pyridyyli)-4,4,5,5-tetrametyyli-4,5-dihydro-1H-imidatsolyyli-3-oksidi) valmistettiin dinuklearinen kompleksi $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NIT-4py})]_2$ (**1**) (hfac = heksafluoriasetyyliasetonaatti) (Kuva 8).²⁰ Kompleksista **1** on tätä aiemmin valmistettu myös Gd(III)-analogi $[\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT-4py})]_2$.²¹



Kuva 8. Kompleksin $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NIT-4py})]_2$ (**1**) synteesi. Muutkin tämän luvun NITR-kompleksit on syntetisoitu samalla kaavalla.

Kompleksi **1** valmistettiin dehydratoimalla $\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kiehuvaassa *n*-heptaanissa ja lisäämällä sen jälkeen liuokseen NIT-4py. Kompleksi oli dinukleaarinen ja dysprosiumionien välillä oli kaksi siltaavaa NIT-4py-radikaalia. NIT-4py:t koordinoituivat dysprosiumeihin hapen ja pyridiinirenkaan typen kautta. Kompleksissa oli inversiokeskus, ja dysprosiumit olivat kahdeksankoordinoituneita.²⁰

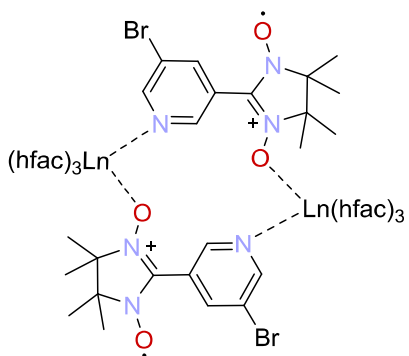
Kompleksin **1** magneettisuutta tutkittiin mittaamalla sen magneettinen susceptibiliteetti vaihtovirrassa (AC) ja tasavirrassa (DC). DC-mittauksesta määritettiin laskennallisesti kytkentävakiot J , jotka olivat $13,5 \text{ cm}^{-1}$ ja $0,28 \text{ cm}^{-1}$. Ei voitu tarkalleen sanoa, kumpi kytkentä aiheutui Dy-O- ja kumpi Dy-N-vuorovaikutuksesta, mutta oli loogista olettaa, että vahvempi kytkentä tapahtui ligandin NO-ryhmän kautta, sillä NIT-4py:n pyridiinitypen spintiheys (*spin density*) on merkittävästi pienempi kuin hapen.²⁰

AC-mittauksista määritettiin relaksaatioaika, joka esitettiin $1/T$:n funktiona. Tästä kuvaajasta havaittiin, että 2,5 K:n yläpuolella relaksaatio tapahtui lämpöavusteisella kvanttitunneloitumisella. Tämän lämpötilan alapuolella lämpö ei vaikuttanut relaksaatioon, eli se tapahtui vain perustilojen välisellä kvanttitunneloitumisella sekä Raman- ja Orbach-prosesseilla. Kompleksin **1** U_{eff} oli $9,2 \text{ cm}^{-1}$. Mittaukset toistettiin myös ulkoisessa staattisessa magneetikentässä ($H = 2 \text{ kOe}$), sillä staattisen magneetikentän tiedetään poistavan (Kramerin) duplettien degeneraation, joka puolestaan estää kvanttitunneloitumisen.²⁹ Tuloksista havaittiin, ettei magneettisuuden tunneloitumista enää tapahtunut. Tunneloituminen oli siis merkittävä relaksaatioreitti kompleksissa.²⁰

Kompleksin **1** magneettisuuden mittausten tuloksia verrattiin monomeeriseen Dy(hfac)₃(NITR)₂-kompleksiin ja havaittiin, että kompleksilla **1** magneettisuuden kvanttitunneloituminen tapahtui huomattavasti hitaammin kuin monomeerilla. Tämä johtui nimenomaan radikaalin pyridiinin kautta tapahtuvasta metallien välisestä kytkennästä. Päätelmä vahvistettiin valmistamalla magneettisesti laimennettuja (*magnetic dilution*) näytteitä, jossa suurin osa dysprosiumeista oli korvattu diamagneettisilla Y(III)-ioneilla ja mittaamalla niiden magneettinen susceptibiliteetti. Magneettisessa laimennuksessa tietty osuus, yleensä noin 95 %, näytteen paramagneettisesta metallista vaihdetaan diamagneettiseen, jolloin voidaan vertailla relaksaatiota erilaisissa systeemeissä. Usein voidaan myös sulkea pois intermolekulaariset kytkennät. Y(III):lla laimennetussa näytteessä kvanttitunneloituminen tapahtui paljon nopeammin. Tämäkin koe viittasi, että hidas magneettinen relaksaatio ja kvanttitunneloitumisen hidastuminen johtuivat nimenomaan radikaalin kautta tapahtuvasta heikosta Dy-ionien välisestä kytkennästä.²⁰ Tuloksen seurauksena siltaavien radikaaliligandien vaikutusta lantanoidikompleksien magneettisuuteen alettiin tutkia laajalti.

Myös NIT-4py-radikaalin Tb(III)-kompleksin [Tb(hfac)₃(NIT-4py)]₂ (**2**) ja vastaavan NIT-3py-radikaalin kompleksin [Tb(hfac)₃(NIT-3py)]₂ (**3**) magneettiset ominaisuudet on karakterisoitu. NIT-3py-radikaalissa pyriidinin tyyppi on 4-aseman sijaan 3-asemassa, mutta muuten kompleksit ovat täsmälleen samanlaiset. Niinpä kompleksien **2** ja **3** kiderakenteet olivat samanlaiset, mutta siitä huolimatta magneettinen relaksaatio tapahtui niissä eri tavalla. Kompleksilla **3** havaittiin hidas relaksaatio, mutta kompleksilla **2** ei. Vertailu osoitti, että hyvinkin pieni muutos ligandikentässä ja magneettisessa kytkennässä metalli-ionien välillä voi aiheuttaa merkittävän eron kvanttitunneloitumisen kautta tapahtuvassa magneettisessa relaksaatiossa.²²

Liao *et al.*²³ valmistivat kompleksin [Gd(hfac)₃(NIT-5-Br-3py)]₂ (**4**) (NIT-5-Br-3py = 2-(4,4,5,5-tetrametyyli-3-oksyli-imidatsoliini-1-oksidi)-5-bromi-3-pyridiini) (Kuva 9). Kompleksissa **4** siltaavana ligandina toimi pyridiinifunktionalisoitu nitronyyli-nitroksidiradikaali, jossa pyridiinityppi on 3-asemassa ja 5-hiileen on sitoutunut bromi.



Ln = Gd (**4**), Pr (**5**), Sm (**6**), Eu (**7**), Tb (**8**), Tm (**9**)

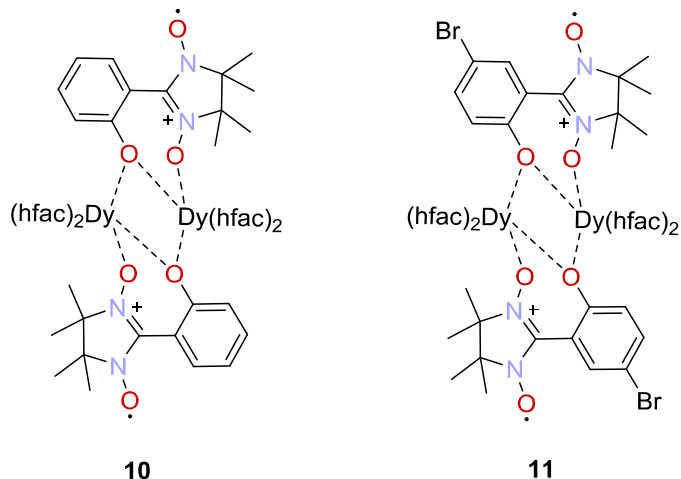
Kuva 9. $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NIT-5-Br-3py})]_2$ (Ln = Gd (**4**), Pr (**5**), Sm (**6**), Eu (**7**), Tb (**8**), Tm (**9**)).

Kompleksin **4** magneettisia ominaisuuksia tutkittiin laskennallisesti kokeellisten susceptibiliteetin mittausten tulosten avulla. Kompleksissa havaittiin kaksi erilaista magneettista vuorovaikutusta Gd(III)-ionien ja siltaavan ligandin välillä. NO-ryhmän kautta tapahtui heikko ferromagneettinen vuorovaikutus ($J = +2,60 \text{ cm}^{-1}$) ja pyridiinitypen kautta erittäin heikko antiferromagneettinen vuorovaikutus ($J = -0,24 \text{ cm}^{-1}$). Kompleksi **4** oli ensimmäinen raportoitu yhdiste, jossa esiintyi kahta erityyppistä magneettista vuorovaikutusta, sekä ferromagneettista että antiferromagneettista.²³

Radikaalista NIT-5-Br-3py valmistettiin myös sarja komplekseja $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NIT-5-Br-3py})]_2$, joissa Ln = Pr (**5**), Sm (**6**), Eu (**7**), Tb (**8**) tai Tm (**9**) (Kuva 9). Kaikki kompleksit olivat kiderakenteeltaan samankaltaisia kahdesta asymmetrisestä yksiköstä koostuvia sykliisiä dimeerejä. Kompleksien magneettisuuden tutkimukset osoittivat, että näistä vain Tb(III)-kompleksilla **8** AC-susceptibiliteetti oli taajuudesta riippuvainen eli sillä oli hidas magneettinen relaksaatio. Kompleksi **8** oli parempi yksittäismolekyyylimagneetti kuin **1**, sillä se ei vaatinut ulkoista magneettikenttää tunneloitumisprosessin estämiseen samalla tapaa kuin **1** ja sen U_{eff} oli 20 cm^{-1} eli noin kaksi kertaa suurempi.²⁴

Pyridiinifunktionalisoitujen lisäksi myös fenolifunktionalisoituja radikaaleja NIT-PhOH (2-(2-hydroksifenyyl)-4,4,5,5-tetrametyyli-3-oksyyliimidatsoliini-1-oksidi) ja NIT-5BrPhOH (2-(5-bromi-2-hydroksi-fenyyl)-4,4,5,5-tetrametyyli-3-oksyyliimidatsoliini-1-oksidi) on käytetty siltaavina ligandeina lantanoidikomplekseissa. Näiden ligandien reaktiot

Dy(hfac)₃·2H₂O:n kanssa tuottivat kompleksit [Dy₂(hfac)₄(NIT-PhO)₂] (**10**) ja [Dy₂(hfac)₄(NIT-5BrPhO)₂] (**11**) (Kuva 10).²⁵



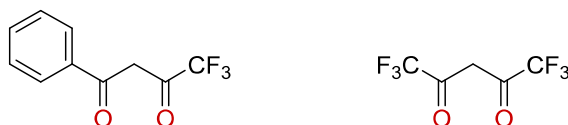
Kuva 10. [Dy₂(hfac)₄(NIT-PhO)₂] (**10**) ja [Dy₂(hfac)₄(NIT-5BrPhO)₂] (**11**).

Sentrosymmetriset kompleksit **10** ja **11** koostuivat kahdesta [(NIT-(5Br)PhO)Dy(hfac)₂]-yksiköstä. Ligandin nitronyyli-nitroksidiosan NO-ryhmä ja fenoksihappi koordinoituivat eri Dy(III)-ioneihin ja fenoksiryhmä linkittyi toiseenkin Dy-ioniin. Fenolin hapella on taipumus koordinoitua kahteen metallikeskukseen ja toimia siltana niiden välissä. Metallikeskusten symmetria oli molemmissa komplekseissa oktaedrinen (*capped octahedral*) ja ne olivat seitsemänkoordinoituneita, toisin kuin useimmat lantanoidiyhdisteet, joiden tavallisin koordinaatioluku on kahdeksan. Vaikka komplekseilla oli hyvin samankaltainen rakenne, kompleksilla **10** havaittiin hidaskin magneettinen relaksaatio, mutta **11**:lla ei. Tästä jälleen huomataan, että pienikin muutos ligandissa - tässä tapauksessa halogeenisubstituution aiheuttamat elektroniset efektit - vaikuttavat lantanoidi-ionin anisotropiaan ja kompleksin magneettisiin ominaisuuksiin.²⁵ Ligandilla NIT-PhO on valmistettu myös vastaavat Tb(III)- ja Ho(III)-kompleksit.²⁶

3.1.1 β -diketonaattiligandin ja molekyylien välisten vuorovaikutusten vaikutukset NITR-kompleksien magneettisuuteen

Nitronyyli-nitroksidiradikaalin lisäksi kaikissa tässä luvussa esitellyissä komplekseissa on käytetty ligandina heksafluoriasetyyliasetonaattia. Se kuuluu β -diketonaattiligandeihin ja tekee metalli-ioneista vahvempia Lewisin happoja ja edesauttaa siten radikaaliligandien sitoutumista niihin. Lantanoidiyksittäismolekyyylimagneettien magneettinen relaksaatio riippuu ligandikentästä. Useissa tutkimuksissa on todettu radikaaliligandin rakenteen vaikuttavan kompleksin magnetisoitumisen dynamiikkaan, mutta myös β -diketonaattiligandilla on vaikutusta siihen.²⁷

β -diketonaattiligandin vaikutusta kompleksien magneettisuuteen tutkittiin vaihtamalla hfac Phtfac:iin (Kuva 11). Phtfac-ligandia (4,4,4-trifluori-1-fenyylibutaani-1,3-dioni) käytettiin kompleksien $[\text{Ln}(\text{Phtfac})_3(\text{NIT-4py})_2]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Gd}$ (**12**), Tb (**13**), Dy (**14**)) valmistamiseen. Kompleksit **12**, **13**, ja **14** ovat muuten täysin samanlaisia kuin **1** ja **2**, mutta hfac:n sijaan niissä on ligandina Phtfac. Phtfac koordinoituu samalla tavalla kaksihampaisesti kuin hfac, mutta Phtfac:n toinen CF_3 -ryhmä on korvattu fenyyllillä.²⁷

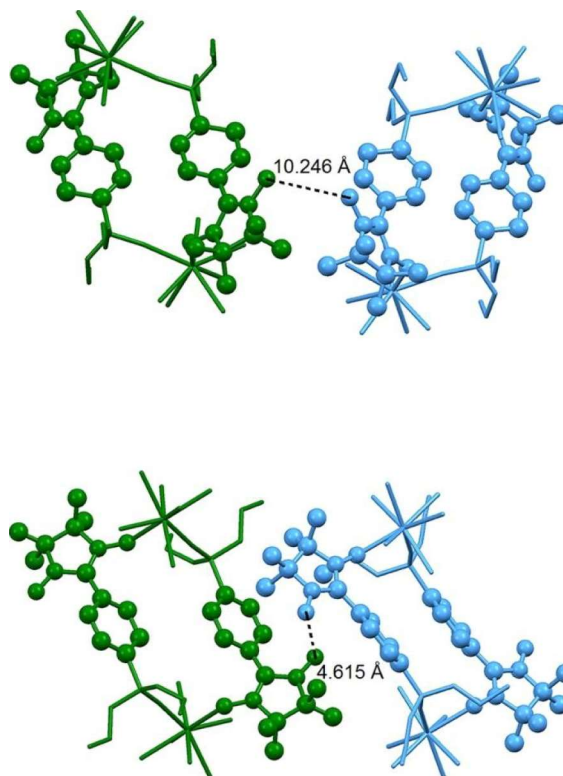


Kuva 11. Phtfac (vasemmalla) ja hfac (oikealla).

Komplekseilla **13** ja **14** havaittiin yksittäismolekyyylimagneeteille tyypillinen taajuudesta riippuvainen AC susceptibiliteetti. Kompleksit **13** ja **14** ($[\text{Dy}(\text{Phtfac})_3(\text{NIT-4py})_2]$ ja $[\text{Tb}(\text{Phtfac})_3(\text{NIT-4py})_2]$) olivat parempia yksittäismolekyyylimagneetteja kuin kompleksit **1** ja **2** ($[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NIT-4py})_2]$ ja $[\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NIT-4py})_2]$). Esimerkiksi Tb -kompleksilla **2** ei havaittu hidasta magneettista relaksaatiota toisin kuin vastaavalla kompleksilla **13**, joten tutkimuksen perusteella hfac:n vaihtaminen Phtfac:iin paransi kompleksien magneettisia ominaisuuksia. Tätä selitettiin sillä, että ligandin muokkaaminen vaikutti sekä kompleksin symmetriaan että ligandikentän voimakkuuteen. Kun elektroneja puoleensa vetävä CF_3 -ryhmä korvattiin fenyyllillä, vuorovaikutus koordinoituvan hapen ja lantanoidi-ionin välillä kasvoi. Samalla koko kompleksin symmetria muuttui, kun ligandi vaihdettiin symmetris-

tä asymmetriseen Phtfac:iin. Nämä molemmat muutokset vaikuttivat magneettiseen relaksaatioon.²⁷

Kompleksien magneettisiin ominaisuuksiin vaikuttavat ligandikentän ja symmetrian lisäksi molekyylien väliset vuorovaikutukset. Esimerkiksi kompleksin $[\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NITPhPO}(\text{OEt})_2)_2]$ (**15**) ($\text{NITPhO}(\text{OEt})_2 = 4'-[2-(1\text{-oksyli-3-4,4,5,5-tetrametyyli-imidatsoliini)-fenyylidietoksyylifosfiinioksi}]$) havaittiin kiteytyvän kahdella eri tapaa. Kompleksi **15** syntetisoitiin samalla tavalla n-heptaanissa kuten muutkin tämän luvun yhdisteet. Reaktioliuksesta kiteytyi neulamaisten (70 %) ja prismamaisten (30 %) kiteiden seos. Osoittautui mahdottomaksi löytää synteesimenetelmä, jolla olisi saatu puhtaita tuotteita, joten kiteet piti erotella käsin. Kiderakenteiden määrittämisessä selvisi, että neulamaisissa kiteissä molekyylit olivat selkeästi erillään toisistaan, kun taas prismakiteissä radikaalien N-O -ryhmien välillä oli lyhyitä kontakteja (Kuva 12).²⁸



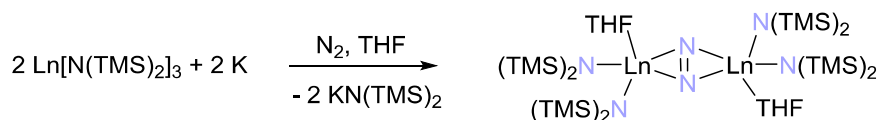
Kuva 12. Lyhimmat N-O -radikaalien väliset etäisyydet vierekkäisissä molekyyliissä kompleksin **15** eri polymorfeissa.²⁸ © 2012 American Chemical Society

Kompleksin **15** molemmat polymorfit olivat yksittäismolekyyylimagneetteja, mutta niiden magneettisissa ominaisuuksissa oli selkeitä eroja. Kidepakkautumisen huomattiin vaikuttavan merkittävästi lämpötila-alueeseen, jolla hidas magneettinen relaksaatio ilmeni. Eristetyssä systeemissä hidas relaksaatio havaittiin korkeammissa lämpötiloissa ja matalammilla taajuuksilla kuin molekyylien välisiä vuorovaikutuksia sisältävässä polymorfissa.²⁸

3.2 N_2^{3-} -radikaali

N_2^{3-} -radikaali saadaan N_2 :sta kolmen elektronin pelkistyksellä. Sitä on tutkittu siltaavana ligandina lantanoidikomplekseissa sekä yksittäismolekyyylimagneettien kehittämisen että tyyppien pelkistysreaktioiden näkökulmasta. N_2^{3-} -radikaalilla silloitetuista lantanoidikomplekseista löytyy useita erittäin hyviä yksittäismolekyyylimagneetteja, sillä radikaali aiheuttaa huomattavan voimakkaan kytkennän metallien välille.

Radikaalisilloitetut kompleksit valmistetaan yleensä pelkistämällä $Ln_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$ -yksikön sisältäviä yhdisteitä KC_8 :lla. Lähtöaineet, joissa lantanoidien välillä oleva siltaava N_2 -ligandi on hapetusasteella N_2^{2-} , syntetisoidaan yleensä $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$:n reaktiolla kaliumin ja N_2 :n kanssa THF:ssä (Kuva 13). Myös muita anionisia ligandeja kuin $N(SiMe_3)_2$:ta voidaan käyttää.³⁰



Kuva 13. $Ln_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$ -tyyppisten kompleksien synteesi (TMS = trimetyylisilyyli).³⁰

Dy(III)kompleksit $[(ArO)_2(THF)_2Dy]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$ (**16**), $[(ArO)_2(THF)Dy]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)[K(THF)_6]$ (**17**) ja $[(ArO)_2(THF)Dy]_2(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-N_2)K(THF)$ (**18**) ($ArO = OC_6H_3(CMe_3)_2-2,6$) valmistettiin N_2 :n pelkistämisen tutkimista varten. Myös yhdisteiden **17** sekä **18** Y(III)-analogit $[(Me_3Si)_2N(THF)Y]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)[K(THF)_6]$ (**19**) ja $[(Me_3Si)_2N(THF)Y]_2(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-N_2)K$ (**20**) valmistettiin, sillä niissä N-N -sidospituudet

olivat samoja ja diamagneettinen Y(III) mahdollisti kompleksien karakterisoinnin NMR-spektroskopiolla (ydinmagneettinen resonanssi). Dy-komplekseissa **17** ja **18** N-N -sidospituus viittasi ligandin olevan N_2^{3-} -muodossa ja vastaavissa Y-versioissa **19** ja **20** asiaan voitiin karakterisointien perusteella todeta olevan niin. Tiheysfunktionaaliteoria (DFT, *density functional theory*) -laskujen mukaan pariton elektroni oli N_2 :n π -orbitaalilla, joka on eristyksissä metallien orbitaaleista. Tässä tutkimuksessa ei vielä tarkasteltu kompleksien magneettisia ominaisuuksia.³¹

Typpiradikaalisilloitetujen kompleksien magneettisuutta tutkittiin komplekseilla $[K(18\text{-kruunu-6})][\{[(Me_3Si)_2N]_2(THF)Ln\}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)]$ ($Ln = Gd$ (**21**), Dy (**22**)). Kompleksit **21** ja **22** valmistettiin N_2^{2-} -silloitetuista $[\{[(Me_3Si)_2N]_2(THF)Ln\}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)]$ -komplekseista ($Ln = Gd, Dy$) pelkistämällä ne KC_8 :lla THF:ssä. Kompleksit **21** ja **22** olivat rakenteeltaan samanlaisia ja metallien koordinaatioympäristö oli pseudotetraedrinen. Komplekseissa oli inversiokeskukset ja metalli-ionit olivat symmetrialtaan yhtenevät.¹⁷

Kompleksin **21** Gd-ionien ja radikaalin väliseksi kytkentävakioksi määritettiin $J = -27 \text{ cm}^{-1}$ eli kompleksissa havaittiin huomattavan voimakas antiferromagneettinen vuorovaikutus. Neutraalin N_2^{2-} -silloitetun ja rakenteeltaan liki samanlaisen kompleksin magneettiset ominaisuudet määritettiin samalla tavalla, jotta voitiin tarkastella radikaalin vaikutusta kytkentään. N_2^{2-} -silloitetun J oli $-0,49 \text{ cm}^{-1}$ eli merkittävästi pienempi kuin radikaalisilloitetun. Kokeen perusteella voitiin todeta, että radikaalin diffuusi spinorbitaali mahdollistaa suoran reitin epätavallisen voimakkaalle kytkennälle. Myös Dy(III)-kompleksin **22** magneettiset ominaisuudet määritettiin ja sen havaittiin olevan yksittäismolekyylimagneetti. Dysprosiumilla radikaalin vaikutusta kytkentään on hankalampi tutkia, mutta tässä kompleksissa havaittiin suurempi U_{eff} sekä pidempi relaksaatioaika kuin vastaavassa N_2^{2-} -silloitetussa yhdisteessä.¹⁷

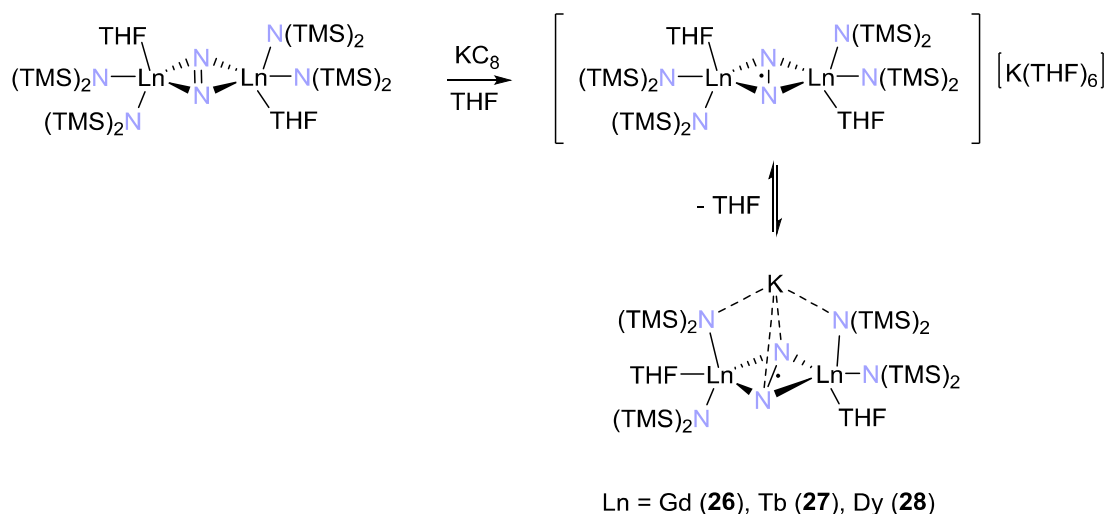
Antiferromagneettista vuorovaikutusta kompleksissa **21** on analysoitu myös laskennallisesti DFT:n sekä molekyyliorbitaali- (MO) ja NBO-analyysien (*natural bond orbital*) avulla. Radikaalisilloitetut lantanoidikompleksit kuuluvat $\{2p-4f\}$ -yhdisteisiin, sillä niissä hidas magneettinen relaksaatio aiheutuu 2p- ja 4f-orbitaalien vuorovaikutuksista. Teoreettisen tutkimuksen tavoitteena oli ennustaa yleistä kytkentämekanismia $\{2p-4f\}$ -yhdisteissä tarkastelemalla kompleksia **21**. Tutkimuksessa selvisi, että N_2 -ligandin typpien välinen etäisyys sekä todennäköisesti myös gadoliniumien ja typpien väliset kulmat vaikuttavat J :n arvoon. Tutkimuksessa todettiin, että vaikka yleisesti on uskottu 4f-orbitaalien olevan inert-

tejä, todellisuudessa ne vuorovaikuttavat voimakkaasti diffuusien radikaaliorbitaalien kanssa, mistä kompleksien suuret J -arvot johtuvat.³²

Kompleksien **21** ja **22** kanssa samanlaisten Tb-, Ho- ja Er-kompleksien $[\text{K}(18\text{-kruunu-6})(\text{THF})_2][\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Ln}(\text{III})\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]$ (Ln(III) = Tb (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)) magneettiset ominaisuudet on myös karakterisoitu. Kompleksit valmistettiin syntetisoimalla ensin N_2^{2-} -silloitetut yhdisteet $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$:n reaktiolla KC_8 :n ja N_2 :n kanssa THF:ssa (Kuva 13). Nämä yhdisteet pelkistettiin N_2^{3-} -silloitetuiksi KC_8 :lla. Kompleksit **23**, **24** ja **25** olivat jokainen yksittäismolekyylimagneetteja ja niistä Tb-kompleksilla **23** oli parhaat magneettiset ominaisuudet. Sillä havaittiin magneettinen hystereesi 14 K lämpötilassa ja sen estolämpötila T_b (100 s) oli 13,9 K, mikä rikkoi siihenastisen ennätyksen.³³

Intramolekulaarisen vaihtokytkennän ja yksittäisionianisotropian merkitystä kompleksien **21**, **22**, **23**, **24** ja **25** relaksaatiovälleille U_{eff} on analysoitu DFT- ja ab initio -menetelmillä. Kytkennän merkitystä kompleksien **22** ja **23** magneettiselle relaksaatiolle on selitetty myös Hubbardin mallin avulla.³⁴ DFT-laskujen mukaan jokaisessa kompleksissa metalli-ionien välillä kytkentä oli hyvin heikko, mutta metallien ja N_2^{3-} -ligandin välillä se oli vahva. Komplekseissa **21**, **22**, **23** ja **24** kytkentä oli antiferromagneettinen, mutta Er(III)-kompleksissa **25** se oli ferromagneettinen, sillä Er(III):n ja N_2^{3-} :n magneettiset orbitaalit ovat lähes kohtisuorassa toisiinsa nähden. Tb-kompleksin **23** huomattavan suuren U_{eff} :n todettiin johtuvan sekä yksittäisen Tb-ionin suuresta magneettisesta anisotropiasta että vahvasta kytkennästä Tb:n ja N_2^{3-} :n välillä. Tuloksen pääteltiin pitävän paikkansa myös yleisesti, joten sekä vaihtokytkentä että yksittäisionianisotropia vaikuttavat oleellisesti kompleksin magneettiseen relaksaatioon.³⁵

Koordinoituneen vastaionin K^+ vaikutusta magneettiseen relaksaatioon tutkittiin kokeellisesti komplekseilla $[\{((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})(\text{THF})\text{Ln}(\text{III})\}_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)\text{K}]$ (Ln(III) = Gd (**26**), Tb (**27**), Dy (**28**)). Näitä verrattiin kaliumia lukuun ottamatta rakenteeltaan vastaaviin komplekseihin $[\text{K}(18\text{-kruunu-6})(\text{THF})_2][\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Ln}(\text{III})\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]$ (Ln(III) = Gd (**21**), Dy (**22**), Tb (**23**), Ho (**24**), Er (**25**)). Kompleksit syntetisoitiin samalla tapaa KC_8 :lla pelkistämällä kuin muutkin vastaavat (Kuva 14). Pelkistuksen jälkeen kompleksit liuotettiin pieneen määrään heksaania tai pentaania ja kiteytettiin $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{B}$ -magneetin avulla.³⁶



Kuva 14. Kompleksien $[\{((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})(\text{THF})\text{Ln}(\text{III})\}_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)\text{K}]$ (Ln(III) = Gd (**26**), Tb (**27**), Dy (**28**)) synteesi.³⁶

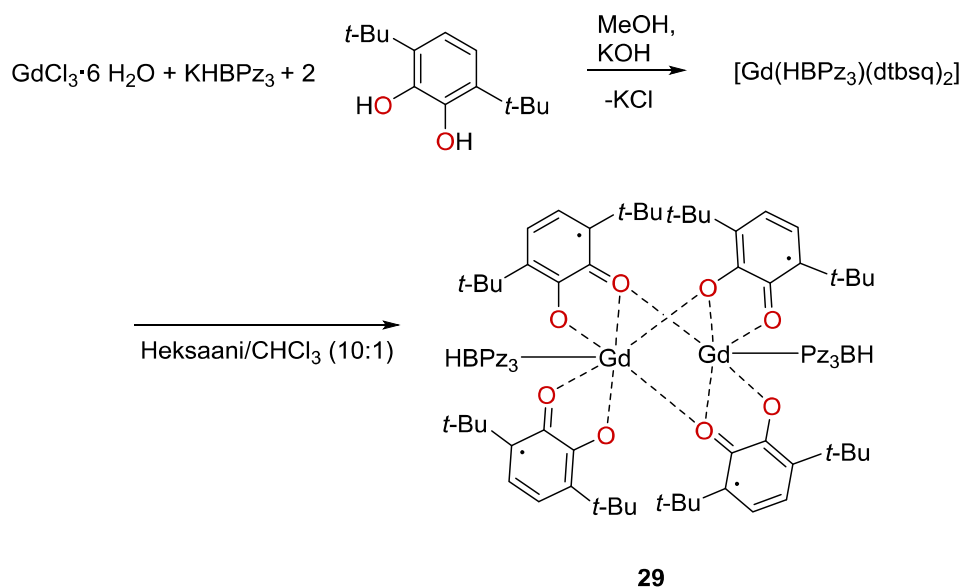
Kompleksien **26**, **27** ja **28** kiteyttäminen oli hankalaa tavallisimmilla menetelmillä, joten kirjoittajat päätyivät kokeilemaan kiteyttämistä $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{B}$ -magneetin avulla. Käytännössä magneetin avulla kiteyttäminen tapahtuu niin, että kiteytettävän aineen liuosta sisältävän astian reunalle kiinnitetään magneetti. Magneetin avulla on mahdollista kiteyttää paramagneettisia yhdisteitä ja erottaa ne liuoksessa olevista vähemmän paramagneettisista tai diamagneettisista yhdisteistä. Tb- ja Dy-komplekseilla **27** ja **28** magneetin avulla kiteyttäminen toimi paremmin kuin isotrooppisella Gd-kompleksilla **26**.³⁶

Kompleksien **26**, **27** ja **28** magneettiset ominaisuudet määritettiin ja niitä verrattiin komplekseihin **21**, **22** ja **23**. Kaliumin sisältävät Tb- ja Dy-kompleksit **27** ja **28** olivat yksittäismolekyylimagneetteja kuten kaliumittomat kompleksit **22** ja **23**, mutta niiden relaksaatioajat olivat lyhyempiä ja relaksaatiovallit U_{eff} huomattavasti pienempiä. Gd-kompleksissa **26** havaittiin yhtä suuri antiferromagneettinen kytkentä Gd(III):n ja radikaalin välillä kuin kompleksissa **21**. Gd(III)-(N_2^{3-})-Gd(III)-yksikön taittuminen kompleksissa **26** aiheutti Gd-ionien välille pienen antiferromagneettisen vuorovaikutuksen, joka kilpaili Gd:n ja radikaalin välisen kytkennän aiheuttaman Gd-spinien yhdensuuntaistumisen kanssa. Kaliumin lisääminen kompleksien rakenteeseen aiheutti siis Ln-ionien ja radikaalin välisten kulmien muutoksen. Kun Ln(III)-(N_2^{3-})-Ln(III)-yksikkö ei ollut enää tasomainen, yhdisteessä ei ollut eristäytynyttä ja korkeamomenttista perustilaa, jolloin U_{eff} oli pienempi ja magneettinen

relaksaatio tapahtui nopeammin. Tutkimuksessa selvisi, että hyvinkin pieni muutos kompleksin rakenteessa voi vaikuttaa merkittävästi sen magneettisiin ominaisuuksiin.³⁶

3.3 Semikinonaatti

Happiatomien kautta sitoutuvaa siltaavaa semikinoniradikaalia on käytetty dinukleaarisessa gadoliniumkompleksissa $[\text{Gd}_2(\text{HBPz}_3)_2(\text{dtbsq})_4] \cdot \text{CHCl}_3$ (**29**) (HBPz_3 = hydrotris(pyratsolyyli)boraatti, dtbsq = 3,5-di-*tert*-butyyli-*o*-semikinoni) (Kuva 15). Kompleksin **29** mononukleaarinen esiaste $[\text{Gd}(\text{HBPz}_3)(\text{dtbsq})_2]$ syntetisoitiin sekoittamalla Gd(III)kloridia, kaliumhydrotris(pyratsolyyli)boraattia ja 3,5-*tert*-butyyli-*o*-katekolia 1:1:2-suhteessa metanolissa. Kompleksi **29** valmistettiin uudelleenkiteyttämällä $[\text{Gd}(\text{HBPz}_3)(\text{dtbsq})_2]$ heksaani-kloroformiseoksesta matalassa lämpötilassa.³⁷



Kuva 15. Kompleksin $[\text{Gd}_2(\text{HBPz}_3)_2(\text{dtbsq})_4] \cdot \text{CHCl}_3$ (**29**) synteesi.

Kompleksi **29** oli asymmetrinen ja Gd(III)-ioneilla oli erilaiset koordinaatioympäristöt. Kolme semikinonaateista olivat koordinoituneet molempiin Gd-ioneihin, mutta yksi niistä oli koordinoitunut vain toiseen metalliin. Niinpä toinen metalleista oli kahdeksan- ja toinen

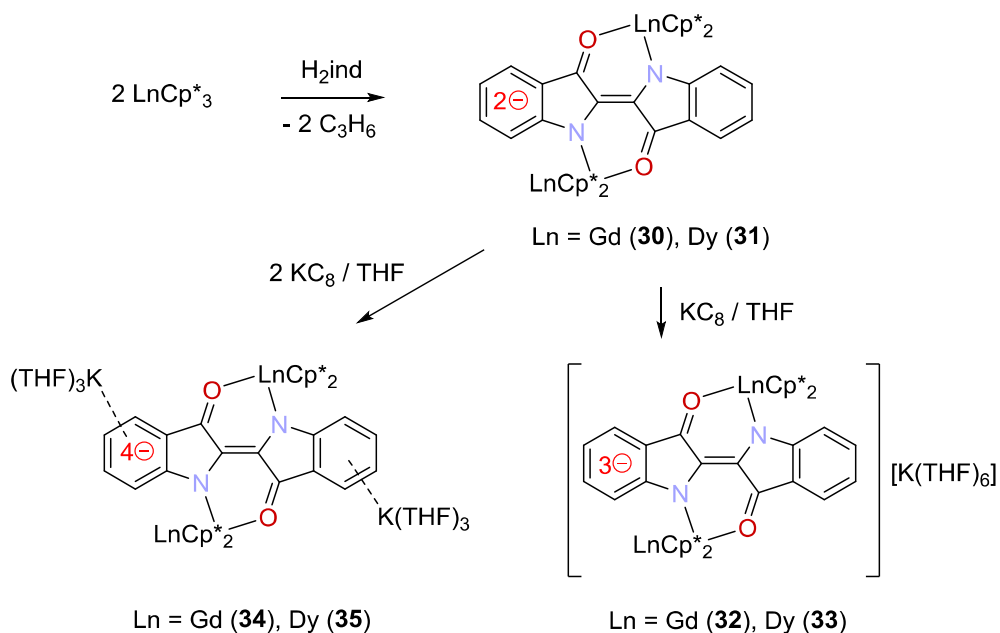
yhdeksänkoordinoitunut. Tämä kompleksi oli ensimmäinen raportoitu dinukleaarinen kompleksiyhdiste, jossa on harvinaisia maametalleja sekä paramagneettisia ligandeja.³⁷

Gd(III)-ionien ja semikinonaattiradikaalien väliset kytkentävakiot määritettiin magneettisen susceptibiliteetin mittausdatan avulla. Tuloksista havaittiin, että kytkentä siltaavien semikinonaattien ja Gd-ionien välillä oli heikompi kuin kytkentä kelatoivan, vain yhteen Gd-ioniin sitoutuneen ligandin ja Gd-ionin välillä. Eron selitettiin johtuvan siitä, että siltaavan ligandin ja metallien väliset sidokset olivat pidempiä kuin kelatoivan ligandin ja metallin. Suurempien sidospituuksien vuoksi f-orbitaalit ja ligandin magneettinen orbitaali peittivät toisiaan huonommin, mikä heikensi magneettisia vuorovaikutuksia.³⁷

3.4 Indigo

Indigoa (H_2ind) ja sen johdannaisia on käytetty pitkään väriaineina. Kahdesti deprotonoitua indigoa $[ind]^{2-}$ voidaan käyttää kelatoivana ligandina koordinaatiokemiassa. Indigolla on kaksi koordinaatiopaikkaa, joten sitä voidaan käyttää siltaavana ligandina dinukleaarisisissa komplekseissa. Indigoligandi on π -orbitaalirakenteensa vuoksi redox-aktiivinen ja koordinaatiokomplekseissa se voi esiintyä useammalla hapetusasteella. Varsinkin indigon radikaalimuodot ovat kiinnostavia, sillä ne mahdollistavat metallikeskusten välisen elektronisen vuorovaikutuksen, mikä usein vahvistaa kompleksin magneettisuutta.^{38,39,40,41}

Radikaalimuotoista indigoa on käytetty ligandina muutamissa siirtymämetallikomplekseissa^{38,39,40} ja tällä hetkellä sen lantanoidikomplekseista on julkaistu vasta yksi tutkimus.⁴¹ Kyseisessä tutkimuksessa indigoa eri hapetusasteilla käytettiin siltaavana ligandina dilantanoidikomplekseissa $[(Cp^*_2Ln)_2(\mu-ind)]$ ($Ln = Gd$ (**30**), Dy (**31**)), $[K(THF)_6][(Cp^*_2Ln)_2(\mu-ind)] \cdot THF$ ($Ln = Gd$ (**32**), Dy (**33**)) ja $[\{K(THF)_3\}_2\{Cp^*_2Ln\}_2(\mu-ind)]$ ($Ln = Gd$ (**34**), Dy (**35**)) ($Cp^* =$ pentametyylisyklopentadieeni) (Kuva 16).



Kuva 16. Kompleksien $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-ind})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd (30), Dy (31)}$), $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-ind})] \cdot \text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Gd (32), Dy (33)}$) ja $[\{\text{K}(\text{THF})_3\}_2\{\text{Cp}^*_2\text{Ln}\}_2(\mu\text{-ind})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd (34), Dy (35)}$) synteesit.⁴¹

Kompleksit **30** ja **31** valmistettiin propeenin eliminaatioreaktioilla $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)]$:sta ja indigosta saannoilla 40 – 45 %. Radikaalisilloitetut kompleksit **32** ja **33** pelkistettiin KC_8 :lla **30/31**:sta. Yhden elektronin pelkistysreaktioiden saannot olivat 25 %. Kompleksit **34** ja **35** valmistettiin puolestaan KC_8 :lla **30/31**:sta kahden elektronin pelkistysreaktioilla saannoilla 55 – 60 %.⁴¹

Jokaisesta kuudesta kompleksista mitattiin kiderakenne ja magneettinen susceptibiliteetti tasavirrassa (DC) lämpötilan funktiona. Kiderakenteista huomattiin gadolinium- ja dysprosiumkompleksien olevan rakenteeltaan hyvin samankaltaiset. Metallit olivat formaalisti kahdeksankoordinoituneita ja kompleksien symmetria oli vääristynyt C_s . Pelkistysreaktiot muuttivat hieman metallien ja ligandien koordinaatioympäristöä ja metallien välistä etäisyyttä.⁴¹

Gadoliniumkompleksien kytkentävakiot J määritettiin laskennallisesti magneettisen susceptibiliteetin DC mittausdatan avulla. Komplekseilla **30** ja **34** Gd-ionien väliset kytkentävakiot olivat $J = -0,013 \text{ cm}^{-1}$ ja $-0,018 \text{ cm}^{-1}$, mistä voitiin päätellä metallien välillä olevan vain heikkoa antiferromagneettista vuorovaikutusta. Sen sijaan kompleksissa **32** radikaalin ja Gd-ionien välinen kytkentäväkio J oli $-11,04 \text{ cm}^{-1}$, mikä viittasi radikaalisillan johtavan

suoraan voimakkaaseen antiferromagneettiseen kytkentään gadoliniumionien ja radikaalin välillä.⁴¹

Dysprosiumkomplekseilla tutkittiin ligandin hapetusasteen vaikutusta kompleksin magneettisuuteen. Niistä mitattiin magneettinen susceptibiliteetti vaihtovirrassa (AC). Kompleksilla **35** ei havaittu taajuudesta riippuvia signaaleja, joten se ei ollut yksittäismolekyylimagneetti. Komplekseilla **31** ja **33** puolestaan havaittiin yksittäismolekyylimagneettista käyttäytymistä, mutta niiden relaksaatiovallit U_{eff} olivat melko pieniä. Tätä sekä **35**:n käyttäytymistä voidaan selittää magneettisten ominaisuuksien ja kompleksin rakenteen välisellä korrelaatiolla (*magnetostructural correlation*), joka tarkoittaa, että kompleksien rakenne ja geometria mahdollistavat relaksaation tapahtumisen helposti muillakin prosesseilla kuin termisen energiavallin ylityksellä. Myös dipolaariset vaihtovuorovaikutukset dysprosiumionien välillä voivat pienentää U_{eff} -arvoja. Komplekseista **31** ja **33** mitattiin myös magneettinen hystereesi 1,8 K:ssä, mutta kuten U_{eff} -arvojen perusteella saattoi olettaa, se oli varsin vaatimaton.⁴¹

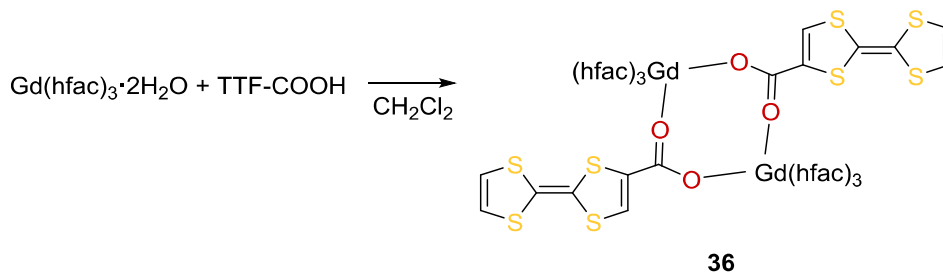
Indigoligandien tutkimuksen mukaan pelkkä radikaali siltaava ligandi ei automaattisesti johda hyviin magneettisiin ominaisuuksiin, sillä myös geometria, donoriatomien pehmeys tai kovuus ja muodollinen varaus vaikuttavat magneettiseen relaksaatioon.⁴¹

3.5 Tetratiafulvaleeni

Tetratiafulvaleeni (TTF) on aromaattinen redox-aktiivinen rikkiyhdiste. Sen muiden atomien kuin rikkien kautta koordinoituvia johdannaisia on käytetty ligandeina lantanoidikomplekseissa. Useissa komplekseissa TTF on neutraali, mutta myös muutamia radikaalikationin TTF^{*+} sisältäviä dinukleaarisia lantanoidikomplekseja on valmistettu onnistuneesti. TTF-komplekseilla esiintyy magneettisuuden ja sähköjohtavuuden lisäksi usein myös mielenkiintoisia fotofysikaalisia ominaisuuksia, kuten lähi-infrapuna -alueen luminesenssia.^{42,43} Tässä luvussa keskitytään kuitenkin tarkastelemaan vain TTF-komplekseja, jotka ovat yksittäismolekyylimagneetteja.

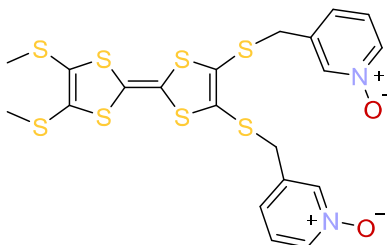
Kompleksi $[Gd(hfac)_3(\mu-TTF^{*+}COO^-)]_2$ (**36**) ($TTF^{*+}COO^-$ = tetratiafulvaleenikarboksylaatti) (Kuva 17) oli ensimmäinen lantanoidikompleksi, jossa tetratiafulvaleeniligandit olivat radikaalikationimuodossa. Tetratiafulvaleenikarboksylaatit koordinoituivat kahteen Gd(III)-

atomiin happien kautta. Kompleksi **36** syntetisoitiin sekoittamalla $\text{Gd}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja TTF-COOH dikloorimetaanissa aerobisissa olosuhteissa. Kiderakenteen analysointiin soveltuvia kiteitä saatiin kerrostamalla reaktioliuos n-heksaanilla. Kompleksin magneettisuuden havaittiin aiheutuvan pääosin vain Gd(III)-spineistä, joten kytkentä radikaaliligandien ja Gd-ionien välillä jäi heikoksi.⁴⁴



Kuva 17. Kompleksin $[\text{Gd}(\text{hfac})_3(\mu\text{-TTF}^+\text{COO}^-)]_2$ (**36**) synteesi.

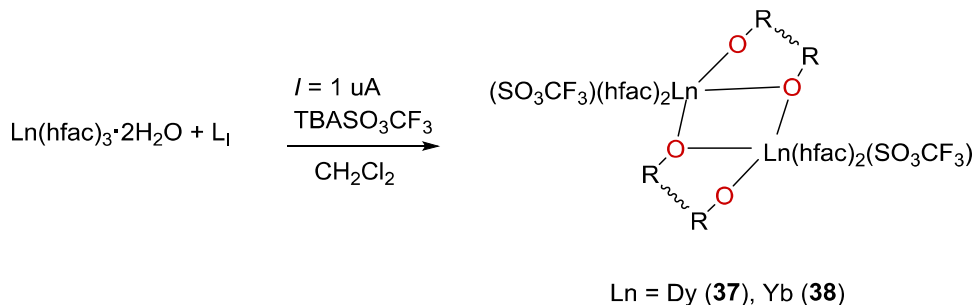
Ensimmäinen TTF^+ -pohjainen yksittäismolekyylimagneettikompleksi oli Dy(III)-yhdiste $[\text{Ln}(\text{hfac})_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{L}_1^+)]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Dy}$ (**37**) ja Yb (**38**)), jossa L_1 oli ligandi 4,5-bis(3-pyridyyli-N-oksidimetyylitio)-4',5'-metyyliditio-tetratriafulveeni (Kuva 18). Pyridiini-N-oksidifunktionalisoitu TTF-ligandi koordinoitui metalleihin happien kautta kahdella eri tapaa. Toinen happi koordinoitui yhteen metalli-ioniin ja toinen koordinoitui siltaavasti molempiin.⁴³



Kuva 18. 4,5-Bis(3-pyridyyli-N-oksidimetyylitio)-4',5'-metyyliditiotetratriafulveeni (L_1).

Kompleksit **37** ja **38** syntetisoitiin hapettamalla galvanostaattisesti ($I = 1 \mu\text{A}$) ligandin L_1 ja $\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:n ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) seos dikloorimetaanissa $\text{TBA}\text{SO}_3\text{CF}_3 \cdot n$ ($\text{TBA} = \text{tetrabu-$

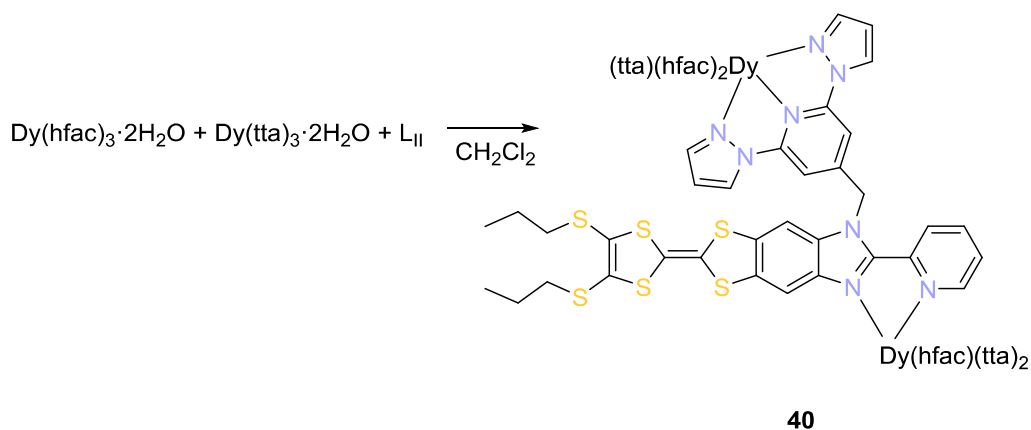
tyyliammonium) läsnä ollessa (Kuva 19). Sulfonyyli toimi reaktiossa elektrolyytinä, li-
gandina ja vastaionina.



Kuva 19. Kompleksien $[\text{Ln}(\text{hfac})_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{L}_I^+)]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Ln(III) = Dy (**37**) ja Yb (**38**)) synteetit. Ligandista L_I on piirretty selkeyden vuoksi vain sen koordinoituminen happiatomien kautta.

Kiderakenteen perusteella voitiin todeta TTF:n olevan radikaalimuodossa. Yb-kompleksi **38** ei ollut yksittäismolekyyylimagneetti, mutta Dy-kompleksilla **37** havaittiin magnetoitumisen hidas relaksaatio. Se ei kuitenkaan ollut kovin hyvä yksittäismolekyyylimagneetti, sillä hidas relaksaatio johtui pääosin eristettyjen Dy-ionien anisotropiasta. Radikaali ei suoraan yhdistänyt metallikeskuksia, joten kytkennät metallien välillä jäivät oletettavasti heikoiksi.⁴³

Myös tyyppien kautta sitoutuvaa tetratiafulvaleenijohdannaista on käytetty siltaavana ligandina lantanoidikomplekseissa. Ligandilla L_{II} (2-(1-(2,6-di(pyratsol-1-yyli)-4-metyylipyridiini)-4,5-(4,5-bis(propyyli)-tetratiafulvalenyli)-1H-bentsimidatsol-2-yyli)-pyridiini) sekä β -diketonaateilla hfac ja tta (2-tenoyylitrifluorasetonaatti) syntetisoitiin kompleksit $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{L}_{II})] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (**39**) ja $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_3(\text{tta})_3(\text{L}_{II})]$ (**40**) (Kuva 20). Ligandi L_{II} oli komplekseissa neutraalimuodossaan, mutta sen redox-ominaisuuksia tutkittiin syklistä voltammetrialla. Mittausten perusteella ligandi oli redox-aktiivinen ja mahdollista hapettaa sekä radikaalikationiksi että dikationiksi.⁴⁵



Kuva 20. Kompleksin $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_3(\text{tta})_3(\text{L}_{\text{II}})]$ (**40**) synteesi. **39** syntetisoitiin samalla tavalla, mutta pelkällä hfac:lla.⁴⁵

Ligandi L_{II} syntetisoitiin alkyloimalla 2-(4,5-(4,5-bis(propyyli)tetraiafulvalenyli)-1H-bentsimidatsol-2-yyli)-pyridiini 2,6-di(pyratsol-1-yyli)-4-(bromometyyli)pyridiinin kanssa DMF:ssa hyvällä saannolla. Kompleksit **39** ja **40** valmistettiin sekoittamalla $\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:n ja $\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:n (kompleksin **40** synteesissä) sekä L_{II} :n dikloorimeetaaniliuokset ja kiteytys suoritettiin kerrostamalla reaktioliuokset n-heksaanilla. Molemmissa komplekseissa bentsoimidatsolyylipyridiiniosaan koordinoituneen Dy(III)-ionin symmetria oli D_{4d} (*square antiprism*) ja 2,6-di(pyratsol-1-yyli)-4-pyridiiniosaan koordinoituneen D_{3h} (*tricapped trigonal prism*).⁴⁵

Sekä **39** että **40** olivat yksittäismolekyylimagneetteja, sillä dynaamisissa magneettisuuden mittauksissa havaittiin magnetoitumisen hidas relaksaatio D_{4d} -koordinoituneille Dy(III)-ioneille. Ulkoisessa magneetikentässä havaittiin kaksi erilaista relaksaatiota, jotka johtuivat Dy-ionien erilaisista koordinaatioympäristöistä. D_{4d} -koordinaatioympäristössä olevalla Dy(III):lla oli hitaampi relaksaatio kuin D_{3h} -koordinaatioympäristössä olevalla. Ligandin erilaisiin koordinaatiopaikkoihin sitoutuneilla Dy-ioneilla oli siis eroavaisuutta magneettisessa relaksaatiossa.⁴⁵

TTF-pohjaiset ligandit soveltuvat yksittäismolekyylimagneettien valmistukseen, mutta niissä radikaaliosa ei suoraan yhdistä metallikeskuksia ja siksi metallien väliset vaihtokytkenät jäävät heikoiksi. TTF-yksittäismolekyylimagneeteissa hidas relaksaatio aiheutuukin tyypillisesti lantanoidi-ionien anisotropioista. Vaikkei TTF-ligandit tämän vuoksi välttämättä olekaan erityisen potentiaalisia mahdollisimman tehokkaiden yksittäismolekyylimag-

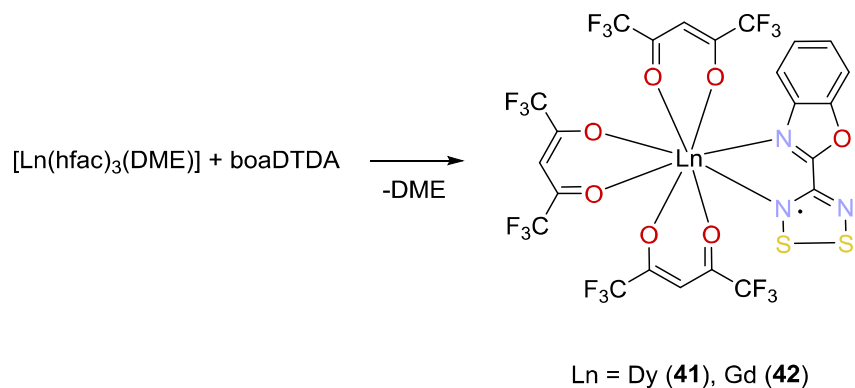
neettien valmistuksessa, niitä voidaan käyttää esimerkiksi luminesoivissa lantanoidikomplekseissa.^{42,43,44,45}

3.6 Tiatsyyli

Neutraali radikaali 1,2,3,5-ditiadiatsolyyli (DTDA) on laajalti tutkittu paramagneettinen heterosyklinen yhdiste. Radikaalia boaDTDA (4-(bentsoksatsol-2'-yyli)-1,2,3,5-ditiadiatsolyyli) on käytetty ligandina supramolekulaarisissa ja polymeerisissä systeemeissä, joilla on hidas magneettinen relaksaatio. Polymeereissä boaDTDA toimi siltana suoraan metallien välillä, mutta supramolekulaarisessa systeemissä se ei ollut varsinaisesti siltaava ligandi kahden metallikeskuksen välissä, vaan metallit linkittyivät toisiinsa kahden rikin kautta assosioituneen boaDTDA:n välityksellä.^{46,47,48}

Kompleksi $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{boaDTDA})]$ (**41**) syntetisoitiin sekoittamalla $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{DME})]$ (DME = 1,2-dimetoksietaani) ja boaDTDA CH_2Cl_2 :ssa (Kuva 21). Öljymäinen tuote kiteytettiin liuottamalla se sykloheksaaniin ja haihduttamalla kuiviin ja sublimoimalla muodostunut kiinteä aine. Kompleksista valmistettiin samalla tapaa myös Gd-analogi $[\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{boaDTDA})]$ (**42**).⁴⁶

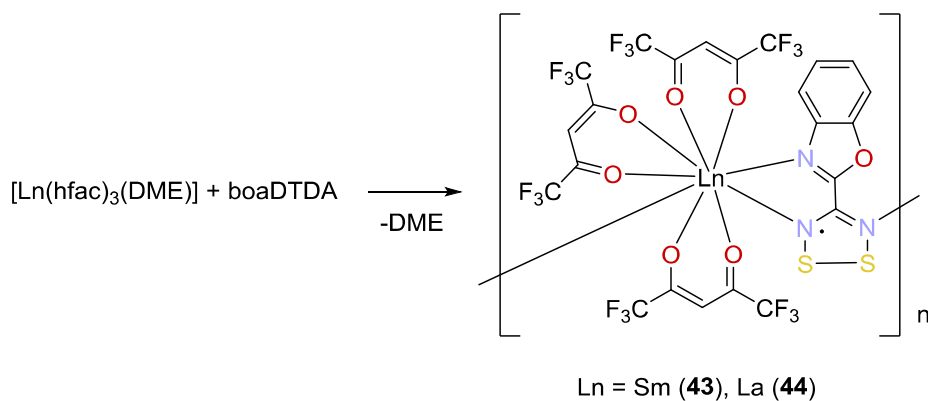
Kompleksi **41** kiteytyi $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{boaDTDA})]_2$ -pareina, joissa yksittäisten $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{boaDTDA})]$ -molekyylien eri S-atomien välillä oli molekyylien välinen vuorovaikutus. Parin molemmat Dy(III)-ionit olivat kahdeksankoordinoituneita, mutta niiden symmetriat olivat erilaiset. Lyhyin etäisyys Dy(III)-keskusten välillä oli supramolekulaarisen parin kautta, joten oli todennäköistä, että magneettinen vuorovaikutus tapahtuisi sen välityksellä.⁴⁶



Kuva 21. Kompleksien $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{boaDTDA})]$ (Ln = Dy (**41**), Gd (**42**)) synteysi.

Kompleksin **41** magneettinen susceptibiliteetti mitattiin ulkoisessa 1kOe DC magneettikentässä. Tuloksista havaittiin, etteivät assosioituneet ligandit $[\text{boaDTDA}]_2$ vaikuttaneet magneettisuuteen, sillä radikaali-radikaali -vuorovaikutuksen vuoksi radikaalit olivat diamagneettisia. AC-mittauksista puolestaan pääteltiin, että Dy(III)-ionien välillä oli heikko antiferromagneettinen kytkentä ja ilman ulkoista magneettikenttää ne toimivat yksittäismolekyylimagneettina, jolla oli hidas magneettinen relaksaatio. Gd-kompleksin **42** magneettisen susceptibiliteetin mittaukset vahvistivat päätelmän antiferromagneettisesta kytkennästä. Sen sijaan ulkoisessa 700 Oe magneettikentässä kompleksilla **41** havaittiin kaksi uniikkia lämmön vaikutuksesta tapahtuvaa relaksaatioprosessia. Ulkoisessa kentässä Dy(III)-ionien välisellä heikolla antiferromagneettisella kytkennällä ei ollut enää vaikutusta, vaan metallien relaksaatiot tapahtuivat erillisesti.⁴⁶

Neutraalilla boaDTDA-radikaalilla on syntetisoitu myös koordinaatiopolymeerit $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{boaDTDA})]_n$ (Ln = Sm (**43**)⁴⁷, La (**44**)⁴⁸) (Kuva 22). Yhdisteet **43** ja **44** valmistettiin sekoittamalla stoikiometriset määrät boaDTDA:ta ja $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{DME})]$:tä ja ne kietyttiin sublimoimalla. Yhdisteiden kiderakenteet määritettiin ja ne olivat molemmat samanlaisia 1D-koordinaatiopolymeerejä, joissa lantanoidi ja radikaali vuorottelivat.^{47,48}



Kuva 22. Koordinaatiopolymeerin $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{boaDTDA})]_n$ (Ln = Sm (**43**), La (**44**)) synteesi.

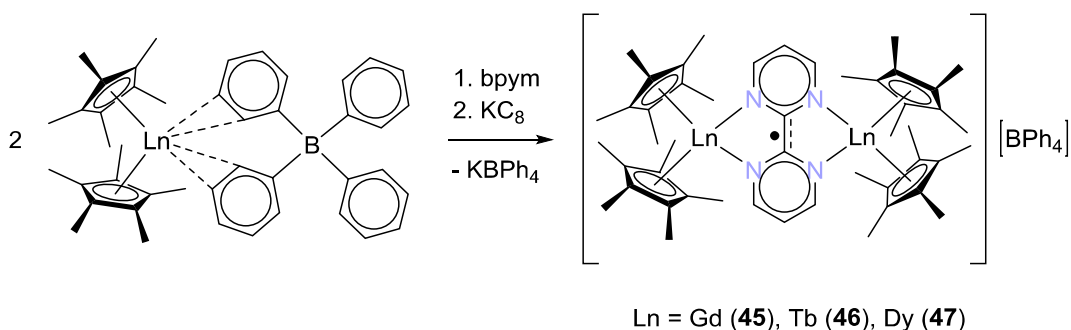
La-version **44** magneettisten ominaisuuksien mittausten perusteella boaDTDA-radikaalien välillä oli ferromagneettinen kytkentä. Kiderakenteen perusteella radikaalit olivat kuitenkin eristyksissä toisistaan, joten kytkennän täytyi tapahtua La(III)-ionien kautta. Kytkennän pääteltiin aiheutuvan supervaihtomekanismilla (*superexchange*) diamagneettisten La-ionien tyhjiin ortogonaalisten 4f- ja 5d-orbitaalien kautta. Tyhjiin 6d-orbitaalien puolestaan todettiin olevan supervaihdon kannalta merkityksellisiä.⁴⁸

Sm-polymeerin **43** magneettiset ominaisuudet määritettiin AC- ja DC-mittausdatojen avulla. Sillä havaittiin ferromagneettinen perustila eli polymeeriketjujen momenttien välillä oli vuorovaikutuksia. Momenttien väliset vuorovaikutukset aiheutuvat molekyylien välisistä spin-tiheyksien kontakteista (McConnell I mekanismi)⁴⁹. Tässä tapauksessa molekyylien välisen kytkennän pääteltiin tapahtuvan pääasiassa tiatsyylien S-atomien ja bentsoksatsolyyliin C-atomien välisten kontaktien kautta. Tämänkaltaisten systeemien magneettisuus on kuitenkin hyvin monimutkainen ilmiö, joten sen perusteellisempi ymmärtäminen vaatii lisää tutkimuksia.⁴⁷

3.7 Bipyrimidiini

Neutraalia bipyrimidiiniä (bpym) on käytetty kelatoivana ligandina jo vuosikymmeniä ja sen pelkistämisestä radikaalianioniksi $\text{bpym}^{\cdot-}$ sekä antiaromaattiseksi dianioniksi bpym^{2-} raportoitii jo vuonna 1968.⁵⁰ Myöhemmin 80- ja 90-luvuilla raportoitii radikaalin^{51,52} ja dianionisen⁵⁰ bipyrimidiinin lantanoidikomplekseja.

Kun radikaalisilloitettujen lantanoidikompleksien mahdollisuudet yksittäismolekyylimagneetteina huomattiin, myös 2,2'-bipyrimidiiniradikaalin lantanoidikompleksien $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-bpym}^\bullet)]^+$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Gd}$ (**45**), Tb (**46**), Dy (**47**)) magneettisia ominaisuuksia tutkittiin. Kompleksit syntetisoitiin sekoittamalla ensin $\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{BPh}_4)$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) ja bpym THF:ssä ja lisäämällä sitten pelkistin KC_8 (Kuva 23). Tuotteet kiteytettiin kerrostamalla THF-liuokset Et_2O :lla $-35\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Kompleksit olivat rakenteeltaan samanlaisia ja niissä oli inversiokeskus, jonka vuoksi metallikeskusten symmetriat olivat samanlaiset.⁵³



Kuva 23. Kompleksien $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-bpym}^\bullet)]^+$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Gd}$ (**45**), Tb (**46**), Dy (**47**)) synteesi.⁵³

Gd-kompleksissa **45** havaittiin voimakas antiferromagneettinen kytkentä Gd-ionien sekä radikaalin välillä, ja kytkentävakioksi määritettiin $J = -10\text{ cm}^{-1}$. Tb- ja Dy-kompleksit olivat yksittäismolekyylimagneetteja. Tb-kompleksin **46** relaksaatiovalli U_{eff} oli $44(2)\text{ cm}^{-1}$ ja Dy-kompleksin **47** $87,8\text{ cm}^{-1}$. U_{eff} -arvojen sekä magneettisen hystereesin mittauksen perusteella bipyrimidylikomplekseista Dy-versio **47** oli parempi yksittäismolekyylimagneetti kuin Tb-kompleksi **46**. Tulos oli päinvastoin kuin N_2^{3-} -silloitetuilla Dy- ja Tb-yhdisteillä, joilla Tb-versio oli parempi yksittäismolekyylimagneetti. Metallin anisotropia ei siis yksistään määritä magneettisia ominaisuuksia, vaan ligandeilla ja kytkennän voimakkuudella sekä koordinaatioympäristöllä on suuri vaikutus relaksaatioprosesseihin.⁵³

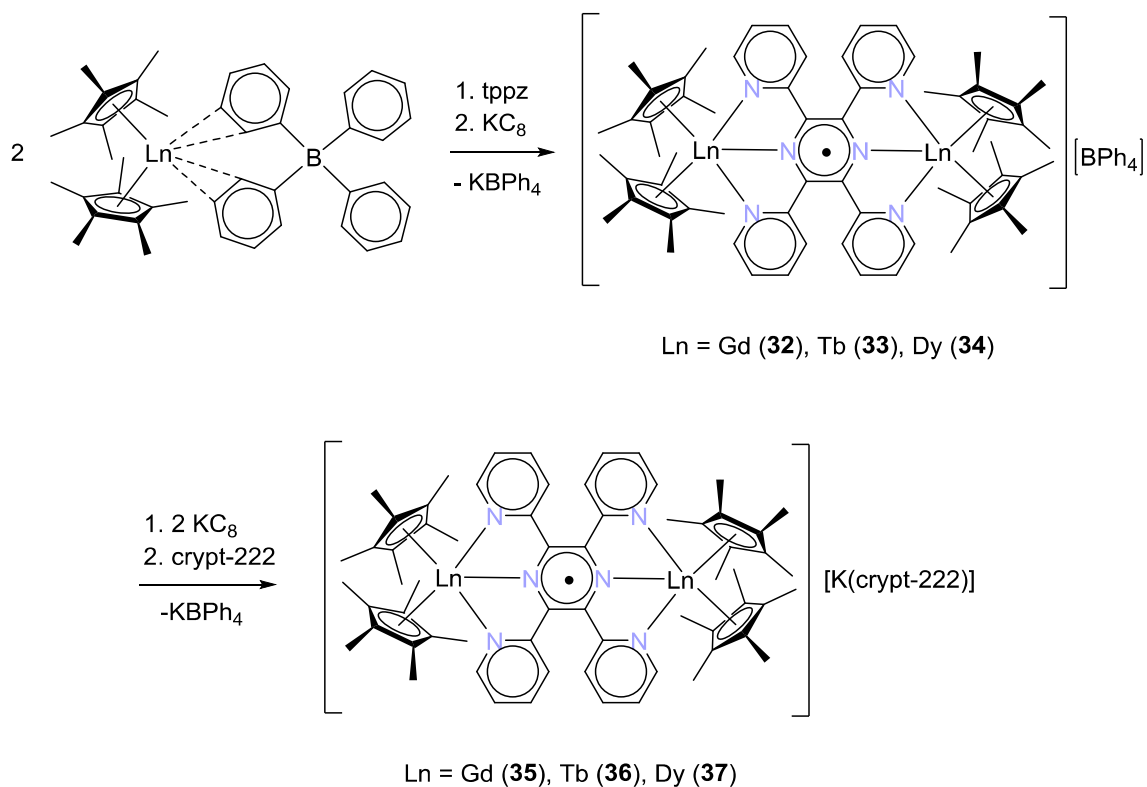
Magneettisuuden relaksaatiovallia U_{eff} komplekseissa **45**, **46** ja **47** sekä vastaavissa Ho- ja Er-yhdisteissä tutkittiin DFT- ja ab initio -menetelmillä. Laskennallisesti määritettiin lantanoidien ja bpym[•]-radikaalin väliset vaihtokytkennät ja yksittäisten lantanoidi-ionien anisotropiat, jotta voitiin tarkastella, miten ne vaikuttavat kompleksien magneettiseen anisotropiaan. Lantanoidien välisten kytkentöjen havaittiin olevan heikkoja ($J = -1,6 - -1,1\text{ cm}^{-1}$),

mutta Ln-bpym[•] -kytkennät olivat vahvempia - Tb-kompleksilla **46** $J = -18,9 \text{ cm}^{-1}$ ja Dy-kompleksilla **47** $J = -21,9 \text{ cm}^{-1}$. Laskennallisessa tutkimuksessa päästiin samaan johtopäätökseen kuin kokeellisessakin: sekä yksittäisionianisotropia että kytkentä metallin ja radikaaliligandin välillä vaikuttavat magneettisuuden relaksaatioon.⁵⁴

3.8 Tetra-2-pyridyylipyraatsiini

Siltaavien radikaaliligandien tutkimuksen myötä yhdeksi tavoitteeksi on noussut selvittää, miten radikaalin varaus vaikuttaa kytkennän voimakkuuteen ja sitä kautta relaksaatiovalliin. Tähän tarkoitukseen soveltuu hyvin 2,3,5,6-tetra(2-pyridyyli)pyraatsiini (tppz). Se on eitasomainen aromaattinen typpiligandi, joka sitoutuu kolmihampaisesti kahteen metalliin. Tppz on redox-aktiivinen ja voidaan pelkistää radikaalianioneiksi tppz^{•-} ja tppz³⁻.^{55,56}

Tppz-ligandia on käytetty komplekseissa $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-tppz}^*)][\text{BPh}_4]$ (Ln = Gd, (**48**), Tb (**49**), Dy (**50**) ja $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-tppz}^*)][\text{K}(\text{crypt-222})]$ (Ln = Gd, (**51**), Tb (**52**), Dy (**53**) (crypt-222 = 2.2.2-kryptandi). Komplekseissa **48–50** ligandi on yhdesti varautunut radikaalianioni tppz^{•-} ja komplekseissa **51–53** se on puolestaan kolmesti varautuneessa muodossa. Radikaalisilloitetut kompleksit **48–50** syntetisoitiin sekoittamalla $\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{BPh}_4) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ja tetra-2-pyridinyylipyraatsiini THF:ssa ja lisäämällä niiden seokseen KC_8 (Kuva 24). Kiteytys suoritettiin haihduttamalla THF hitaasti huoneenlämpötilassa. Komplekseista **48–50** valmistettiin edelleen kompleksit **51–53** sekoittamalla niitä ensin KC_8 :n ja sitten 2.2.2-kryptandin kanssa THF:ssa. Kompleksit kiteytettiin THF-liuoksesta $-35 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Kompleksit **48–50** olivat rakenteellisesti samankaltaisia ja niiden kaikki Ln(III)-keskukset olivat yhdeksänkoordinoituneita. Pelkistäminen komplekseiksi **51–53** muutti hieman joitakin sidospituuksia ja -kulmia.⁵⁶



Kuva 24. Kompleksien $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-tppz}^\bullet)][\text{BPh}_4]$ (Ln = Gd, (**48**), Tb (**49**), Dy (**50**) ja $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-tppz}^\bullet)][\text{K}(\text{crypt-222})]$ (Ln = Gd, (**51**), Tb (**52**), Dy (**53**) synteesit.⁵⁶

Gd-kompleksien kytkentävakiot määritettiin magneettisen susceptibiliteetin mittausdatasta. Kompleksien **48** ja **51** Gd-ionien ja radikaalin väliset kytkentävakiot J olivat -6.91 cm^{-1} ja -6.29 cm^{-1} , eli kytkentä oli kummassakin antiferromagneettinen. Vaikka tppz:n varaus komplekseissa oli erilainen, kytkennät olivat samaa suuruusluokkaa. Komplekseilla **49** ja **50** havaittiin hidas magneettinen relaksaatio, mutta niiden U_{eff} -arvot olivat melko pieniä. Kompleksin **50** estolämpötila oli 2,8 K ja sillä havaittiin magneettinen hystereesi alle 3,25 K:ssa. Tppz-radikaalilla silloitettujen kompleksien U_{eff} -arvot olivat pienempiä kuin hyvin samankaltaisten bipyrimidiinikompleksien **46** ja **47**.⁵³ Tppz-komplekseissa magneettinen kytkentä oli heikompi, mikä johtunee siitä, ettei tppz-ligandi ole tasomainen kuten bpym.⁵⁶

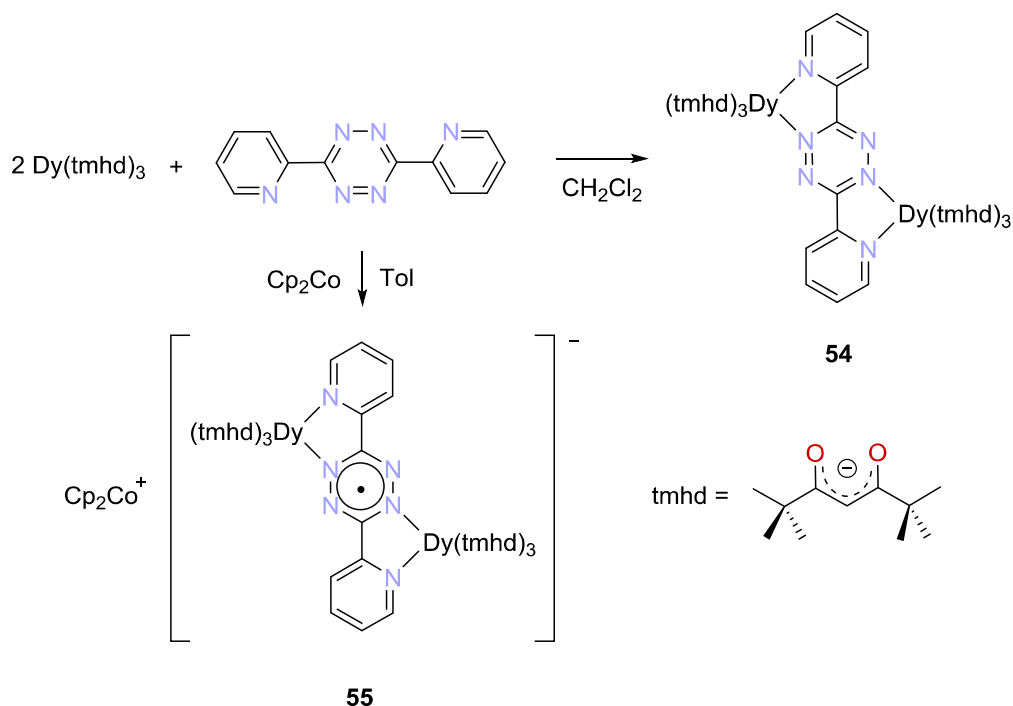
Trianionisella radikaalilla silloitetuilla komplekseilla **52** ja **53** ei havaittu hidasta magneettista relaksaatiota siitä huolimatta, että Gd-version **51** kytkentävakio oli samaa luokkaa kuin monoanionisenkin. Laskennallisten tutkimusten perusteella trianionisen tppz^{3-} :n perustila olisi dupletti ja sen Ln(III)-keskuksia kohti suuntautuva spin-tiheys olisi erilainen kuin mo-

noanionisella ligandilla. Siksi kompleksien magneettiset ominaisuudet olivat erilaiset. Tämänkin tutkimuksen tulokset alleviivasivat kompleksin symmetrian merkitystä yksittäismolekyyylimagneettien menestyksekkäässä suunnittelussa ja syntetisoinnissa.⁵⁶

3.9 2-Pyridyylitetratsiini

Siltaava ligandi 3,6-bis(2-pyridyyli)-1,2,4,5-tetratsiini (bptz) sitoutuu kaksihampaisesti tyypiomien kautta kahteen metalliatomiin. Sitä on käytetty ligandina siirtymämetallikomplekseissa ja sen pelkistyspotentiaali radikaaliksi on pienempi kuin esimerkiksi bipyrimidiinillä.^{57,58,59}

Ligandilla bptz on syntetisoitu myös ilmassa poikkeuksellisen pysyvät lantanoidikompleksit $[\text{Dy}(\text{tmhd})_3]_2(\text{bptz})$ (**54**) ja $[\text{Cp}_2\text{Co}][\{\text{Dy}(\text{tmhd})_3\}_2(\text{bptz})]$ (**55**) (tmhd = 2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidionaatti) (Kuva 25). Nämä ovat ensimmäisiä harvinaisten maa-metallien ja orgaanisen siltaavan ligandin komplekseja, jotka on eristetty sekä neutraalina että radikaalina. Neutraali kompleksi **1** syntetisoitiin sekoittamalla stoikiometriset määrät $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$:a ja bptz:a dikloorimetaanissa huoneenlämpötilassa. Sen jälkeen liuotin haihdutettiin ja kompleksi kiteytettiin kylmästä pentaanista. Radikaali kompleksi **55** valmistettiin pelkistämällä bptz tolueenissa Cp_2Co :n kanssa ja lisäämällä sen jälkeen $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$. Myös **55** kiteytettiin pentaanista.⁶⁰



Kuva 25. Kompleksien $[\text{Dy}(\text{tmhd})_3]_2(\text{bptz})$ (**54**) ja $[\text{Cp}_2\text{Co}][\{\text{Dy}(\text{tmhd})_3\}_2(\text{bptz})]$ (**55**) synteesit.⁶⁰

Kompleksien **54** ja **55** kiderakenteet määritettiin yksikideröntgenkristallografialla. Kompleksissa **54** Dy-ionit olivat kahdeksankoordinoituneita ja kompleksin symmetria oli D_{4d} . Myös kompleksin **55** symmetria oli D_{4d} ja Dy-ionien koordinaatioluku oli 8, mutta Cp_2Co^+ -vastaionin vuoksi kompleksi **55** kiteytyi hieman eri tavalla kuin **54**. Neutraalissa kompleksissa **54** bptz-ligandi oli tasomainen, mutta radikaalissa kompleksissa **55** ligandi ei ollut tasomainen sen ja vastaionin välisen vuorovaikutuksen vuoksi.⁶⁰

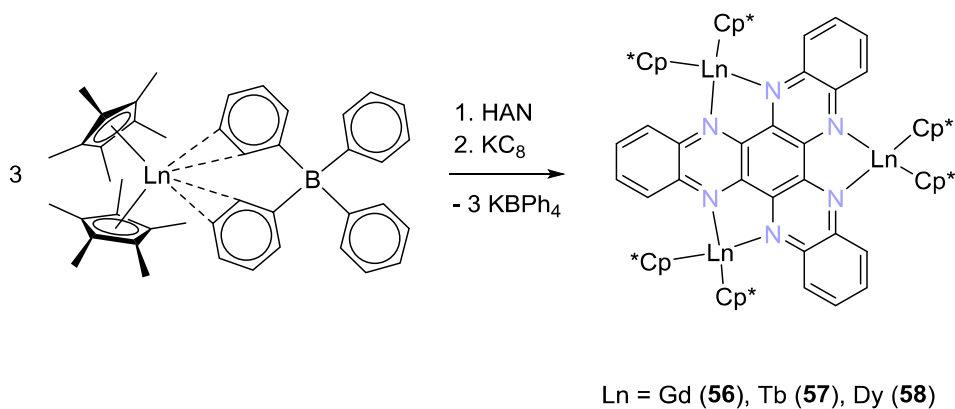
Magneettisen susceptibiliteetin AC mittauksissa havaittiin, että neutraalilla kompleksilla **54** magneettinen relaksaatio tapahtui kvanttitunneloitumismekanismilla. Sille ei voitu määrittää U_{eff} -arvoa kvanttitunneloitumisen voimakkuuden vuoksi, joten se ei ollut hyvä yksittäismolekyyylimagneetti. Sen sijaan radikaalisilloitetulla kompleksilla **55** havaittiin lämpötilasta riippuvainen magneettinen relaksaatio ja sen U_{eff} oli melko vaatimaton $8,62 \text{ cm}^{-1}$ (12,4 K). Mielenkiintoisinta kompleksissa **55** oli sen pysyvyys ilmassa. Muut tähän mennessä syntetisoidut radikaalisilloitetut lantanoidikompleksit ovat erittäin ilmaherkkiä, mutta kompleksin **55** magneettiset ominaisuudet eivät muuttuneet merkittävästi, vaikka sitä säilytettiin kaksi viikkoa kontaktissa ilman kanssa. Kompleksin pysyvyys johtuu todennäköisesti

sen rakenteesta, jossa tmhd-ligandien *tert*-butyyliiryhmät ja vastaioni Cp_2Co^+ suojaavat radikaalia hapelta ja vedeltä.⁶⁰

3.10 Heksa-atsatrinaftyleeni

Heksa-atsatrinaftyleeni (HAN) on polyaromaattinen yhdiste, joka voi koordinoitua typpien kautta kaksihampaisesti kolmeen metalli-ioniin. HAN on molekyyli- ja elektronirakenteeltaan ainutlaatuinen ligandi, sillä se on tasomainen ja erittäin symmetrinen (D_{3d}) molekyyli. Lisäksi se on π -orbitaalirakenteensa vuoksi elektrokemiallisesti monipuolinen yhdiste. HAN voidaan pelkistää $[\text{HAN}]^{3-}$ - ja $[\text{HAN}]^{\cdot-}$ -radikaalianioneiksi.^{61,62}

Toistaiseksi on julkaistu yksi tutkimus, jossa on syntetisoitu HAN:n lantanoidikomplekseja. Kompleksit $[\text{Ln}_3\text{Cp}^*_6(\mu_3\text{-HAN}^{3-})]$ (Ln = Gd (**56**), Tb (**57**), Dy (**58**)) valmistettiin sekoittamalla $[\text{LnCp}^*_2(\text{BPh}_4)]$ ja HAN THF:ssä (Kuva 26). Sitten HAN pelkistettiin KC_8 :lla trianioniseksi $[\text{HAN}]^{3-}$ -radikaaliksi. Kompleksit uudelleenkitetyttiin konsentroidusta THF-liuksesta.⁶³



Kuva 26. Kompleksien $[\text{Ln}_3\text{Cp}^*_6(\mu_3\text{-HAN})]$ (Ln = Gd (**56**), Tb (**57**), Dy (**58**)) synteisi.

Yhdisteiden **57** ja **58** kiderakenne määritettiin ja ne olivat samanlaisia kolmiomaisia komplekseja. Gd-versiosta **56** ei saatu riittävän hyviä kiteitä, joten sen kiderakennetta ei voitu määrittää. Kompleksien magneettiset susceptibiliteetit mitattiin ja niiden perusteella kaikki kolme Ln(III)-ionia olivat kytkeytyneet radikaaliin antiferromagneettisesti. Kompleksin **56**

kytkentävakio Gd(III)-ionin ja radikaalin välillä oli $-5,0 \text{ cm}^{-1}$, eli kytkentä oli suhteellisen voimakas. Dy-kompleksilla **58** havaittiin hidas magneettinen relaksaatio ja sen U_{eff} oli 51 cm^{-1} . Sillä oli myös alle 3,5 K lämpötilassa magneettinen hystereesi, jossa havaittiin kompleksin pysyvää magnetisoitumista (*remnant magnetization*).⁶³

Trinukleaariset HAN-kompleksit ovat ensimmäisiä raportoituja yhdisteitä, joissa enemmän kuin kaksi lantanoidia ovat kytkeytyneet radikaalisillalla. Radikaalin aiheuttaman voimakkaan kytkennän vuoksi kompleksin **58** relaksaatioaika oli pidempi ja hystereesi voimakkaampi kuin muilla samankaltaisilla trinukleaarisilla komplekseilla.⁶³

4 Yhteenveto

Siltaava pyridiinifunktionalisoitu nitronyyli-nitroksidiligandi NIT-4py oli ensimmäinen siltaava radikaaliligandi, jota käytettiin lantanoidikompleksissa. Sen kompleksilla $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NIT-4py})_2]$ havaittiin hidas magneettinen relaksaatio, jonka pääteltiin johtuvan radikaalin ja metallien välisestä kytkennästä. Tuloksen seurauksena redox-aktiivisten ligandien vaikutusta lantanoidikompleksien magneettisuudelle alettiin tutkia laajalti. Erityisesti N_2^{3-} -radikaalin on havaittu aiheuttavan voimakkaan kytkennän ja sen Tb(III)-kompleksin T_b oli aikanaan ennätysellisen korkea. Sittenmin on raportoitu myös useiden aromaattisten orgaanisten redox-aktiivisten yhdisteiden lantanoidikomplekseja. Niiden tutkimus on osoittanut, miten tärkeää kompleksin symmetria on magneettisen relaksaation kannalta.

Magneettisuuden relaksaatioon vaikuttavat tutkimusten mukaan siis metalli-ionin magneettinen anisotropia, kompleksin symmetria sekä kytkennät ligandien ja metallien välillä. Nämä tekijät huomioon ottaen voidaan yrittää rationaalisesti suunnitella yksittäismolekyylimagneetteja. Lantanoidikompleksien magneettisuus on kuitenkin hyvin monimutkaista ja sitä ei toistaiseksi pystytä ennustamaan aivan tarkalleen teoreettisin menetelmin, joten teoriassa hyvä yksittäismolekyylimagneetti ei välttämättä olekaan sitä käytännössä. Ennen kuin alalla voidaan odottaa todellisia läpimurtoja, on tehtävä vielä runsaasti perustutkimusta.

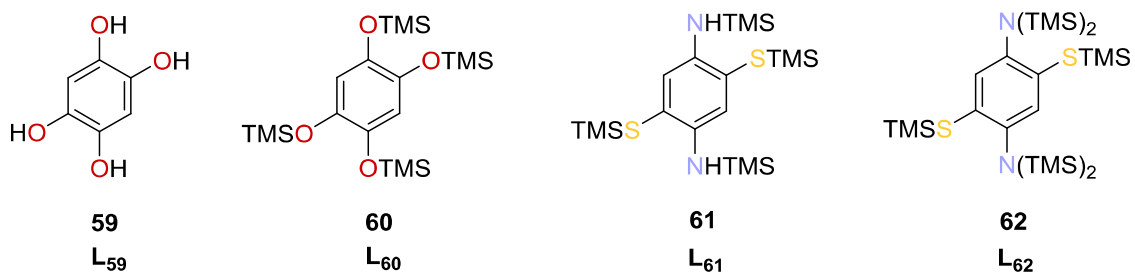
II Kokeellinen osa

5 Työn tarkoitus

Redox-aktiivisia siltaavia ligandeja, kuten esimerkiksi nitronyyli-nitroksideja^{21,24}, N_2^{3-} -radikaaleja^{17,33} ja indigoja⁴¹ käyttämällä on onnistuttu valmistamaan dinukleaarisia lantanoidikomplekseja, jotka ovat yksittäismolekyylimagneetteja. Paramagneettisten radikaaliligandien spineillä on yleisesti havaittu olevan voimakas suora vaihtokytkentä (*exchange interaction*) metallien kanssa.²

Yksittäismolekyylimagneeteissa on tavallisesti käytetty ligandeja, jotka sitoutuvat kovan donorin, yleensä hapen tai typen kautta. Kuitenkin käyttämällä pehmeitä donoreita, kuten rikkiä, saattaa olla mahdollista valmistaa parempia yksittäismolekyylimagneetteja. Pehmeät donorit voivat vahvistaa lantanoidi-ionien välistä magneettista vaihtoa ja ne muodostavat lantanoidi-ionien ympärille erilaisen kidekentän kuin kovat donorit. Kidekenttäefektit vaikuttavat suoraan magneettiseen relaksaation, joten pehmeiden donoreiden kautta sitoutuvia ligandeja tutkimalla voidaan löytää uudenlaisia yksittäismolekyylimagneettien valmistukseen soveltuvia materiaaleja.⁶⁴

Aiemmin ei ole raportoitu dinukleaarisisista lantanoidikomplekseista, joissa redox-aktiivinen siltaava ligandi koordinoituu rikkiatomien kautta. Tässä työssä valmistettiin neljä redox-aktiivista siltaavaa ligandia ja tutkittiin, muodostavatko ne dinukleaarisia komplekseja yttriumin yhdisteiden kanssa (Kuva 27). 1,2,4,5-Tetrahydroksibentseeni (**59**) ja sen silyloitu johdannainen **60** koordinoituvat metalleihin happien kautta. Ligandista **59** on tarkoitus myöhemmin valmistaa rikkianalogi, jossa hydroksyyli-ryhmät on korvattu tioliryhmillä. N,N'-Bis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (**61**) ja sen täysin silyloitu johdannainen **62** puolestaan koordinoituvat metalleihin rikki- ja typpiatomien kautta.

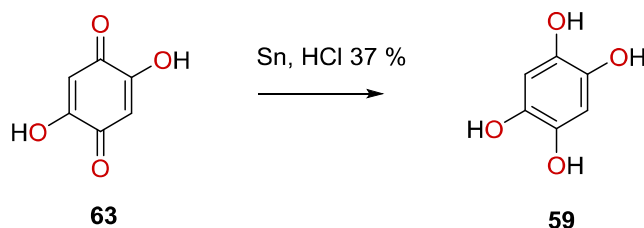


Kuva 27. Työssä valmistetut ligandit (TMS = trimetyylisilyyli).

Testireaktioissa käytettiin yttrium(III)yhdisteitä, sillä yttrium on edullisempaa kuin lantanoidit, mutta reaktiivisuudeltaan hyvin samankaltainen. Lisäksi Y(III) on diamagneettinen ioni, joten sen reaktioita ja kompleksiyhdisteitä voidaan tutkia NMR-spektroskopian avulla, mikä helpottaa huomattavasti yhdisteiden karakterisointia ja reaktioiden seuranta. Onnistuneita kompleksien synteesejä voidaan jatkossa kokeilla myös yksittäismolekyyylimagneettien valmistukseen soveltuvien lantanoidien, kuten dysprosiumin kanssa. Kokeellinen osuus jakautuu kahteen osaan, joista ensimmäisessä käydään läpi ligandien valmistaminen ja toisessa tarkastellaan niiden kompleksointireaktioita.

6 Syntetisoidut yhdisteet ja tulosten tarkastelu

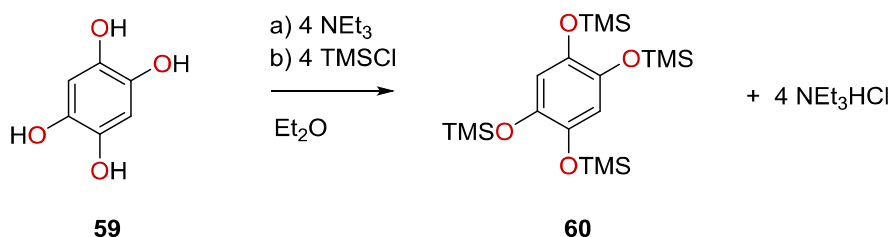
6.1 1,2,4,5-Tetrahydroksibentseeni (59)



Kuva 28. Reaktio (1): Ligandin **59** pelkistys tinan avulla 2,5-dihydroksi-1,4-bentsokinonista (**63**).

1,2,4,5-tetrahydroksibentseeni (**59**) on siltaava ligandi, joka koordinoituu metalleihin happiatomien kautta. Ligandi **59**:n reaktioita tutkittiin ajatuksena valmistaa myöhemmin yhdisteen rikkianalogi, jossa hydroksyyliyhdyntien tilalla ovat tiolit. Ligandi valmistettiin kirjallisuuslähteen mukaan pelkistämällä 2,5-dihydroksi-1,4-bentsokinonia refluksuimalla sitä tinarakeiden kanssa väkevässä HCl-liuoksessa (Kuva 28). Tuote uudelleen kiteytettiin THF:sta. Uudelleen kiteytetty **59** oli ^1H NMR:n perusteella puhdasta, mutta saanto jäi melko heikoksi (38 %). Valmis ligandi kuivattiin vakuuissa ja sitä säilytettiin valolta suojattuna, sillä se hajoaa valon vaikutuksesta.⁶⁵

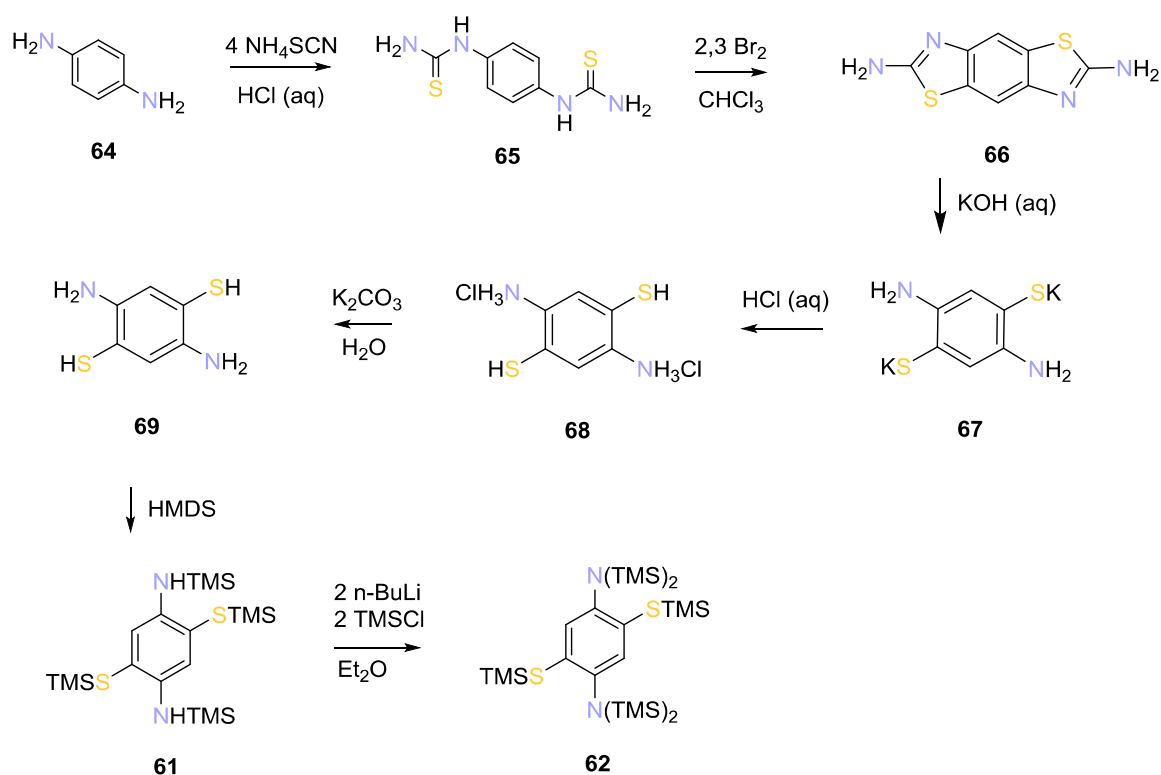
6.2 [1,2,4,5-Fenyleenitetrakis(oksi)]tetrakis(trimetyylisilyyli) (**60**)



Kuva 29. Reaktio (2): Ligandin **60**:n valmistaminen silyloimalla **59**:stä.

[1,2,4,5-Fenyleenitetrakis(oksi)]tetrakis(trimetyylisilyyli) (**60**) valmistettiin deprotonoimalla **59** trietyyliamiinilla ja silyloimalla syntynyt suola trimetyylisilyylikloridilla (TMSCl) (Kuva 3). Valmis tuote eristettiin kohtuullisella saannolla (51 %) suodattamalla reaktioliuos ja haihduttamalla eetteri vakuuissa. $^1\text{H NMR}$:n perusteella tuote oli puhdasta.

6.3 N,N'-Bis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (61**) ja N,N,N',N'-Tetrakis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (**62**)**

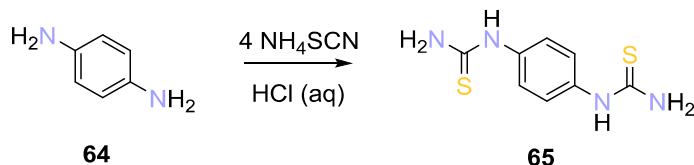


Kuva 30. Ligandien **61** ja **62** synteesireitti.

N,N'-Bis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (**61**) ja N,N,N',N'-Tetrakis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (**62**) koordinoituvat metalleihin typpi- ja rikkiatomien kautta. Ligandi **61** valmistettiin useampivaiheisen synteesireitin kautta Preussin raportoimia reaktioita mukailien.⁶⁶ Ligandi **62** valmistettiin **61**:stä korvaamalla silyyliryhmällä myös typen protonit. Kuva 30 on esitetty

koko synteesireitti välituotteineen (**64–69**). Seuraavaksi käydään läpi ligandien valmistusreaktio kerrallaan.

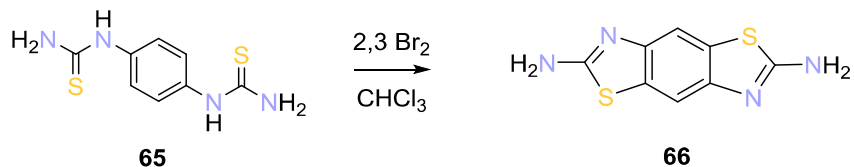
6.3.1 1,4-Fenyleeni-bis(tiourea) (**65**)



Kuva 31. Reaktio (3): **65**:n valmistus parafenyleenidiamiinista (**64**) ammoniumtiosyanaatilla.

65 valmistettiin 1,4-fenyleenidiamiinista refluksimalla sitä ammoniumtiosyanaatin kanssa 2 M HCl-liuoksessa argonatmosfäärissä (Kuva 31). Tuote pestiin metanolilla ja kuivattiin vakuudessa. ¹H NMR:n perusteella **65**:ssä oli pieniä epäpuhtauksia, jotka eivät haitanneet jatkokäyttöä ja reaktion saanto oli 82 %.

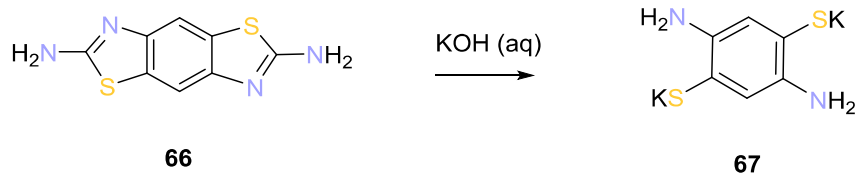
6.3.2 Bentso[1,2-*d*:4,5-*d'*]bistiatsoli-2,6-diamiini (**66**)



Kuva 32. Reaktio (4): **66**:n valmistaminen Hegershoffin reaktiolla.

66 valmistettiin **65**:stä Hegershoffin reaktiolla hyvällä saannolla (74 %) (Kuva 32).⁶⁷ Tuote ei ollut puhdasta, vaan ¹H NMR:ssä DMSO-*d*₆:ssa nähtiin tuotteen lisäksi lähtöaineen signaalit 9.63 ja 7.33 ppm. Suurin osa lähtöaineesta saatiin pestyä pois kieuvan kuumalla etanolilla, johon tuote ei ole liukoinen. Epäpuhtaudesta huolimatta tuotetta voitiin käyttää synteesireitin seuraavassa vaiheessa.

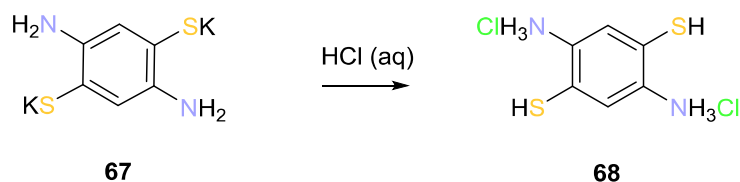
6.3.3 2,5-Diamino-1,4-bentseeniditiolin kaliumsuola (67)



Kuva 33. Reaktio (5): **67**:n valmistaminen KOH:n avulla.

67 valmistettiin refluksaamalla yhdistettä **66** KOH-liuoksessa argonatmosfäärissä (Kuva 33). Valmis **67** kiteytyi ulos liuoksesta jäähauteessa. Yhdistettä **67** ei sen ilmaherkkyuden vuoksi karakterisoitu sellaisenaan, vaan tästä vaiheesta jatkettiin suoraan **68**:een.

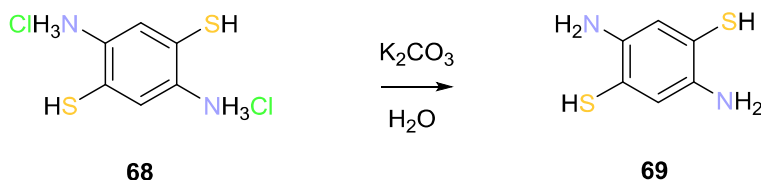
6.3.4 2,5-Diamino-1,4-bentseeniditiolidihydrokloridi (68)



Kuva 34. Reaktio (6): **68**:n valmistaminen kaliumsuolasta.

68 valmistettiin liuottamalla **67** degassoituun H₂O:hon ja lisäämällä varovaisesti jäähauteessa väkevää HCl-liuosta (Kuva 34). Preuss käytti laimeaa HCl:a,⁶⁶ mutta väkevän havaittiin toimivan paremmin. **68** kiteytyi ulos liuoksesta välittömästi väkevän HCl:n lisäämisen jälkeen. Se uudelleenkiteytettiin kahdesti H₂O:sta ja HCl:sta. Tuote oli ¹H NMR:n perusteella puhdasta ja saanto oli (**66**:sta laskettuna) 51 %.

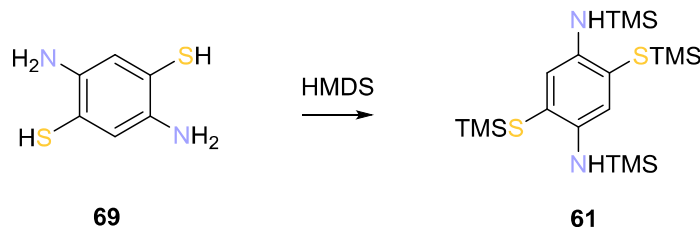
6.3.5 2,5-Diamino-1,4-bentseeniditioli (69)



Kuva 35. Reaktio (7): **69**:n valmistaminen kloorisuolasta.

69 valmistettiin kloorisuolasta (**68**) neutraloimalla se heikolla emäksellä (K_2CO_3) (Kuva 35). Tässä reaktiossa oli tärkeää seurata pH:n muutosta ja lopettaa emäksen lisääminen, kun pH oli 7. Näin saatiin puhdasta tuotetta mahdollisimman hyvällä saannolla eikä kaliumsuolaa päässyt muodostumaan. Tuote pestiin kolme kertaa metanolilla ja saanto oli 50 %. ^1H NMR:n perusteella tuote oli puhdasta.

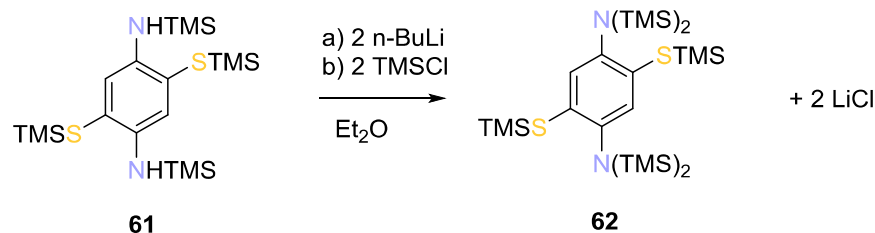
6.3.6 N,N'-Bis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyli)tio]bentseeni (61)



Kuva 36. Reaktio (8): Ligandin **61** valmistaminen HMDS:llä **69**:stä.

Ligandi **61** valmistettiin refluksoimalla yhdistettä **69** HMDS:ssa (heksametyylidisilatsaani) argon-atmosfäärissä (Kuva 36). Refluksoinnin jälkeen tuote kiteytyi ulos liuoksesta sen jäähtyessä. Tuote uudelleenkiteytettiin toluenista. ^1H NMR:n perusteella tuote oli puhdasta ja reaktion saanto oli 70 %.

6.3.7 N,N,N',N'-Tetrakis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyli)tio]-bentseeni (62)



Kuva 37. Reaktio (9): Ligandin **62** valmistus silyloimalla **61**:stä.

Ligandi **62** valmistettiin ligandista **61** hyvällä saannolla (88 %) korvaamalla typpien toisetkin protonit silyyliryhmillä. Ensin **61** deprotonoitiin n-butyylilitiumilla, minkä jälkeen lisättiin kaksi ekvivalenttia trimetyylisilyylikloridia (Kuva 37). Reaktiota sekoitettiin 18 tuntia, sillä steeristen esteiden vuoksi silyyliryhmät sitoutuvat typpien melko hitaasti. Tuote uudelleenkiteytettiin asetonitriilistä ja ¹H NMR:n perusteella se oli puhdasta.

6.4 Metallikompleksit

Syntetisoituja ligandeja kokeiltiin kompleksoida Y(CpMe)₃:n ja YCl₃:n kanssa. Y(CpMe)₃:a käytettiin sen liukoisuuden vuoksi. YCl₃:a käytettiin, koska 2,5-dihydroksi-1,4-bentsokinonin ja LnCl₃:n komplekseissa lantanoidi-ionit ovat pentagonaalisessa bipyramidisessä koordinaatiopiirissä. Pentagonaalisen bipyramidisen koordinaatiopiirin omaavat lantanoidit ovat osoittautuneet hyviksi yksittäismolekyyli-magneeteiksi pääryhmien kemian tutkimusryhmän aiempien, vielä julkaisemattomien tulosten mukaan. Tämän työn ligandeilla pyrittiin valmistamaan samankaltaisia yhdisteitä. Kompleksointireaktioita suoritettiin sekä koordinoivissa liuottimissa (tetrahydrofuraani, dietyylieetteri) että ei-koordinoivassa liuotimessa (tolueeni). Osassa reaktioita kokeiltiin käyttää vahvoja emäksiä (n-butyylilitium ja trietyyliamiini) ligandien deprotonointiin. Lisäksi silyyliryhmien poistamiseen käytettiin fluoria sisältäviä reagensseja. Kaikki tehdyt kompleksointireaktiot on koottu taulukkoon 1.

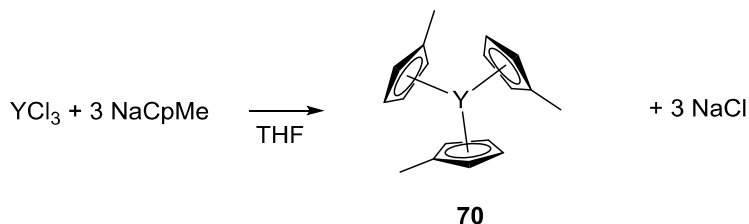
Taulukko 1. Suoritetut reaktiot.

Reaktio	Ligandi	Tuote	Metalliyhdiste	Muut reagenssit	Liutin	Lämpötila (°C)
(11)	59	71	YCl ₃	NEt ₃	THF	20
(12 ^a)	59	72	Y(CpMe) ₃		Tol	110
(13)	59	72	Y(CpMe) ₃	n-BuLi	Tol	20
(14 ^a)	59	73	Y(CpMe) ₃		THF	67
(15)	59	73	Y(CpMe) ₃		THF	20
(16)	60	74	YCl ₃	TBAF	THF	20
(17)	60	75	YCl ₃	18-kruunu-6, KF	THF	20
(18)	60	75	YCl ₃	18-kruunu-6, KF	THF	66
(19)	61	76	YCl ₃	n-BuLi	THF	20
(20 ^a)	62	77	YCl ₃		THF	66
(21)	62 kat.	78	YCl ₃		THF	66
(22 ^a)	62	79		18-kruunu-6, KF	THF	70
(23 ^b)	62	79		18-kruunu-6, KF	Tol-d8	110

a = reaktio tehtiin myös NMR-skaalassa, b = reaktio tehtiin vain NMR-skaalassa, NEt₃ = trietyyliamiini, n-BuLi = n-butyylilitium, TBAF = tetrabutyyliammoniumfluoridi, kat. = katalyyttinen määrä

Tässä luvussa käydään läpi kokeillut reaktiot ja tarkastellaan niiden perusteella ligandien käyttökelpoisuutta dinukleaaristen kompleksien valmistuksessa.

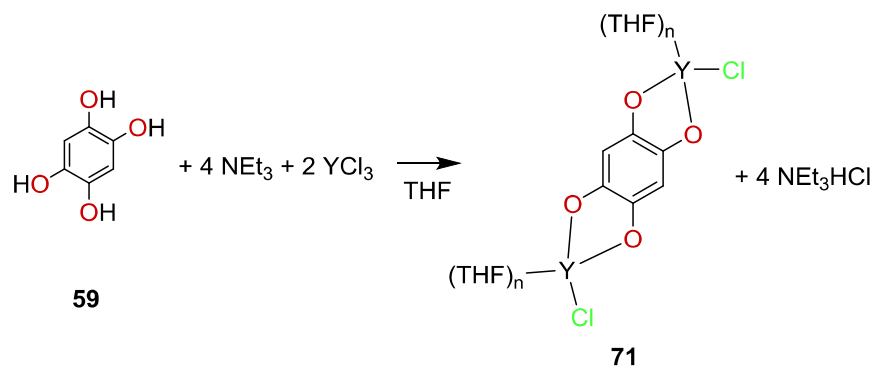
6.4.1 Tris(metyylisyklopentadienyli)yttrium(III) (**70**)



Kuva 38. Reaktio (10): Y(CpMe)₃ (**70**):n valmistaminen transmetallaatioreaktiolla.

$Y(CpMe)_3$ **70** valmistettiin transmetallaatioreaktiolla yttriumkloridista ja natriummetyyli-syklopentadienidistä (Kuva 38). Reaktio suoritettiin sekoittamalla ja refluksuimalla lähtöaineita THF:ssä ja tuote puhdistettiin sublimoimalla se kolme kertaa vakuuissa. Sublimoitu tuote oli 1H NMR:n perusteella puhdasta.

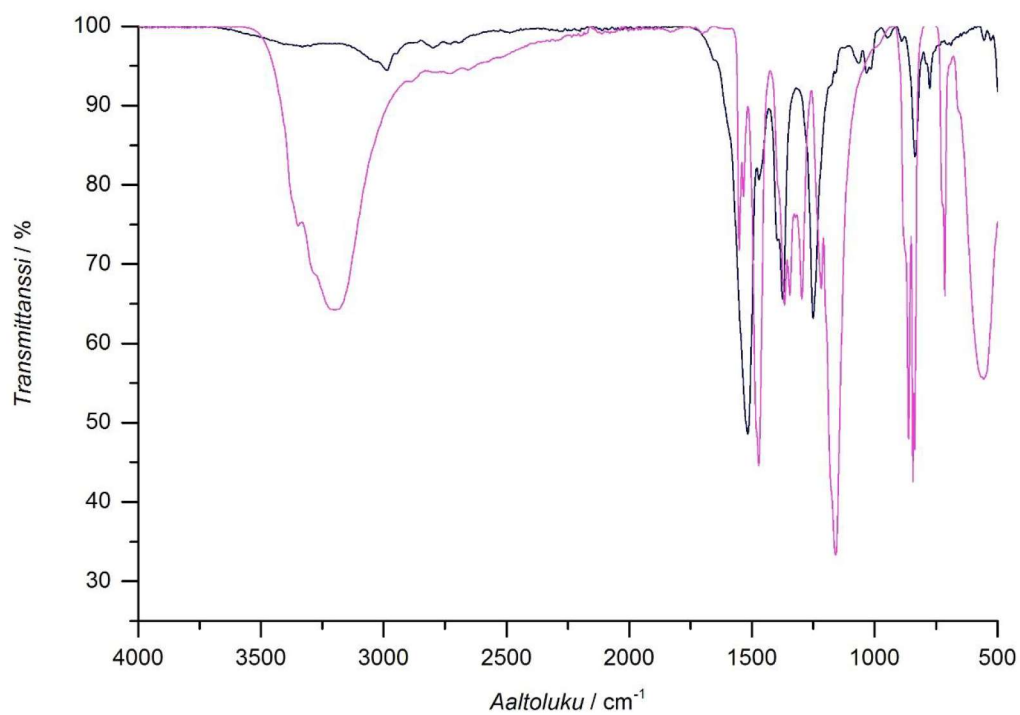
6.4.2 $L_{59}[YCl(THF)_n]_2$ (**71**)



Kuva 39. Reaktio (11). Tuotteeseen voi olla koordinoitunut useampia THF:ja ja se voi olla dinukleaarisen sijaan polymeerinen.

Kompleksi **71** valmistettiin deprotonoimalla ligandi **59** trietyyliamiinilla ja kompleksoimalla se yttriumkloridin kanssa THF:ssä (Kuva 39). Tuoteseos pestiin asetonitriilillä. Asetonitriiliuutos haihdutettiin kuiviin ja jäännöksestä mitattiin IR-spektri, jonka perusteella asetonitriiliuutos oli puhdasta trietyyliammoniumkloridia (Liite 1). Reaktiosta saatiin siis eristettyä oikea sivutuote, mikä osoitti reaktion toimivan. Asetonitriilipesun jälkeen tuote pestiin vielä THF:lla.

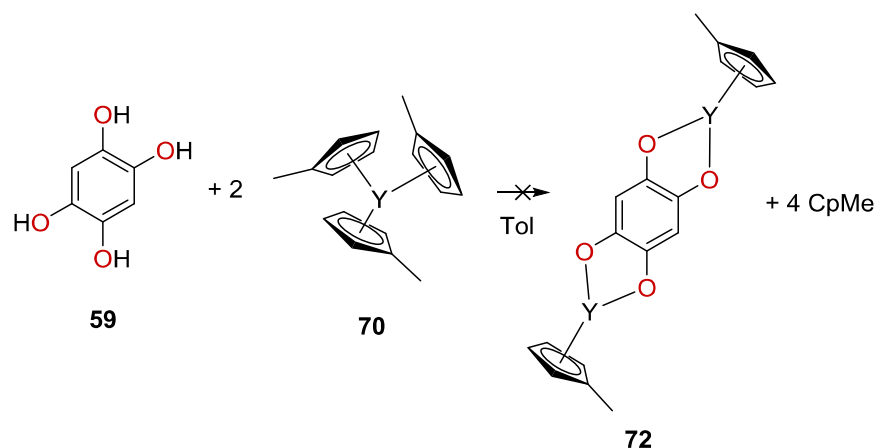
Tuotetta kokeiltiin liuottaa heksaaniin, dikloorimetaaniin, THF:iin, bromibentseeniin, dimetoksietaaniin, asetonitriiliin, tolueniin ja kloroformiin, mutta se ei liennut näistä mihinkään niin hyvin, että NMR-spektrien mittaaminen tai kiteyttäminen olisi onnistunut. Tuotteesta mitattiin IR-spektri (Kuva 40). Tuotteen IR-spektrissä ei näkynyt enää OH-vibraatioita aaltoluviilla $3350 - 3200\text{ cm}^{-1}$, mikä viittasi deprotonoinnin onnistumiseen ja kompleksin muodostumiseen. Tuotteeseen kuitenkin jäi alkuaineanalyysin perusteella jotakin tyyppipitoista ainetta, mikä saattoi johtua joko siitä, että siihen oli koordinoitunut asetonitriilejä tai se sisälsi pienen määrän trietyyliammoniumkloridia epäpuhtautena.



Kuva 40. Yhdisteen **71** (tummansininen) ja ligandin **59** (violetti) IR-spektrit.

Voitiin todeta, että ligandi **59** todennäköisesti muodosti jonkinlaisen kompleksin yttriumkloridin kanssa, mutta tuotteen niukkaliukoisuuden vuoksi sen kiinteän tilan kiderakennetta ei pystytty karakterisoimaan.

6.4.3 L₅₉[YCpMe]₂ (72)

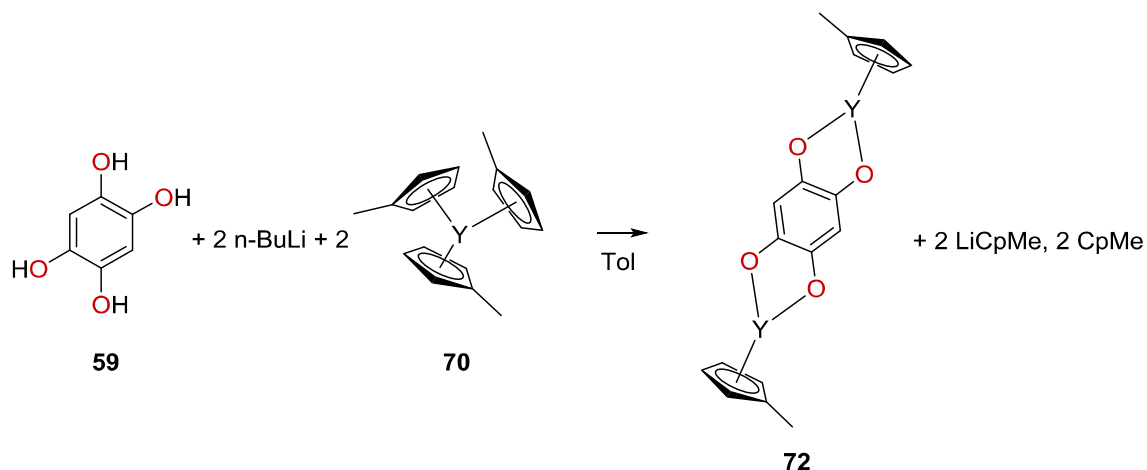


Kuva 41. Reaktio (12).

Yhdiste **72** kokeiltiin valmistaa kompleksoimalla ligandi **59** Y(CpMe)₃:n kanssa ilman erillistä deprotonointia (Kuva 41). Reaktio (12) suoritettiin tolueenissa, joka on ei-koordinoiva liuotin ja ei siten osallistu kompleksin muodostamiseen. Reaktion etenemistä seurattiin myös NMR-skaalassa deuteroidussa tolueenissa.

NMR-skaalan kokeen perusteella reaktiota ei tapahtunut. ¹H NMR -spektri mitattiin reaktioseoksesta heti sen valmistamisen jälkeen ja muutamia kertoja usean vuorokauden lämmityksen aikana, mutta mitään muutosta ei havaittu (Liite 2).

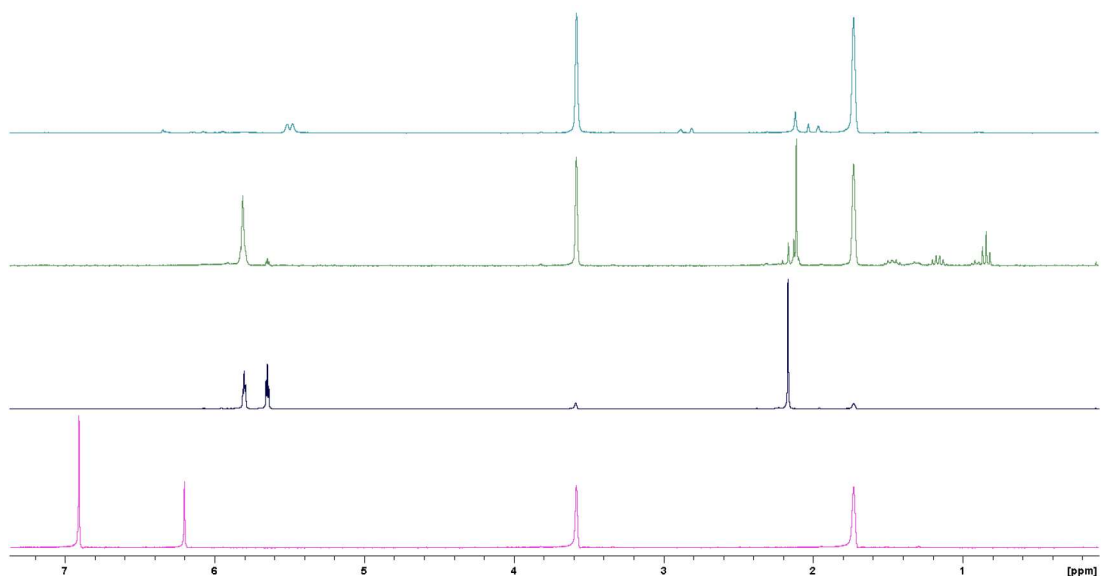
Isomman skaalan reaktiosta saatiin liukenematon sakka ja liukoinen osuus. Liuoksesta kokeiltiin kiteyttää tuotetta ulos, mutta kiteytys epäonnistui. Sakasta mitattiin ¹H NMR -spektri THF-d₈:ssa (Liite 3). ¹H NMR:ssä havaittiin vain ligandin signaalit 6.90 ja 6.20 ppm, joten se ei reagoanut ainakaan täysin. NMR-skaalan kokeen sekä isomman skaalan tuotteen spektrien perusteella reaktio ei etene ainakaan merkittävässä määrin tolueenissa.



Kuva 42. Reaktio (13). Tuotteen rakenne saattoi poiketa kuvassa esitetystä.

Koska reaktio (12) ei toiminut, yhdiste **72** kokeiltiin valmistaa myös deprotonoimalla ligandi **59** n -butyyllitiumilla ja kompleksoimalla se $\text{Y}(\text{CpMe})_3$:n kanssa tolueenissa (Kuva 42). Geelimäinen sivutuote LiCpMe on erittäin niukkaliukoinen tolueeniin, joten mikäli tuote liukenisi tolueeniin, se ja sivutuote saataisiin helposti erotettua toisistaan. LiCpMe:n muodostuminen ja saostuminen ulos liuksesta myös ajaa reaktiota eteenpäin.

Kiinteä, tolueeniin liukenematon tuote suodatettiin ja liuos haihdutettiin kuiviin vakuumisessa. Liuoksessa oli hieman keltaista, geelimäistä ainetta, mutta reaktiossa ei muodostunut selkeää keltaista geelimäistä tolueeniin liukenematonta LiCpMe-saostumaa. Suodatetusta kiinteästä tuotteesta ja liukoisesta osasta mitattiin ^1H NMR -spektrit deuteroidussa THF:ssä (Kuva 43).

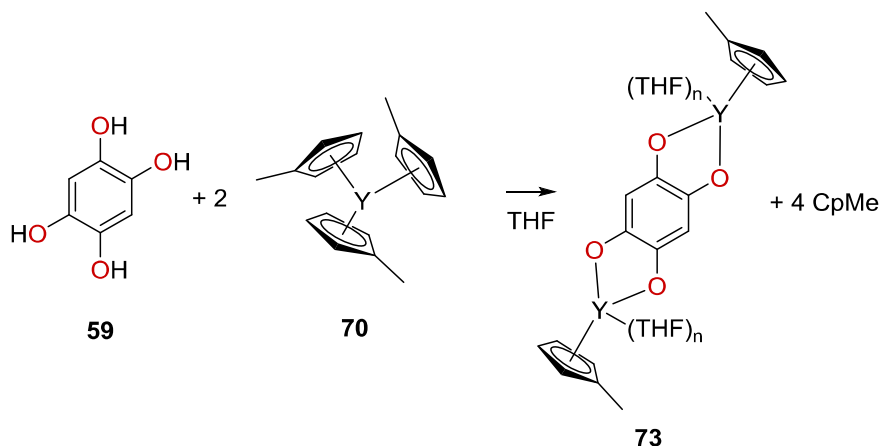


Kuva 43. ^1H NMR-spektrit THF- d_8 :ssa: ligandi **59** (violetti), $\text{Y}(\text{CpMe})_3$ (**70**) (tummansininen), reaktion (13) liukoinen osa (vihreä) ja liukenematon osa (vaaleansininen).

Tolueeniin liukoisessa osassa näkyi signaalit 5.81, ja 2.11 ppm, jotka mahdollisesti viittasivat joko litiummetyylisyklopentadienidin tai uuden yttriumkompleksin muodostumiseen. Piikit olivat muuttuneet hieman sekä siirtymiltään että integraaleiltaan verrattuna puhtaan $\text{Y}(\text{CpMe})_3$:n signaaleihin 5.79, 5.64 ja 2.16 ppm, jotka olivat myös näkyvissä tolueeniin liukoisessa osassa. Liukoisen osan piikit välillä 1.53 - 0.78 ppm aiheutuivat todennäköisesti butyyliyhdisteestä.

Tolueeniin liukenemattomassa osassa havaittiin uudet piikit 5.51 - 5.48 ppm sekä 2.88, 2.81, 2.12, 2.03 ja 1.97 ppm. Liukenemattomassa osassa ei ollut enää lähtöaineita. Kummassakaan osassa ei näkynyt enää ligandin **59** piikkejä 6.90 ja 6.20 ppm, joten se oli selvästi reagoanut. Hydroksyyliyhdisteiden piikin 6.90 ppm lisäksi myös renkaan protoneiden piikki 6.20 ppm katosi, mikä saattoi johtua tuotteen niukkaliukoisuudesta THF:iin (tai ligandin hajoamisesta). Spektrien perusteella ei voitu tarkasti päätellä tuotteen rakennetta, mutta on mahdollista, että se oli polymeeri.

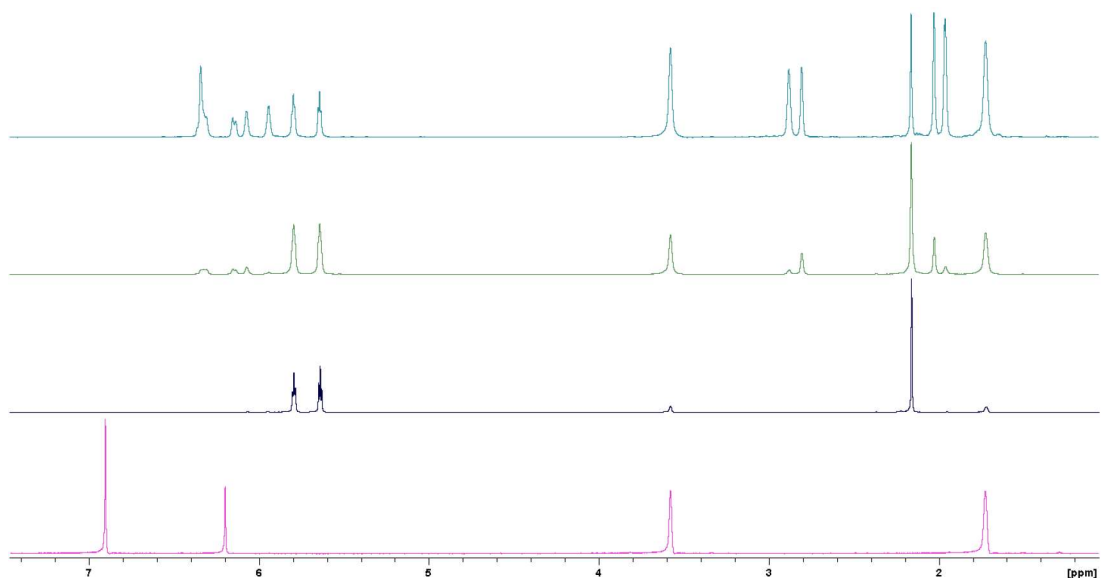
6.4.4 $L_{59}[Y\text{CpMe}(\text{THF})_n]_2$ (**73**)



Kuva 44. Reaktiot (14) ja (15). Kuvasta poiketen tuote **73** on todennäköisesti polymeerinen. Komplekseihin voi olla koordinoitunut useaita THF:ja.

Reaktiossa (14) ligandi **59** kokeiltiin kompleksoida $Y(\text{CpMe})_3$:n kanssa THF:ssä $67\text{ }^\circ\text{C}$:ssa (Kuva 44). Reaktiota seurattiin myös NMR-skaalassa deuteroidussa THF:ssä. Reaktio (15) oli muuten samanlainen kuin (14), mutta se tehtiin huoneenlämpötilassa.

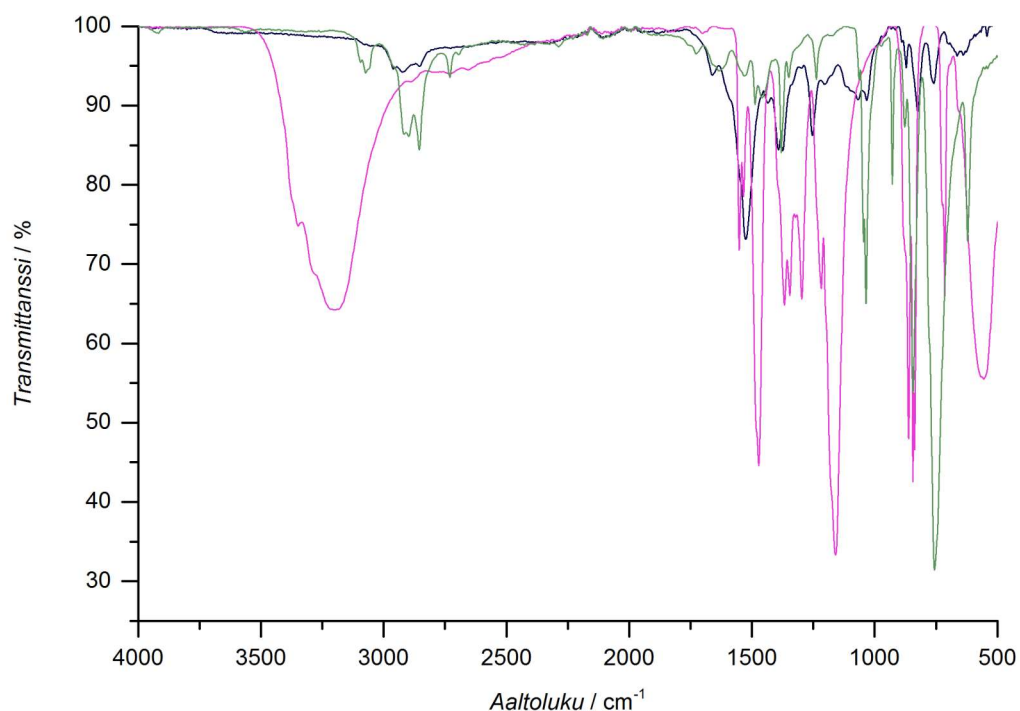
Reaktion (14) NMR-skaalan kokeessa ^1H NMR -spektrit mitattiin aluksi, kuuden tunnin lämmityksen jälkeen ja yön yli lämmityksen jälkeen (Kuva 45).



Kuva 45. ^1H NMR -spektrit THF- d_8 :ssa: ligandi **59** (violetti), $\text{Y}(\text{CpMe})_3$ (**70**) (tummansininen), reaktio (14) aluksi (vihreä) ja kuuden tunnin lämmityksen jälkeen (vaaleansininen).

Heti lähtöaineiden sekoittamisen jälkeen havaittiin uudet signaalit 6.34, 6.15, 6.07, 5.94, 2.88, 2.81, 2.03 ja 1.96 ppm. Nämä aiheutuivat siitä, että reaktiossa muodostui sivutuotteena 1-metyylisyklopentadieniä ja 2-metyylisyklopentadieniä. Lisäksi reaktioseoksessa havaittiin lähtöaineen **70** signaalit sekä alku- että lopputilanteessa. Signaaleissa 6.34, 5.94, 5.80, 5.64, 2.88, 2.17 ja 1.96 ppm havaittiin tapahtuvan muutoksia kuuden tunnin lämmittämisen aikana. Samalla tapahtui värinmuutos keltaisesta vihreään. Sen jälkeen spektri ei enää muuttunut, mistä voitiin päätellä reaktion tapahtuneen ensimmäisen kuuden tunnin aikana. Mielenkiintoista on, ettei ligandin **59** hydroksyyliprotonoiden (6.90 ppm) ja renkaan protonoiden (6.20 ppm) signaaleja havaittu ollenkaan alkutilanteessa. Ligandi siis reagoi heti ja syntynyt tuote ei ollut liukoinen THF:iin.

Myös isomman skaalan reaktiossa (14) tapahtui IR-spektrien (Kuva 46) perusteella muutoksia. OH-ryhmien vibraatiopiikki aaltoluvuilla 3350 - 3200 cm^{-1} häviää näkyvistä, mistä voidaan päätellä deprotonoinnin onnistuneen ja kompleksin muodostuneen. Molemmat lähtöaineet olivat liukoisia THF:iin ja kun ne sekoitettiin, muodostui kiinteää saostumaa. Reaktiosta saatiin niukkaliukoinen tuote.

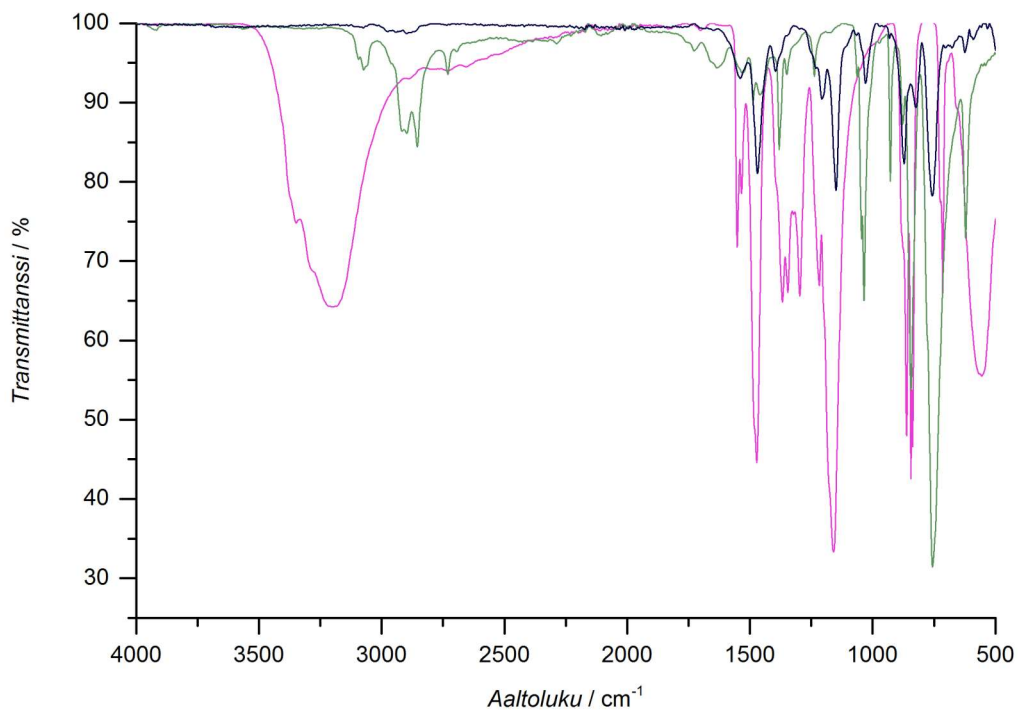


Kuva 46. Reaktion (14) tuotteen (tummansininen) sekä lähtöaineiden **59** (violetti) ja **70** (vihreä) IR-spektrit.

Tuotetta kokeiltiin liuottaa THF:iin, dimetoksietaaniin, asetonitriiliin, dikloorimetaaniin, tolueniin, dikloorietaaniin, bromibentseeniin ja kloroformiin, mutta se oli hyvin niukkaliukoinen näihin kaikkiin huoneenlämpötilassa ja lämmitettäessä. Niukkaliukoisuuden vuoksi tuotteesta ei saatu mitattua NMR-spektrejä eikä sitä voitu kiteyttää. Tuotteesta **73** kokeiltiin kuitenkin mitata ESI-TOF -massaspektri (Liite 4), mutta niukkaliukoisuuden vuoksi näytettä täytyi lämmittää ja pitää ultraäänihauhteessa. Mikäli tuote pääsi hajoamaan näytteenkäsittelyssä, tulos ei välttämättä ollut luotettava. Joka tapauksessa massaspektrin perusteella tuote **73** olisi mahdollisesti polymeerinen, jolloin $Y(CpMe)_3:n$ ja ligandin **59** välinen reaktio tapahtuisi pääsääntöisesti 1:1 eikä 2:1, kuten aluksi oletettiin. Tätä havaintoa tukee myös NMR-skaalan loppuvaiheessa havaittu reagoimaton $Y(CpMe)_3$.

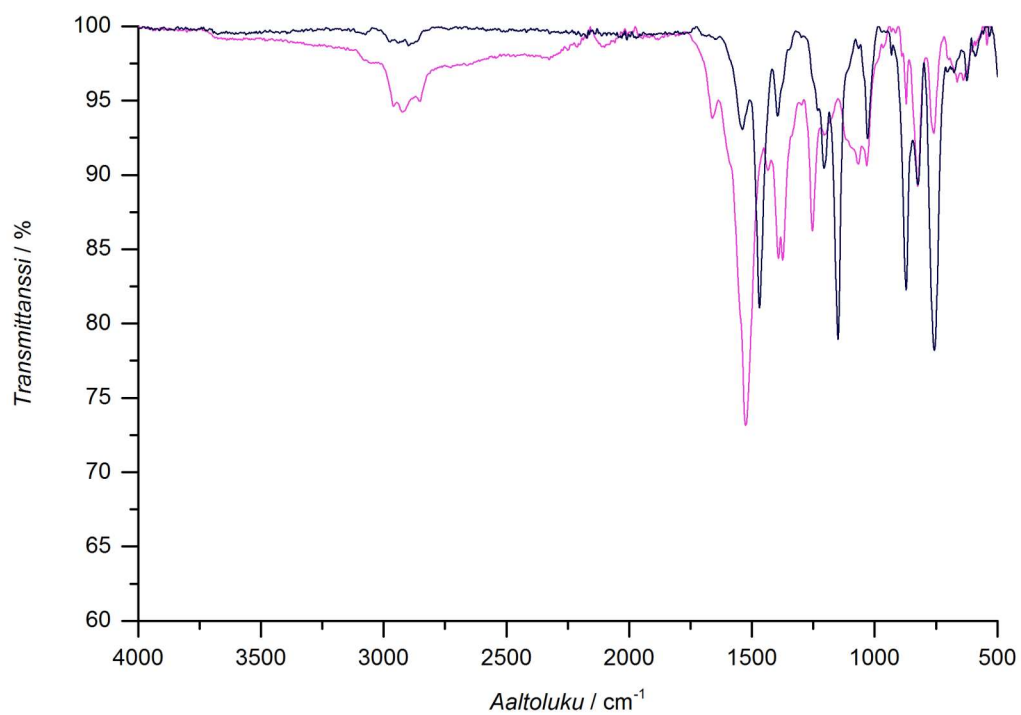
Reaktiossa (15), kuten reaktiossa (14):kin kokeiltiin kompleksoida ligandi **57** ja $Y(CpMe)_3$ THF:ssa, mutta reaktio (15) tehtiin huoneenlämpötilassa mahdollisen polymeroitumisen estämiseksi (Kuva 44).

Huoneenlämpötilassa sekoitetun reaktion (15) tuote oli samankaltainen kuin lämmitetyn reaktion (14). IR-spektreistä (Kuva 47) havaittiin OH-ryhmien piikin aaltoluilla 3350 - 3200 cm^{-1} häviävän näkyvistä. Tuotetta kokeiltiin liuottaa THF:iin, dimetoksietaaniin, asetonitriliin, dikloorimetaaniin, tolueniin, dikloorietaaniin, bromobentseeniin, heksaaniin ja kloroformiin, mutta se oli hyvin niukkaliukoinen kaikkiin.



Kuva 47. Reaktion (15) tuotteen (tummansininen) sekä lähtöaineiden **59** (violetti) ja **70** (vihreä) IR-spektrit.

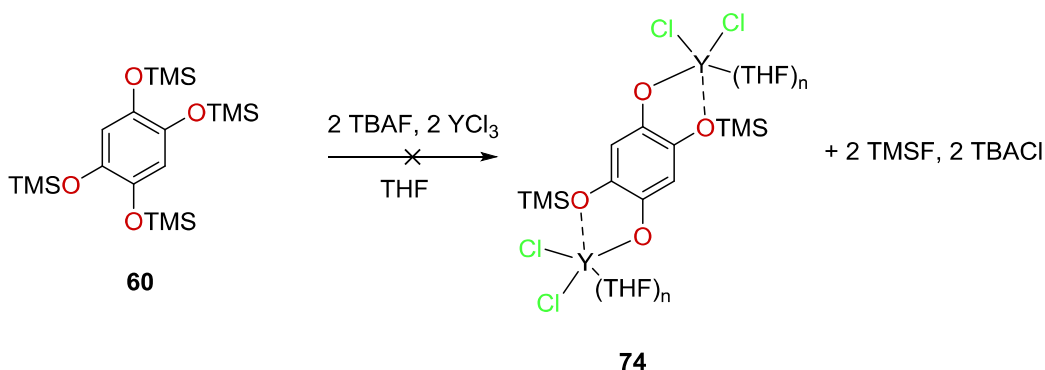
Reaktioiden (14) ja (15) tuotteiden IR-spektrit (Kuva 48) eroavat hieman toisistaan, mikä voi johtua esimerkiksi eri polymeraatioasteesta tai eri määristä epäpuhtauksia.



Kuva 48. Reaktioiden (14) (violetti) ja (15) (tummansininen) tuotteiden IR-spektrit.

Reaktiossa (15) muodostui todennäköisesti polymeerinen kompleksi, mutta niukkaliukoisuuden vuoksi sen kiinteän tilan kiderakennetta ei voitu määrittää.

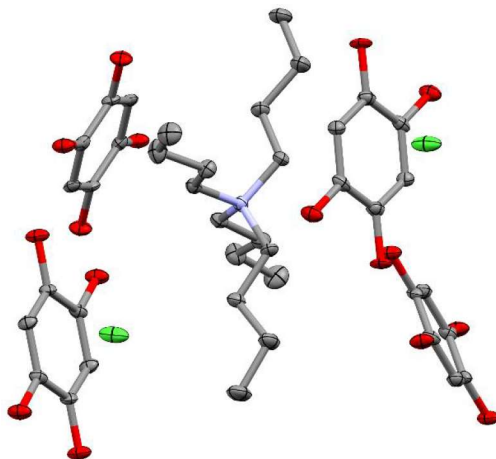
6.4.5 $L_{60}(\text{TMS})_2[\text{YCl}_2(\text{THF})_n]_2$ (74)



Kuva 49. Reaktio (16).

Reaktiossa (16) ligandin **60** silyyliryhmät kokeiltiin poistaa tetrabutyyliammoniumfluoridilla (TBAF) ja testattiin, muodostaako se kompleksin yttriumkloridin kanssa (Kuva 49). Liuottimena käytettiin THF:a ja reaktio suoritettiin huoneenlämpötilassa.

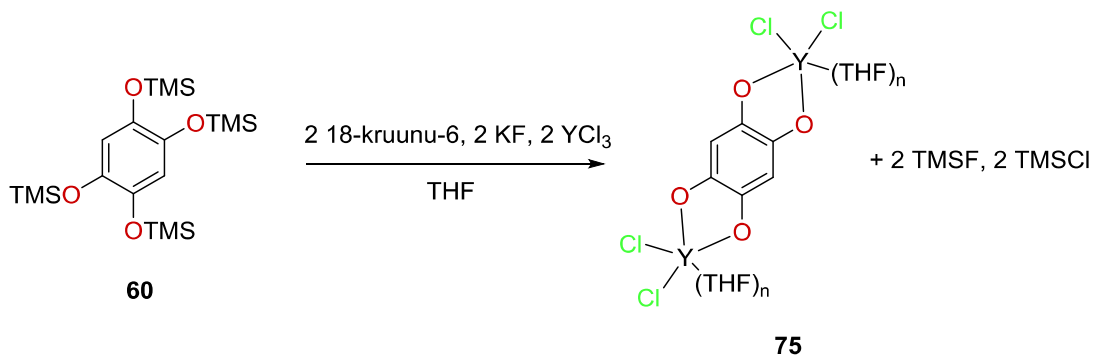
Reaktioliuoksesta kiteytyi ulos sivutuote. Kiteissä oli tetrabutyyliammoniumkloridia ja 1,2,4,5-tetrahydroksibentseeniä (**59**) (Kuva 50, mittausdata Liite 8).



Kuva 50. Reaktiossa (16) kiteytyneen tuotteen kiderakenne (musta = hiili, violetti = typpi, punainen = happi ja vihreä = kloori). Vetyatomit on poistettu kuvasta selkeyden vuoksi ja termiset ellipsoidit on piirretty 50 % todennäköisyydellä. Kloorianioni on epäjärjestynyt kahteen paikkaan.

Reaktiosta havaittiin, että TBAF poistaa silyyliryhmät, mutta ongelmallista oli, että se sisältää aina pienen määrän vettä. Veden läsnäolon vuoksi silyyliryhmien poistumisen jälkeen ligandin happiatomit protonoituvat eikä se koordinoitunut $YCl_3:n$ kanssa. Protonoidut ligandit kiteytyivät yhdessä tetrabutyyliammoniumkloridin kanssa ulos liuksesta, eikä kompleksia muodostunut.

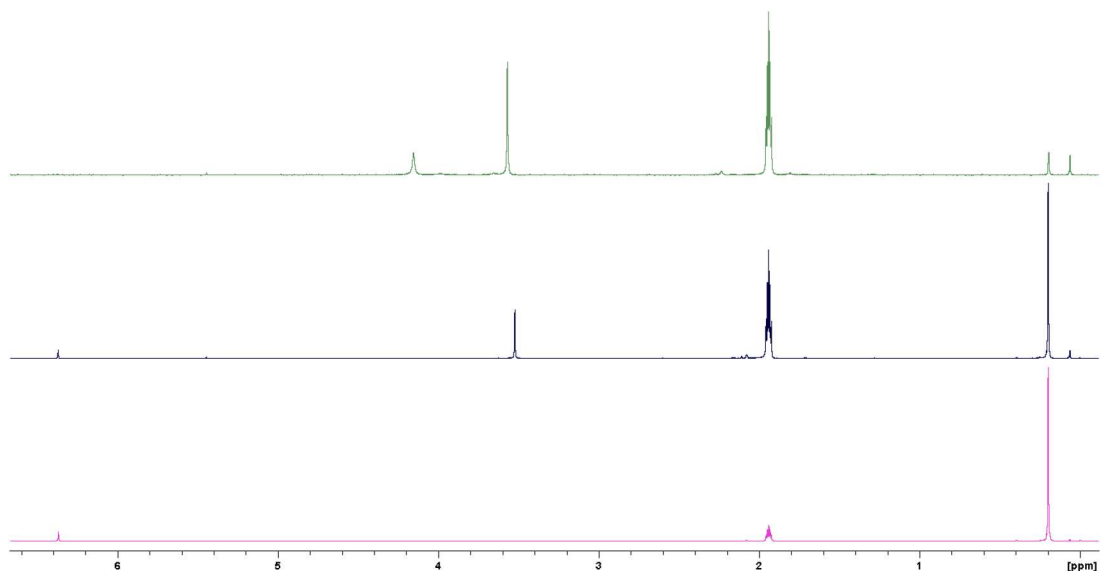
6.4.6 $L_{60}[YCl_2(THF)_n]$ (75)



Kuva 51. Reaktiot (17) ja (18).

Reaktiossa (17) ligandin **60** silyyliryhmät poistettiin kaliumfluoridin ja kruunueetterin 18-kruunu-6 avulla ja ligandi kokeiltiin kompleksoida yttriumkloridin kanssa THF:ssä huoneenlämpötilassa (Kuva 51). Reaktio (18) oli muuten samanlainen kuin (17), mutta se tehtiin 66 °C:ssa.

Reaktiosta (17) saatiin liukenematon tuote ja THF:iin liukoinen osa. Liukoisesta sekä liukenemattomasta osasta mitattiin 1H NMR -spektrit CD_3CN :ssä (Kuva 52).



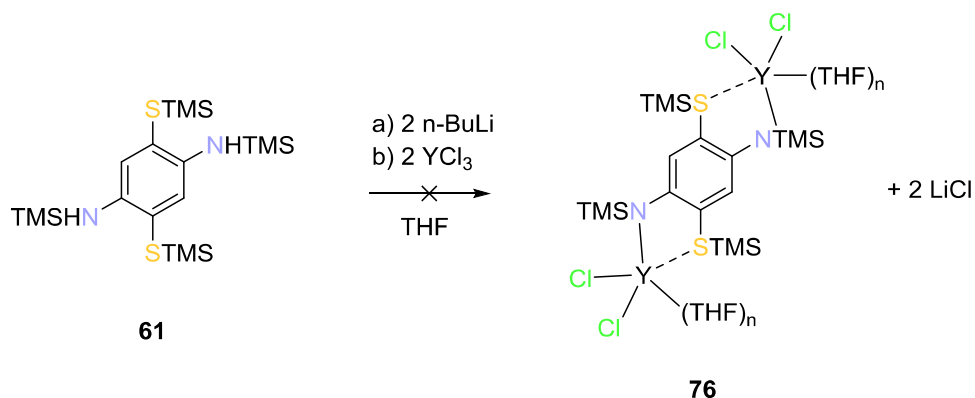
Kuva 52. ^1H NMR -spektrit CD_3CN :ssä: ligandi **60** (violetti), reaktion (17) liukoinen osa (tummansininen) ja liukenematon tuote (vihreä).

Liukoisessa osassa havaittiin reagoimattoman ligandin piikit 6.37 ja 0.20 ppm sekä 18-kruunu-6:n piikki 3.52 ppm. Liukenemattomassa osassa havaittiin 18-kruunu-6:n lisäksi uusi signaali 4.15 ppm, joka aiheutui yttriumkloridin ja 18-kruunu-6:n kompleksista.⁶⁸

Reaktiossa (18) muodostui myös kiinteä, liukenematon saostuma ja THF:iin jäi liukoista ainesta. Liukoisesta ja liukenemattomasta osasta mitattiin ^1H NMR -spektrit CD_3CN :ssä (Liite 5). Tulokset olivat samanlaisia kuin lämmittämättömässä reaktiossa (17): liukoisen osan spektrissä havaittiin reagoimatonta ligandia **60** (6.37 ja 0.20 ppm) ja 18-kruunu-6 (3.53 ppm). Liukenemattoman osan spektrissä näkyi 18-kruunu-6:n piikki 3.53 ppm sekä yttriumkloridin ja 18-kruunu-6:n kompleksin piikki 4.15 ppm.

Reaktioissa (17) ja (18) ei syntynyt tavoiteltuja komplekseja, sillä yttrium kompleksoituikin ligandin sijaan kruunueetterin kanssa. Silyyliryhmien poisto ei myöskään toiminut täydellisesti, sillä liukoiseen osaan jäi reagoimatonta ligandia.

6.4.7 $L_{61}(\text{TMS})_4[\text{YCl}_2(\text{THF})_n]_2$ (76)



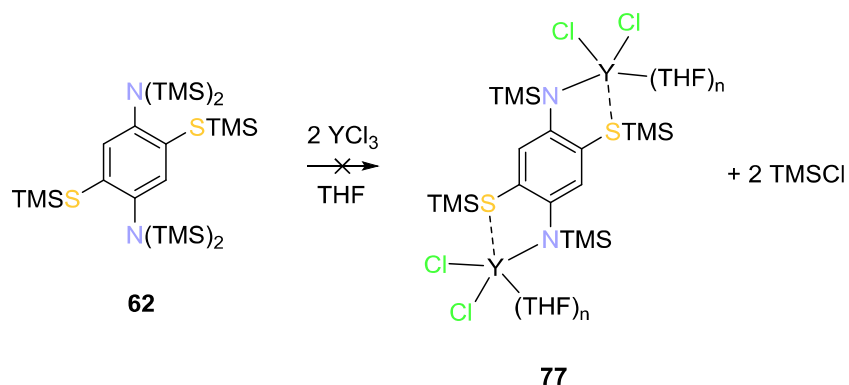
Kuva 53. Reaktio (19).

Reaktiossa (19) ligandi **61** deprotonoitiin n-butyylilitiumilla 0 °C:ssa ja kokeiltiin kompleksoida yttriumkloridin kanssa THF:ssa huoneenlämpötilassa (Kuva 53). Tuote oli lähes täysin liukoinen THF:iin.

Tuote kokeiltiin kiteyttää liuottamalla se THF:iin ja kerrostamalla tolueenilla tai heksaanilla. Kerrostaminen (*layering*) on diffuusiotekniikka, jossa toinen liuotin laitetaan varovasti kiteytettävän yhdisteen liuoksen päälle. Liuottimet sekoittuvat vähitellen, jolloin yhdiste kiteytyy ulos liuotinseoksesta sen liukoisuuden vähetessä. Kerrostamisella saatiin eristettyä pieni määrä kiteistä sivutuotetta $[\text{YCl}_4(\text{THF})_2][\text{Li}(\text{THF})_2]$. Kiteistä määritettiin vain alkeiskoppi, koska se vastasi kirjallisuudessa raportoituja arvoja.

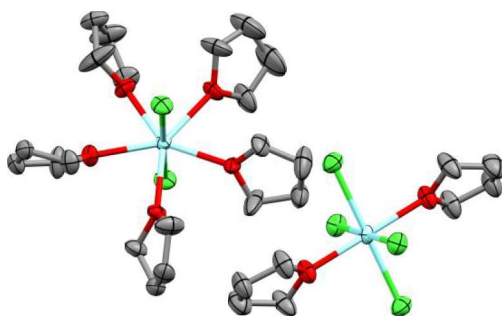
Tuotteesta mitattiin ^1H NMR -spektri deuteroidussa THF:ssa. Spektrissä ei havaittu lainkaan lähtöaineen **61** signaaleja, vaan runsaasti osittain päällekkäisiä piikkejä alueella 0 - 0.6 ppm (Liite 6). Spektrin perusteella liukoinen tuote oli hyvin epäpuhdas, mutta ainakin deprotonointi vaikuttaisi onnistuneen, sillä amiinien protoneita ei näkynyt enää spektrissä. On mahdollista, että kloridi-ionit korvaavat bentseenirenkaan vetyjä elektrofiliisellä aromaattisella substituutioreaktiolla. Se voisi selittää ligandin aromaattisten protonien häviämistä. Toisaalta ligandi voi myös hajota. Tuote on liukoinen THF:iin, joten liukenemattomuudesta ei ole kyse. Joka tapauksessa tästä reaktiosta ei saatu haluttua kompleksituotetta, vaan yttriumkloridi reagoi litiumin kanssa muodostaen suolan $[\text{YCl}_4(\text{THF})_2][\text{Li}(\text{THF})_2]$ ja ligandi mahdollisesti hajosi tai sen vedyt korvautuivat kloorilla.

6.4.8 L₆₂(TMS)₄[YCl₂(THF)_n]₂ (77)



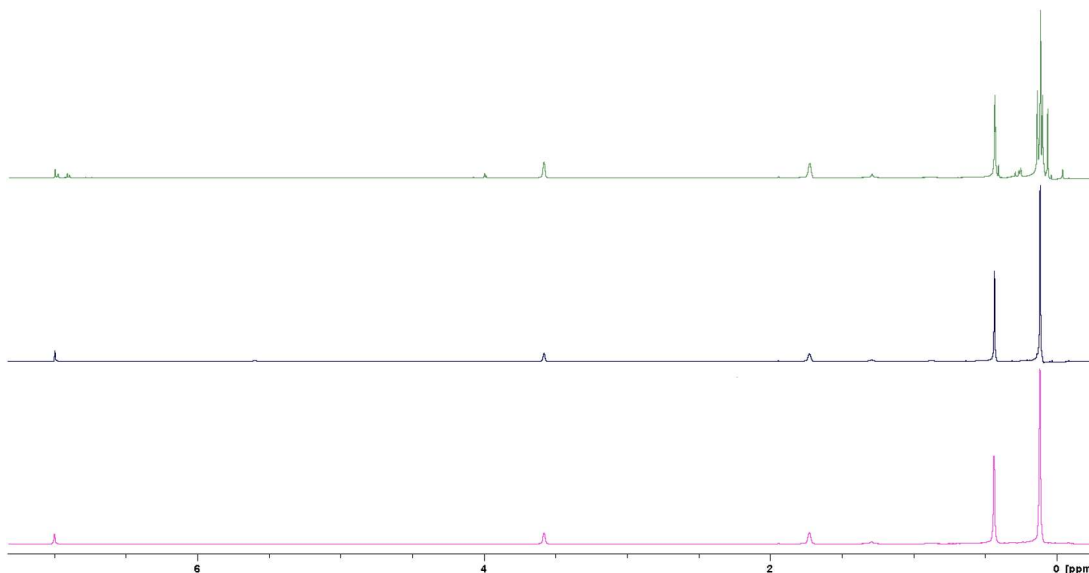
Kuva 54. Reaktio (20).

Reaktiossa (20) kokeiltiin kompleksoida ligandia **62** yttriumkloridin kanssa THF:ssa 66 °C:ssa (Kuva 54). Reaktiosta saatiin runsaasti kiinteää tuotetta 60 % saannolla. Tuotteen rakenne analysoitiin yksikideröntgenkristallografialla ja se oli kationi-anionipari [YCl₂(THF)₅][YCl₄(THF)₂] (**78**) (Kuva 55, mittausdata Liite 8). Ligandilla **62** saattoi olla jotakin vaikutusta reaktion nopeuteen tai saantoon. Tämän johdosta reaktiota seurattiin myös NMR-skaalan reaktiolla THF-d₈:ssa ja se tehtiin uudestaan käyttäen katalyyttistä määrää ligandia **62** (reaktio 21).



Kuva 55. Kationi-anioniparin [YCl₂(THF)₅][YCl₄(THF)₂] **78** kiderakenne (musta = hiili, punainen = happi, vihreä = kloori ja sininen = yttrium). Vetyatomit on poistettu kuvasta selkeyden vuoksi, ja termiset ellipsoidit on piirretty 50 % todennäköisyydellä.

NMR-skaalan reaktiosta mitattiin ^1H NMR -spektrit aluksi lähtöaineiden sekoittamisen jälkeen sekä lämmityksen lopuksi (Kuva 56).



Kuva 56. ^1H NMR -spektrit THF- d_8 :ssa: ligandi **62** (violetti), reaktio (20) aluksi (tumman-sininen) ja kolmen vuorokauden lämmityksen jälkeen (vihreä).

Heti lähtöaineiden sekoittamisen jälkeen näkyi vain lähtöaineen **62** signaalit 6.70, 0.43 ja 0.12 ppm. Lämmitettäessä osa ligandista **62** todennäköisesti reagoi erilaisiksi tuotteiksi, sillä lämmityksen jälkeen mitatussa spektrissä havaittiin puhtaan ligandin signaalien lisäksi useita uusia piikkejä sekä aromaattisella alueella 6.90 - 7.0 ppm että silyyliä alueella 0.43 - 0.06 ppm.

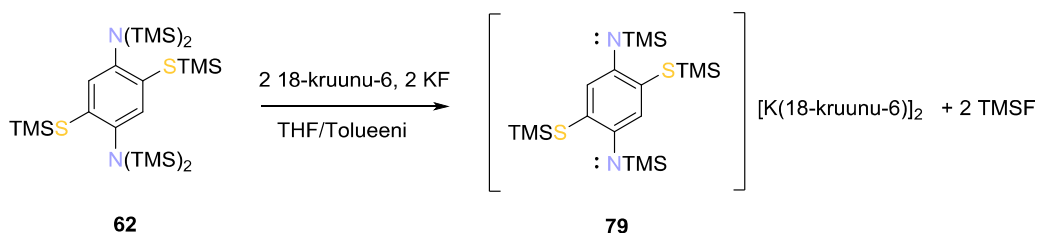
6.4.9 $[\text{YCl}_2(\text{THF})_5][\text{YCl}_4(\text{THF})_2]$ (**78**)

Reaktiolla (21) tutkittiin isommassa skaalassa, katalysoiko ligandi **62** ioniparin $[\text{YCl}_2(\text{THF})_5][\text{YCl}_4(\text{THF})_2]$ **78** (Kuva 55) muodostumista. Reaktiossa (21) sekoitettiin katalyyttinen määrä (10 n-%) yhdistettä **62** ja yttriumkloridia THF:ssä 66 °C:ssa. Reaktiokokeen perusteella ligandin **62** läsnäollessa YCl_3 muodosti THF:n kanssa kationi-anioniparia **78** hyvällä saannolla (81 %), mutta reaktioaika oli melko pitkä, 72 tuntia.

Kationi-anioniparia $[\text{YCl}_2(\text{THF})_5][\text{YCl}_4(\text{THF})_2]$ muodostui, vaikka ligandia **62** oli reaktiossa vain katalyyttinen määrä. Reaktioaika oli kuitenkin verrattain pitkä ja vastaavan kationi-

anioniparin on havaittu muodostuvan myös refluksaamalla pelkkää YCl_3 :a THF:ssä,⁶⁹ mikä viittaisi siihen, että ligandi **62** ei katalysoi kationi-anioniparin muodostumista vahvasti.

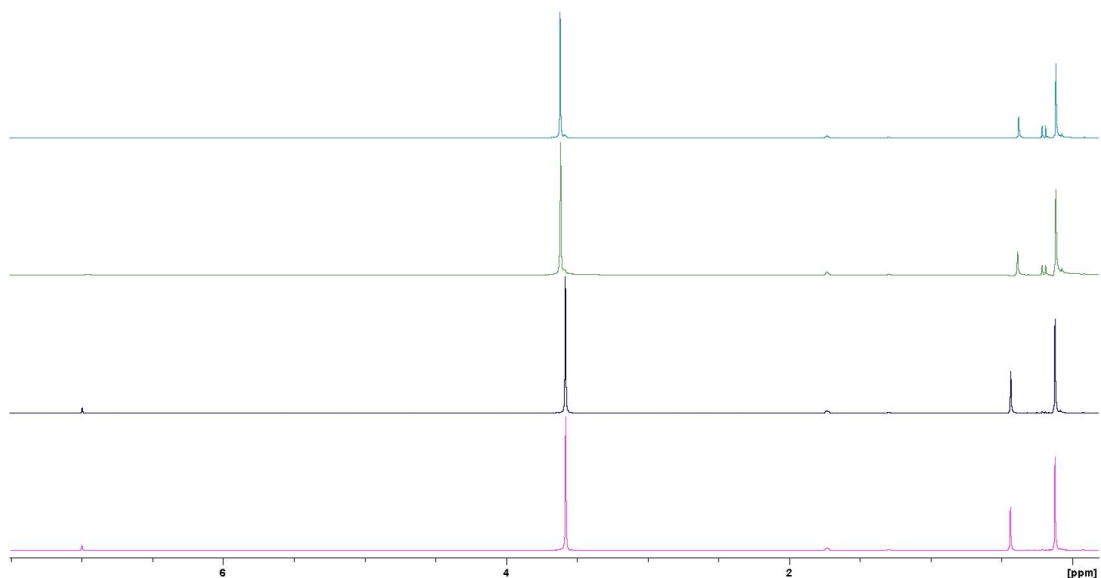
6.4.10 $[\text{L}_{62}(\text{TMS})_4][\text{K}(\text{18-kruunu-6})]_2$ (**79**)



Kuva 57. Reaktiot (22) ja (23).

Reaktioilla (22) ja (23) tutkittiin, voidaanko ligandin **62** silyyliryhmät poistaa 18-kruunu-6:lla ja kaliumfluoridilla THF:ssä tai toluenissa (Kuva 57). Tuotteena saataisiin ligandin kalium-kruunueetterikompleksi **79**, joka reagoisi selektiivisemmin lantanoidikloridien kanssa. Reaktio (22) tehtiin isommassa skaalassa THF:ssä ja NMR-skaalassa THF- d_8 :ssa 70 °C:ssä. Reaktio (23) tehtiin vain NMR-skaalassa tolueni- d_8 :ssa 110 °C:ssä.

NMR-skaalan reaktiossa (22) ^1H NMR -spektrit mitattiin aluksi, tunnin sekoittamisen jälkeen, 18 tunnin lämmittämisen jälkeen ja 42 tunnin lämmittämisen jälkeen (Kuva 58).



Kuva 58. ^1H NMR -spektrit THF- d_8 :ssa: reaktio (22) alkutilanteessa (violetti), tunnin sekoittamisen jälkeen (tummansininen), 18 tunnin lämmittämisen jälkeen (vihreä) ja 42 tunnin lämmittämisen jälkeen (vaaleansininen).

NMR-skaalan koe osoitti, että reaktio tapahtui 18 tunnin lämmittämisen aikana. Tunnin sekoittaminen huoneenlämpötilassa ei aiheuttanut muutoksia lähtötilanteeseen verrattuna. Muutokset tapahtuivat ensimmäisen 18 lämmitystunnin aikana, eikä sen jälkeen havaittu enää muutoksia.

Ligandin **62** renkaan protoneiden signaali oli puhtaalla ligandilla 6.70 ja reaktioseoksessa 7.00 ppm. Lisäksi signaali heikkeni reaktion aikana. 18-Kruunu-6:n piikki puolestaan siirtyi hieman alakenttään päin (3.58:sta 3.62 ppm:aan), mikä viittasi $[\text{K}(18\text{-kruunu-6})]^+$ -kompleksin muodostumiseen.

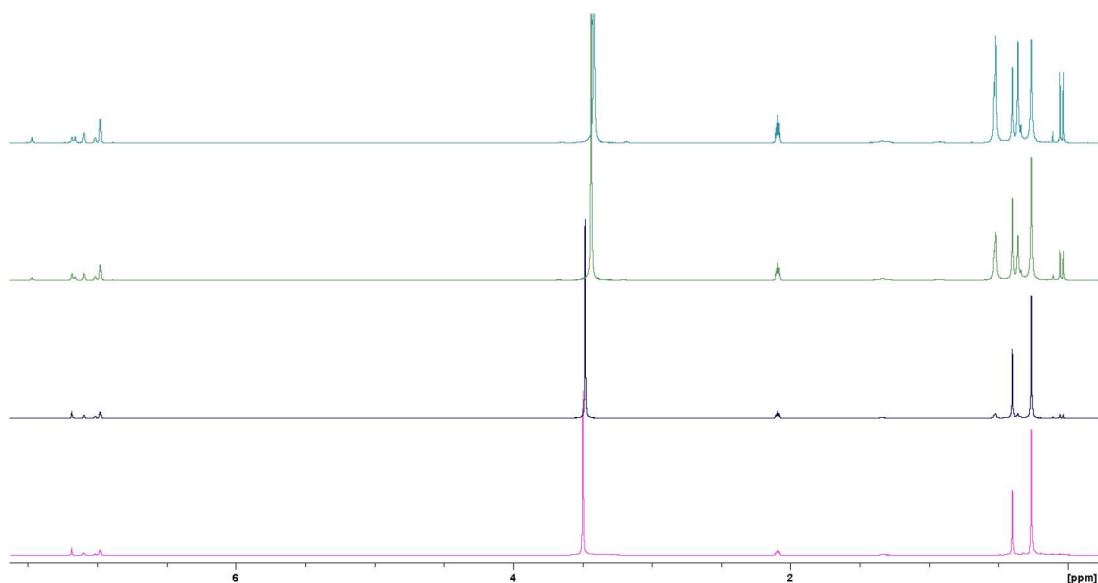
Silyyliryhmien signaaleissa 0.43 ja 0.12 ppm havaittiin muutoksia, jotka viittasivat niiden poistamisen onnistumiseen. Pienempi piikki 0.43 ppm aiheutui rikkiatomeihin sitoutuneiden silyyliryhmien vedyistä (18 kpl) ja suurempi 0.12 ppm tyypen sitoutuneiden silyyliin vedyistä (36 kpl). Alkutilanteessa silyyliin integraalien suhde oli siis 18:36. Reaktion edetessä piikit siirtyivät hieman yläkenttään päin ja niiden integraalien suhde oli reaktion lopussa 9:36. Piikkien väliin tuli myös kaksi uutta pientä piikkiä 0.21 ja 0.19 ppm. Niiden integraalien suhde oli 1:1.

Spektrien perusteella havaittiin, että silyylit poistuivat, mutta eivät selektiivisesti. Osassa molekyyleistä silyylit poistuivat rikeistä, jolloin typissä pysyi 36 protonia ja rikkien silyylien protonien määrän vähetessä integraalien suhteeksi tuli 9:36. Samalla muodostui sivutuotetta, jossa silyyleitä mahdollisesti poistui myös typistä.

Isomman skaalan reaktion (22) keltaisesta, öljymäisestä tuotteesta mitattiin ^1H NMR -spektrit deuteroidussa tolueenissa ja THF:ssa. THF- d_8 :ssa mitattu spektri (Liite 7) oli samanlainen kuin NMR-skaalan reaktion loppuvaiheen spektri (Kuva 58).

NMR- ja isomman skaalan reaktioiden (22) perusteella havaittiin, että silyyliryhmien poistaminen ligandista **62** onnistui THF:ssa, mutta tuotteena saatiin yhdiste, jossa silyyliryhmät olivat poistuneet vain osittain rikistä ja mahdollisesti osin tyydestä. Reaktio siis toimi, muttei ollut selektiivinen.

Reaktio (23) oli samanlainen kuin (22), mutta se tehtiin THF:n sijaan vain NMR-skaalassa deuteroidussa tolueenissa (Kuva 57). Reaktiosta mitattiin ^1H NMR -spektrit alkutilanteessa ja muutama kerta kahden vuorokauden lämmitysjakson aikana (Kuva 59).



Kuva 59. ^1H NMR -spektrit tolueni- d_8 :ssa: reaktio (23) aluksi (violetti), kolmen tunnin lämmityksen jälkeen (tummansininen), 18 tunnin lämmityksen jälkeen (vihreä) ja kahden vuorokauden lämmityksen jälkeen (vaaleansininen).

18-Kruunu-6:n signaali siirtyi hieman yläkenttään, 3.50 ppm:sta 3.44 ppm:aan. Lähtöaineen silyyliryhmien signaalit 0.40 ja 0.27 ppm ja niiden integraalien suhde 18:36 pysyivät ennallaan. Lähelle nollaa tuli uusia piikkejä, jotka aiheutuivat luultavasti reaktiossa muodostuvasta TMSF:sta. Reaktion edetessä lähtöaineen silyylipiikkien lähelle alkoi muodostua tuotteen uudet piikit 0.52 ja 0.36 ppm. Niiden integraalien suhde oli suunnilleen 1:1. Mikäli tyypistä irtoaisi kaksi silyyliryhmää, NMR:ssä havaittaisiin kaksi integraaleiltaan yhtä suurta piikkiä tällä alueella. On mahdollista, että reaktiossa tapahtui juuri näin ja sekä tuote, että lähtöaine olivat liukoisia tolueniin. Reaktio tapahtui kuitenkin hyvin hitaasti, sillä lähtöainetta näkyi vielä kahden vuorokauden lämmittämisenkin jälkeen.

Näiden kokeiden perusteella reaktiot (22) ja (23) toimivat silyyliryhmien poistamiseen ligandista. Reaktio tapahtuu THF:ssa nopeammin kuin toluenissa, mutta toluenissa se on selektiivinen ja THF:ssa saadaan kahden tuotteen seos. Reaktio vaikuttaa sopivalta menetelmältä silyyliin poistamiseen, mutta sitä pitää tutkia vielä lisää. Sitä pitää ainakin kokeilla vielä toluenissa isommassa skaalassa ja testata, saadaanko hidas reaktio etenemään loppuun saakka. Avoimessa systeemissä TMSF pääsee haihtumaan pois reaktioastiasta, jolloin reaktion tasapaino siirtyy vahvemmin tuotteiden puolelle.

6.5 Tulosten yhteenveto

Työssä valmistettiin neljä redox-aktiivista hapen tai typen ja rikin kautta koordinoituvaa siltaavaa ligandia ja tutkittiin niiden kompleksointireaktioita yttrium(III)yhdisteiden kanssa.

Ligandin **59** reaktiokokeet osoittivat, että se reagoi $Y(CpMe)_3$:n kanssa THF:ssa. Reaktioista onnistuttiin havaitsemaan ja määrittämään oikeat sivutuotteet, mutta muodostuneiden kompleksiyhdisteiden täydellinen karakterisointi oli haastavaa niiden niukkaliukoisuuden takia. Niukkaliukoisuus viittasi kompleksiyhdisteiden olevan polymeerisiä ja massaspektrometrillä tehtyjen kokeiden perusteella vaikuttikin siltä, että ainakin reaktion (14) tuote oli polymeerinen. Ligandin **59** liukoisuuden lisäämiseksi sen hydroksyyliyhdyt silyloitiin onnistuneesti ja tuotteena saatiin johdannainen ligandi **60**. Ligandin **60** kahden silyyliryhmän poistaminen selektiivisesti osoittautui kuitenkin haastavaksi. TBAF ei soveltunut silyyliryhmien poistamiseen sisältämänsä pienen vesimäärän vuoksi, eivätkä 18-kruunu-6 ja KF toimineet myöskään optimaalisesti.

Yksittäismolekyylimagneettien magneettisten ominaisuuksien määrittämisessä on erittäin tärkeää, että kompleksiyhdisteen rakenne pystytään karakterisoimaan yksikideröntgenkristallografian avulla. Tässä työssä syntetisoidut ligandin **59** kompleksiyhdisteet olivat hyvin niukkaliukoisia eikä niitä pystytty sen vuoksi kiteyttämään, joten ne eivät ole sopivia materiaaleja yksittäismolekyylimagneettien valmistukseen. Silyyliryhmien lisääminen ligandiin **59** ei myöskään johtanut haluttuun lopputulokseen.

Ligandit **61** ja **62** eivät kompleksoituneet yttriumin kanssa ilman silyyliryhmien poistamista. Ligandin **62** reaktio yttriumkloridin kanssa THF:ssa (reaktio 20) johtikin ioniparin $[YCl_2(THF)_5][YCl_4(THF)_2]$ **78** muodostumiseen. Kyseiset harvinaisten maametallien ioniparit ovat tunnettuja ja yleisesti käytettyjä lähtöaineita organometallikemiassa, mutta lantanoidien tapauksessa niitä valmistetaan vahvojen ja myrkyllisten kloorausagenttien, kuten tionyylikloridin avulla.⁷⁰ Toisaalta ainakin tässä työssä syntyneitä yttriumioniparia on raportoitu valmistetun vain refluksoimalla yttriumkloridia THF:ssa.⁶⁹ Jatkossa voisi tutkia, onko ligandilla **62** katalyyttistä vaikutusta ioniparin muodostumisreaktiossa ja voisiko sen avulla valmistaa myös muita lantanoidien ionipareja.

Koska ligandit **61** ja **62** eivät sinällään muodostaneet yttriumin kanssa komplekseja, ligandin **62** silyyliryhmiä kokeiltiin poistaa 18-kruunu-6:lla ja KF:lla. Näistä reaktioista saadaan tuotteena ligandin kalium-kruunueetterikompleksi, joka voisi reagoida selektiivisemmin

lantanoidikloridien kanssa. Reaktioita kokeiltiin THF:ssa ja toluenissa. Osoittautui, että toluenissa silyyliryhmät poistuivat selektiivisesti tyypistä, mutta reaktio tapahtui hyvin hitaasti. THF:ssa reaktio oli nopeampi, mutta ei selektiivinen.

7 Materiaalit ja mittalaitteet

7.1 Käytetyt reagenssit ja liuottimet

Käytetyt reagenssit, niiden puhtaudet ja valmistajat on esitetty taulukossa 2. Ilmaherkkien synteisien reagensseja säilytettiin argonatmosfäärissä. Taulukossa 3 on esitetty käytetyt liuottimet valmistajineen. Metallikompleksien synteeseissä käytetyt tetrahydrofuraani ja tolueni esikuivattiin natriumlangalla, jonka jälkeen niitä refluksoitettiin natriumin yllä argonatmosfäärissä vähintään kaksi päivää. Kuiville liuottimille tehtiin kaasunpoisto, jonka jälkeen niitä säilytettiin Youngin ampulleissa 4 Å molekyyliseulojen päällä. Kuiva dietyyli-eetteri kerättiin suoraan liuotinkuivaajasta (MBraun MB-SPS-800) ja säilytettiin kaasunpoiston jälkeen samalla tapaa kuin tetrahydrofuraani ja tolueni. Ligandien valmistuksessa käytettiin kuivaamattomia liuottimia sellaisenaan, ellei toisin mainita.

Taulukko 2. Käytetyt reagenssit, niiden puhtausasteet ja valmistajat.

Reagenssi	Valmistaja	Puhtausaste/pitoisuus
1,4-Fenyleenidiamiini	Fluka	≥ 99,0 %
2,5-Dihydroksi-1,4-bentsokinoni	Aldrich	98 %
18-Kruunu-6	Sigma	Uudelleenkitetty asetonitriilistä.
Ammoniumhydroksidiliuos NH ₄ OH	Sigma-Aldrich	25 %
Ammoniumtiosyanaatti NH ₄ SCN	Aldrich	≥ 97,5 %
Bromi Br ₂	Sigma-Aldrich	≥ 99,0 %
n-Butyyllitium	Aldrich	2,5 M heksaanissa
Heksametyylidisilatsaani HMDS	Apollo	> 98 %
Kaliumfluoridi KF	J.T. Baker	≥ 99%
Kaliumhydroksidi KOH	VWR	86,4 %
Kaliumkarbonaatti K ₂ CO ₃	VWR	99,8 %
Natriummetyylisyklopentadienidi NaCpMe	Valmistettu laboratoriossa.	
Natriumvetysulfiitti NaHSO ₃	J.T. Baker	66,6 %
Tetrabutyyliammoniumfluoridi TBAF	Aldrich	1,0 M THF:ssa
Tinarakeet	Merck	Analyysilaatu
Trietyyliamiini Et ₃ N	Sigma-Aldrich	Tislattu
Trimetyylisilyylikloridi TMSCl	Fluka	Tislattu
Vetykloridiliuos HCl	VWR	37 %
Yttriumkloridi YCl ₃	Strem Chemicals	99,9 %, vedetön

Taulukko 3. Käytetyt liuottimet valmistajineen.

Liutin	Valmistaja
Tetrahydrofuraani (THF)	VWR
Kloroformi	VWR
Metanoli	Sigma-Aldrich
Tolueeni	VWR
Dietyylieetteri	VWR
Asetonitrili	VWR
Pyridiini	VWR
Heksaani	VWR
Dimetoksietaani	VWR
Dikloorietaani	VWR
Bromobentseeni	VWR

7.2 Mittalaitteet

NMR-spektrit mitattiin *Bruker Avance III 300 MHz* -NMR-spektrometrillä ja spektrit käsiteltiin *Bruker TopSpin 3.2* -ohjelmalla. Spektrien kalibrointiin käytettiin liuottimien signaaleja ja siirtymät ilmoitettiin suhteessa TMS:n siirtymään. IR-spektrit mitattiin *Bruker Alpha Platinum-ATR* -IR-spektrometrillä ja tuloksia käsiteltiin *Bruker OPUS 7.5* - sekä *Origin-Pro*-ohjelmilla. Alkuaineanalyysit mitattiin *Elementar Vario EL III* -analysaattorilla. Kiderakenteet mitattiin joko *Bruker Nonius Kappa CCD* -diffraktometrillä tai *Agilent Technologies SuperNova CCD* -diffraktometrillä käyttäen monokromatisoitua Mo K α -säteilyä (0,71073 Å). Kiderakenteet ratkaistiin ja hienonnettiin *Olex²* -ohjelman⁷¹ avulla käyttäen *ShelXS⁷²* ja *ShelXL⁷³* -ohjelmia, ja kiderakennekuvat piirrettiin *Mercury 3.9* -ohjelmalla.

ESI-MS -mittaukset yhdisteelle **73** tehtiin *ABSciex QSTAR Elite ESI-Q-TOF* massaspektrometrillä, jossa ionisaatiolähteenä oli *API 200 TurbolonSpray ESI ABSciex*:ltä. Näytteet valmistettiin liuottamalla kiinteää niukkaliukoista analyyttia dikloorimetaaniin lämpimässä ultraäänihauteessa. Näytteet injektoidiin ESI-lähteeseen virtausnopeudella 5 μ l/min. Nebulisaatiokaasuna käytettiin huoneenlämpötilaista typpeä. Mittaukset ja datankäsittely suoritettiin *Analyst® QS 2.0* -ohjelmalla. Massaspektrit kalibroidiin ulkoisesti *ESI Tuning mix*:llä (*Agilent Technologies*).

8 Synteetit

8.1 Ligandit

8.1.1 1,2,4,5-tetrahydroksibentseeni (59)

Reaktio (1)

2,5-dihydroksi-1,4-bentsokinoni (**63**) (16,47 g; 117,6 mmol) sekoitettiin 350 ml 37 % HCl:n kanssa. Tinarakeet (16,11 g; 135,7 mmol) lisättiin hitaasti seokseen. Seosta reflukoitiin tunti ja se suodatettiin kuumana. Suodatetun liuoksen annettiin jäähtyä ensin huoneenlämpötilaan ja sitten se jäähdytettiin +4 °C lämpötilaan. Tuotteen annettiin kiteytyä liuoksesta 18 tuntia, minkä jälkeen tummat kiteet suodatettiin viileänä. Tuote kuivattiin vakuuissa. Raakatuotteen saanto: 10,62 g (74,8 mmol, 64 %) Tuote uudelleenkiteytettiin 100 ml THF:sta. Valkoiset kiteet suodatettiin ja kuivattiin vakuuissa. Tuotetta säilytettiin valolta suojattuna. Saanto: 6,4 g (45 mmol, 38 %)

^1H NMR (CD_3CN , 300 MHz): δ 6.37 (s, 2H), 6.02 (s, 4H); ^1H NMR (THF-d_8 , 300 MHz): δ 6.90 (s, 4H), 6.20 (s, 2H); ^{13}C NMR (CD_3CN , 300 MHz): δ 138.69, 105.21; IR (ATR): 3350-3200 (-OH, m), 1552 (w), 1472 (s), 1369 (w), 1158 (s), 861 (s), 844 (s), 714 (w) cm^{-1}

8.1.2 [1,2,4,5-Fenyleenitetrakis(oksi)]tetrakis(trimetyylisilyyli) (60)

Reaktio (2)

59 (0,35 g; 2,46 mmol) sekoitettiin 30 ml kuivan dietyylieetterin kanssa. Trietyyliamiini (1,03 g; 10,09 mmol) sekoitettiin 10 ml kuivan dietyylieetterin kanssa. Sen jälkeen **59** ja trietyyliamiini sekoitettiin keskenään ja niitä sekoitettiin puoli tuntia. Seuraavaksi seokseen lisättiin trimetyylisilyylikloridi (1,3 ml; 1,11 g; 10,24 mmol) tipoittain. Lisäyksen jälkeen muodostui valkoista höytyväistä sakkaa. Reaktiota sekoitettiin 18 tuntia. Seos suodatettiin ja liuotin haihdutettiin vakuuissa. Eetteriin liukoinen osa sisälsi yhdisteen **60**. Kaikki vaiheet suoritettiin argon-atmosfäärissä. Saanto: 0,62 g (1,44 mmol, 51 %)

^1H NMR (THF-d_8 , 300 MHz): δ 6.34 (s, 2H), 0.20 (s, 36H); ^1H NMR (CD_3CN , 300 MHz): δ 6.37 (s, 2H), 0.20 (s, 36H); ^{13}C NMR (CD_3CN , 300 MHz): δ 114.67, 115.07, 0.74; IR (ATR): 2960 (w), 1498 (m), 1403 (w), 1247 (s), 1183 (s), 905 (m), 818 (s), 745 (s), 640 (m) cm^{-1}

8.1.3 1,4-fenyleeni-bis(tiourea) (65)

Reaktio (3)

1,4-Fenyleenidiamiini (**64**) (36,05 g; 333,3 mmol) liuotettiin 365 ml:aan 2 M HCl:a. Tähän liuokseen lisättiin ammoniumtiosyanaatti (100,1 g; 1,32 mol) ja seosta refluksoitettiin 20 tuntia argonatmosfäärissä. Refluksoinnin jälkeen seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan, se suodatettiin ja tuote pestiin metanolilla. Vaaleankeltainen **65** kuivattiin vakuuissa. Saanto: 70,69 g (273 mmol, 82 %)

^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 9.63 (s, 2H), 7.33 (s, 4H); IR (ATR): 3265 (m), 3170 (s), 1617 (s), 1507 (s), 1411 (s), 1311 (m), 1220 (s), 1069 (m), 822 (w), 786 (m) cm^{-1}

8.1.4 Bentso[1,2-*d*:4,5-*d'*]bistiatsoli-2,6-diamiini (66)

Reaktio (4)

65 (35,68 g; 137,6 mmol) sekoitettiin 140 ml:aan kloroformia hitaasti samalla sekoittaen. Bromi (17 ml; 53,02 g; 331,4 mmol) sekoitettiin 40 ml:aan kloroformia tiputussuppilossa ja lisättiin tipoitain seokseen jäähauteessa. Reaktiota sekoitettiin argonatmosfäärissä 70 tuntia. Sitten lisättiin vielä 5 ml bromia pienessä määrässä kloroformia hitaasti tipoitain jäähauteessa. Reaktiota sekoitettiin muutama tunti ja refluksoitettiin 18 tuntia. Refluksoidun seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Kiinteä tuote suodatettiin, pestiin kloroformilla ja kuivattiin ilmassa, minkä jälkeen sitä sekoitettiin NaHSO₃:n vesiliuoksessa (30 g/300 ml H₂O) puoli tuntia. Tuote suodatettiin ja pestiin huolellisesti 75 ml:lla väk. NH₄OH:a. Lopuksi tuote pestiin vedellä (150 ml) ja sen annettiin kuivua ilmassa.

Tuote sisälsi hieman reagoimatonta **65**:a, joten se puhdistettiin sekoittamalla sitä kiehuvan kuumassa etanolissa ja suodattamalla kuumana. Puhdistus suoritettiin kaksi kertaa. Saanto: 22,50 g (101,2 mmol, 74 %)

^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 7.61 (s, 2H), 7.25 (s, 4H); IR (ATR): 3389 (m), 3270 (w), 3046 (m), 1640 (s), 1535 (s), 1434 (s), 1316 (s), 1215 (w), 1119 (m), 1060 (m), 854 (s) cm^{-1}

8.1.5 2,5-diamino-1,4-bentseeniditiolin kaliumsuola (67)

Reaktio (5)

KOH (51,33 g; 914,9 mmol) liuotettiin 90 ml:aan degassoitua H₂O:ta. **66** (22,50 g; 101,2 mmol) lisättiin liuokseen. Seosta refluksoitiin 6 tuntia argonatmosfäärissä. Sitten seos suodatettiin kuumana ja sen annettiin jäähtyä jäähauteessa yön yli. Keltaiset **67** -kiteet suodatettiin ja kuivattiin vakuumissa. **67** on ilmaherkkä yhdiste, joten tästä vaiheesta jatkettiin suoraan **68**:een eikä **67**:a karakterisoitu sellaisenaan.

8.1.6 2,5-diamino-1,4-bentseeniditiolidihydrokloridi (68)

Reaktio (6)

67 liuotettiin 80 ml:aan degassoitua H₂O:ta. Siihen lisättiin väkevää HCl:a 200 ml varovasti jäähauteessa. Keltainen kiinteä tuote muodostui välittömästi. Tuote suodatettiin, pestiin 50 ml:lla väkevää HCl:a ja kuivattiin ilmassa. Raakatuotteen saanto: 19,76 g (80,6 mmol, 80 % V-12:sta). **68** uudelleenkitetyttiin kahdesti liuottamalla se 80 ml:aan H₂O:ta ja lisäämällä 85 ml väkevää HCl:a. Vaaleankeltainen tuote suodatettiin ja kuivattiin ilmassa. Saanto: 12,62 g (51,5 mmol, 51 %)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ 7.51 (m, 2H aromaattiset), 6.21 (s, leveä, ammoniumprotonit); IR (ATR): 3384 (w), 2781 (s, leveä), 2558 (m), 2453 (s), 1708 (w), 1571 (s), 1521 (s), 1480 (s), 1279 (m), 1114 (m), 955 (w), 881 (m) cm⁻¹

8.1.7 2,5-diamino-1,4-bentseeniditioli (69)

Reaktio (7)

68 (8,38 g; 34,18 mmol) liuotettiin 150 ml:aan degassoitua H₂O:ta. K₂CO₃ (5,16 g; 37,31 mmol) lisättiin hitaasti samalla sekoittaen. Keltainen kiinteä tuote muodostui välittömästä lisäyksen jälkeen. Reaktiota sekoitettiin tunti argonatmosfäärissä. Sen jälkeen tuote suodatettiin ja pestiin 3 kertaa 20 ml metanolilla. Keltainen tuote kuivattiin vakuumissa. Saanto: 1,83 g (10,6 mmol, 31 %)

Toinen erä: **68** (4,24 g; 17,29 mmol) liuotettiin 80 ml:aan degassoitua H₂O:ta. K₂CO₃:a lisättiin noin 1,3 g, kunnes liuoksen pH oli 7. Seosta sekoitettiin tunti argonatmosfäärissä. Tuote suodatettiin ja pestiin 3 kertaa 20 ml metanolilla. Tuote kuivattiin vakuumissa. Saanto: 1,49 g (8,67 mmol, 50 %)

^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 6.70 (s, 2H), 5.56 (s, leveä, 4H); IR (ATR): 2786 (s, leveä), 2562 (m), 2512 (m), 1631 (w), 1535 (m), 1498 (s), 1453 (s), 1385 (w), 1260 (m), 1142 (m), 1092 (m), 896 (m), 777 (w) cm^{-1}

8.1.8 $\text{N,N}'$ -Bis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (61)

(Reaktio 8)

69 (3,2 g; 18,6 mmol) sekoitettiin 25 ml HMDS:n kanssa Schlenkin putkessa. Seosta refluksoitettiin argonatmosfäärissä 24 tuntia. Reaktioseoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan ja kiteinen keltainen tuote suodatettiin, pestiin tolueenilla ja kuivattiin vakuudessa. Tuote uudelleenkiteytettiin tolueenista. Saanto: 6,06 g (13,1 mmol, 70 %)

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 6.81 (s, 2H), 4.33 (s, 2H), 0.27-0.25 (d, 36H); ^1H NMR (Toluene- d_8 , 300 MHz): δ 7.13 (s, 2H), 4.62 (s, 2H), 0.26-0.23 (d, 36H); ^{13}C NMR (Toluene- d_8 , 300 MHz): δ 141.54, 123.29, 117.88, 1.39, 0.49; IR (ATR): 3352 (w), 2959 (w), 1475 (m), 1339 (m), 1242 (s), 1074 (w), 905 (m), 822 (s), 750 (s), 690 (m), 631 (m) cm^{-1} ; Alkuaineanalyysi (%) ($\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_4$) N: 5,918; C: 45,180; H: 8,441 Laskennallinen N: 6,08; C: 46,90; H: 8,75

8.1.9 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -Tetrakis(trimetyylisilyyli)-2,5-diamino-1,4-bis[(trimetyylisilyyli)tio]bentseeni (62)

Reaktio (9)

61 (5,01 g; 10,9 mmol) liuotettiin 90 ml:aan dietyylieetteriä jää-suolahauteessa. N -butyyllitium (10 ml; 2,5 M heksaanissa; 25 mmol) lisättiin neulalla hitaasti tipoittain. Reaktiota sekoitettiin 15 minuuttia, jonka jälkeen lisättiin trimetyylisilyylikloridi (3,7 ml; 29 mmol). Muodostui valkoista sakkaa. Reaktiota sekoitettiin ja sen annettiin lämmitä huoneenlämpötilaan ja sekoitusta jatkettiin huoneenlämpötilassa 18 tuntia. Sitten seosta lämmitettiin 15 minuuttia ja se suodatettiin kuumana. Kiinteää valkoista sivutuotetta (litiumkloridi) pestiin 2 kertaa 25 ml:lla Et_2O :ta. Suurin osa liuottimesta flash-tislattiin pois ja tuote kuivattiin vakuudessa.

Tuote uudelleenkiteytettiin asetonitriilistä. Kuiva **62** liuotettiin asetonitriiliin, liuosta refluksoitettiin 30 minuuttia ja se suodatettiin kuumana. Liuoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpö-

tilaan, minkä jälkeen sitä pidettiin -20 °C:ssa yksi tunti. **62** kiteytyi suurina, valkoisina ja neulamaisina kiteinä. Seoksen annettiin lämmetä huoneenlämpötilaan, kiteet kerättiin suodattamalla ja ne kuivattiin vakuuissa. Saanto: 5,80 g (9,57 mmol, 88%)

^1H NMR (THF- d_8 , 300 MHz): δ 6.70 (m, 2H), 0.44-0.43 (m, 18H), 0.12 (m, 36H); ^1H NMR (Toluene- d_8 , 300 MHz): δ 7.19 (s, 2H), 0.40 (s, 18H), 0.27 (s, 36H); ^{13}C NMR (Toluene- d_8 , 300 MHz): δ 145.34, 133.76, 133.17, 2.71, 2.06; IR (ATR): 2955 (w), 1448 (m), 1343 (w), 1242 (s), 1178 (m), 1087 (w), 950 (m), 913 (m), 818 (s), 749 (s), 681 (m), 658 (m) cm^{-1} ; Alkuaineanalyysi (%) ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_6$) N: 3,924; C: 48,02; H: 9,171 Laskennallinen N: 4,63; C: 47,62; H: 9,32

8.2 Metallikompleksit

Kaikki metallikompleksien synteesit suoritettiin inertissä argonatmosfäärissä hanskakaapin (MBraun UNILab) ja Schlenkin linjan avulla. Kaikki liuottimet ja reagenssit olivat vedettömiä ja hapettomia.

8.2.1 Tris(metyylisyklopentadienyli)yttrium(III) (70)

Reaktio (10)

Natriummetyylisyklopentadienidin (7,3 g; 70,80 mmol) THF-liuos (40 ml) lisättiin tipoitain yttriumkloridin (4 g; 20,49 mmol) ja THF:n (60 ml) seokseen. Reaktioseosta sekoitettiin 1,5 tuntia huoneenlämpötilassa ja refluksoitettiin 18 tuntia. Reaktioseoksen väri muuttui harmaasta punertavaksi ja reaktiossa muodostui valkoista sakkaa (NaCl). Refluksoinnin jälkeen seoksen annettiin jäähtyä ja THF haihdutettiin pois vakuuissa. $\text{Y}(\text{CpMe})_3$ puhdistettiin sublimoimalla se kolme kertaa vakuuissa (10^{-3} mbar, 150–165 °C). Saanto 3,2 g (9,72 mmol 48 %)

^1H NMR (Toluene- d_8 , 300 MHz): δ 5.89 (t, 6H), 5.81 (t, 6H), 1.93 (s, 9H); ^1H NMR (THF- d_8 , 300 MHz): δ 5.79 (t, 6H), 5.64 (t, 6H), 2.16 (s, 9H); ^{13}C NMR (Toluene- d_8 , 300 MHz): δ 121.54 (d), 116.31 (d), 111.75 (d), 14.66 (s); IR (ATR): 3069 (w), 2904 (w), 2850 (w), 2726 (w), 1489 (w), 1384 (w), 1233 (w), 1032 (m), 928 (w), 846 (s), 754 (s), 621 (m) cm^{-1}

8.2.2 $\text{L}_{59}[\text{YCl}(\text{THF})_n]_2$ (71)

Reaktio (11)

59 (50 mg; 0,35 mmol) ja yttriumkloridi (150 mg; 0,77 mmol) punnittiin ampulliin ja sekoitettiin 4 ml THF:n kanssa. NEt_3 (160 mg; 1,58 mmol) liuotettiin 8 ml:aan THF:a ja lisättiin kiinteisiin aineisiin. Seoksen väri muuttui valkoisesta vihreäksi. Seokseen lisättiin vielä 5 ml THF:a ja sitä sekoitettiin 18 tuntia. Vihreä kiinteä tuote suodatettiin ja liuotin haihdutettiin vakuumissa. Tuote pestiin 25 ml:lla asetonitriiliä ja kuivattiin vakuumissa. Sitten se pestiin vielä THF:lla ja kuivattiin vakuumissa. Saanto: 160 mg; IR (ATR): Kuva 40; Alkuaineanalyysi (%) N: 2,761; C: 28,09; H: 4,089 Laskennallinen N: 0; C: 31,67; H: 3,42

8.2.3 $\text{L}_{59}[\text{YCpMe}]_2$ (**72**)

Reaktio (12)

59 (38 mg; 0,27 mmol) liuotettiin 8 ml:aan toluenia ja **70** (157 mg; 0,48 mmol) liuotettiin 5 ml:aan toluenia. **70** lisättiin **59**:n liuokseen tipoittain etanoli-nestetyyppihauteessa -70 °C:ssa. Lisäyksen jälkeen liuos oli keltainen ja pohjalla oli valkoista sakkaa. Seoksen annettiin lisäyksen jälkeen hitaasti lämmetä ja sitä sekoitettiin 18 tuntia huoneenlämpötilassa. Sitten seosta lämmitettiin 110 °C:ssa 18 tuntia. Liuoksen väri muuttui vaaleanvihreäksi ja pohjalla oli sakkaa. Seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan ja se suodatettiin. Kiinteä sakka oli ruskeaa ja liuos keltaista. Liuosta konsentroitiin ja se jätettiin kiteytymään, mutta kiteytys ei onnistunut. Sakka kuivattiin vakuumissa ja siitä mitattiin IR- ja ^1H NMR -spektrit (Liite 3).

NMR-skaala: **59** (4,5 mg; 0,032 mmol) ja **70** (20 mg; 0,061 mmol) sekä deuteroitu tolueni (1 ml) sekoitettiin NMR-putkessa. Sitten mitattiin ^1H NMR -spektri. Seosta lämmitettiin 110 °C:ssa 18 tuntia ja mitattiin toisen kerran NMR-spektri. Seosta lämmitettiin samassa lämpötilassa vielä kolme vuorokautta ja mitattiin NMR-spektri (Liite 2).

Reaktio (13)

59 (32 mg; 0,23 mmol) liuotettiin 8 ml:aan toluenia ja **70** (150 mg; 0,46 mmol) liuotettiin 5 ml:aan toluenia. Sitten **59** ja **70** sekoitettiin keskenään etanoli-nestetyyppihauteessa -70 °C:ssa. Seokseen lisättiin n-butyylilitium (0,2 ml; 2,5 M; 0,50 mmol) tipoittain edelleen -70 °C:ssa. Reaktiota sekoitettiin kylmähauteessa tunti, jonka aikana liuos muuttui keltaisesta kirkkaaksi. Seoksen annettiin hitaasti lämmetä huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin 18 tuntia. Sitten liuosta kokeiltiin lämmittää nopeasti ja se muuttui takaisin keltaiseksi. Seos suodatettiin ja liuotin haihdutettiin vakuumissa. Suodatettu kiinteä sakka oli vaaleaa ja liu-

koinen jäännös oli keltaista geelimäistä ainetta. Saanto: 25 mg (liukoinen osa), 55 mg (liukenematon osa); ^1H NMR (THF- d_8 , 300 MHz): Kuva 43

8.2.4 $\text{L}_{59}[\text{YCpMe}(\text{THF})_n]_2$ (73)

Reaktio (14)

59 (32 mg; 0,23 mmol) liuotettiin 8 ml:aan THF:a. **70** (150 mg; 0,46 mmol) liuotettiin 5 ml:aan THF:a. Molemmat liukenivat täysin. **59** lisättiin tipoittain toiseen liukseen. Muodostui keltaista sakkaa. Seosta lämmitettiin 18 tuntia $67\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja se muuttui lämmittäessä vihreäksi. Se oli vihreämpi kuin huoneenlämpötilassa sekoitettu reaktio (15). Seos suodatettiin kuumana ja kiinteä tuote kuivattiin vakuuissa. Liuos haihdutettiin kuiviin eikä jäännöstä ollut. Saanto: 130 mg; IR (ATR): Kuva 46, Kuva 48; Alkuaineanalyysi (%) N: 0,045; C: 43,85; H: 4,103 Laskennallinen: N: 0; C: 50,50; H: 5,22; Massaspektri (Liite 4)

NMR-skaala: **59** (5 mg; 0,035 mmol) ja **70** (23 mg; 7,04 mmol) sekä THF- d_8 (1 ml) sekoitettiin NMR-putkessa. Aluksi liuos oli kirkas ja pohjalla keltaista sakkaa. Seosta lämmitettiin 6 tuntia $68\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, jolloin sakka muuttui vihreäksi ja spektrissä näkyi muutoksia. Seosta lämmitettiin vielä 18 tuntia $68\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, mutta muutoksia ei havaittu enää. Spektrit Kuva 45

Reaktio (15)

59 (32 mg; 0,23 mmol) liuotettiin 8 ml:aan THF:a. **70** (150 mg; 0,46 mmol) liuotettiin 5 ml:aan THF:a. Molemmat liukenivat täysin. **59** lisättiin tipoittain toiseen liukseen. Muodostui keltaista sakkaa. Reaktiota sekoitettiin 18 tuntia huoneenlämpötilassa ja liuksen väri muuttui sekoituksen aikana kellanvihreäksi. Sitten seos suodatettiin. Kiinteä tuote kuivattiin vakuuissa. Liuos haihdutettiin kuiviin eikä jäännöstä ollut. Saanto: 115 mg; IR (ATR): Kuva 47, Kuva 48; Alkuaineanalyysi (%) N: 0,018; C: 47,96; H: 4,648 Laskennallinen: N: 0; C: 50,50; H: 5,22

8.2.5 $\text{L}_{60}(\text{TMS})_2[\text{YCl}_2(\text{THF})_n]_2$ (74)

Reaktio (16)

60 (100 mg; 0,23 mmol) ja yttriumkloridi (90 mg; 0,46 mmol) punnittiin samaan astiaan ja seokseen lisättiin 10 ml THF:a. Seosta lämmitettiin $60\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Kolmen tunnin sekoittamisen ja lämmittämisen jälkeen otettiin NMR-näyte, joka sisälsi vain lähtöaineita. Seokseen lisättiin tetrabutyyliammoniumfluoridia (0,46 ml; 1 M; 0,46 mmol) ja sekoitettiin kaksi

tuntia. Muodostui punaista sakkaa. Seos suodatettiin. Saostuma kuivattiin ja liuotin haihdutettiin vakuumissa. Liukoinen osa liuotettiin THF:iin, suodatettiin ja jätettiin kiteytymään huoneenlämpötilaan. Muodostui pieniä, läpinäkyviä kiteitä, joissa oli tetrabutyyliammoniumkloridia ja 1,2,4,5-tetrahydroksibentseeniä (kiderakenne Kuva 50) ja punaista geelimäistä ainetta.

8.2.6 $L_{60}[YCl_2(THF)_n]$ (74)

Reaktio (17)

60 (130 mg; 0,30 mmol), YCl_3 (118 mg; 0,60 mmol), 18-kruunu-6 (160 mg; 0,60 mmol) ja kaliumfluoridi (35 mg; 0,60 mmol) punnittiin samaan ampulliin ja seokseen lisättiin 11 ml THF:a jää-suolahauteessa 0 °C:ssa. Reaktiota sekoitettiin huoneenlämpötilassa 36 tuntia. Alussa liuos oli kirkas ja sakka valkoista sekä harmaata. Sekoituksen jälkeen liuos oli kirkas ja sakka vaaleanpunaista. Seos suodatettiin ja liukenematon tuote kuivattiin vakuumissa. Liuos haihdutettiin kuiviin ja jäännös kuivattiin vakuumissa. Saanto: 98 mg (liukoinen osa), 223 mg (liukenematon osa); 1H NMR (CD_3CN , 300 MHz): Kuva 52

Reaktio (18)

60 (130 mg; 0,30 mmol), YCl_3 (118 mg; 0,60 mmol) ja 18-kruunu-6 (160 mg; 0,60 mmol) punnittiin ampulliin ja seokseen lisättiin 9 ml THF:a. Kaliumfluoridi (35 mg; 0,60 mmol) sekoitettiin 5 ml THF:n kanssa. KF lisättiin tipoitain toiseen seokseen jää-suolahauteessa 0 °C:ssa. KF ei ole liukoinen THF:iin, joten kaikkea ei saatu lisättyä ja ampulliin lisättiin vielä 9 mg KF:a hanskakaapissa. Seosta lämmitettiin 66 °C:ssa 18 tuntia. Lämmityksen jälkeen liuos oli kirkas ja pohjalla oli valkoista sakkaa. Seosta lämmitettiin toiset 18 tuntia, jonka aikana väri vaihtui valkoisesta harmaaseen. Sitten se suodatettiin ja liukenematon tuote kuivattiin vakuumissa. Liuos haihdutettiin kuiviin ja jäännös kuivattiin vakuumissa. Saanto: 0,092 g (liukoinen osa), 0,217 g (liukenematon osa); 1H NMR (CD_3CN , 300 MHz):
Liite 5

8.2.7 $L_{61}(TMS)_4[YCl_2(THF)_n]_2$ (76)

Reaktio (19)

61 (100 mg; 0,22 mmol) liuotettiin 9 ml:aan THF:a. **61**-liuokseen lisättiin n-butyylilitium (0,20 ml; 2,5 M; 0,50 mmol) hitaasti tipoitain jää-suolahauteessa 0 °C:ssa. Seosta sekoitet-

tiin 30 minuuttia, jonka jälkeen se lisättiin tipoitain YCl_3 :n (85 mg; 0,43 mmol) ja THF:n (9 ml) seokseen jää-suolahauteessa. Lisäyksen jälkeen kaikki liukeni ja liuos oli kellertävää. Liuoksen annettiin lämmitä huoneenlämpötilaan ja sitä sekoitettiin yön yli. Tuotetta kokeiltiin kiteyttää kerrostamalla tolueenilla ja heksaanilla, mutta liuksesta kiteytyi ulos sivutuote $[\text{YCl}_4 \cdot \text{THF}_2][\text{Li} \cdot \text{THF}_2]$. ^1H NMR (THF- d_8 , 300 MHz): Liite 6

8.2.8 $\text{L}_{62}(\text{TMS})_4[\text{YCl}_2(\text{THF})_n]_2$ (77)

Reaktio (20)

62 (310 mg; 0,51 mmol) ja YCl_3 (200 mg; 1,02 mmol) punnittiin ampulliin ja seokseen lisättiin 15 ml THF:a. Seosta lämmitettiin 66 °C:ssa 72 tuntia ja sitten se suodatettiin kuumana. Tuote alkoi kiteytyä välittömästi liuoksen jäähtyessä. Harmaaseen sakkaan lisättiin 5 ml THF:a ja sitä sekoitettiin ja lämmitettiin. Tämä liuos suodatettiin samaan astiaan kuin edellinenkin liuos. Suodatettua liuosta lämmitettiin, kunnes kaikki tuote liukeni. Sitten sen annettiin jäähtyä ja kiteytyä. Saanto: 272 mg (60 %); IR (ATR): 2983 (w), 2985 (w), 1457 (w), 1343 (w), 1247 (w), 1178 (w), 1005 (s), 920 (w), 854 (s), 672 (w) cm^{-1} ; Alkuaineanalyysi (%) N: 0,042; C: 37,22; H: 6,465 Laskennallinen (kationi-anionipari **78**): N: 0; C: 37,57; H: 6,31; Kiderakenne Kuva 55

NMR-skaala: **62** (15 mg; 0,025 mmol) liuotettiin THF- d_8 :aan ja mitattiin ^1H NMR spektri. YCl_3 (9,7 mg; 0,050 mmol) lisättiin liuokseen ja mitattiin ^1H NMR uudestaan. Seosta lämmitettiin 70 °C:ssa kolme vuorokautta, minkä jälkeen mitattiin ^1H NMR. Tuote kiteytyi liuksesta ulos NMR-putkessa. Se oli kationi-anionipari $[\text{Y}(\text{Cl})_2(\text{THF})_5][\text{YCl}_4(\text{THF})_2]$ (**76**). Spekitrit Kuva 56

8.2.9 $[\text{YCl}_2(\text{THF})_5][\text{YCl}_4(\text{THF})_2]$ (78)

Reaktio (21)

62 (62 mg; 0,10 mmol) ja YCl_3 (200 mg; 1,02 mmol) punnittiin ampulliin. Seokseen lisättiin 10 ml THF:a. Seosta sekoitettiin ja lämmitettiin 66 °C:ssa 72 tuntia. Sitten sen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Seos muuttui oranssiksi jäähtyessään. Se lämmitettiin uudelleen ja suodatettiin kuumana. Suodatettua liuosta lämmitettiin, kunnes kaikki tuote liukeni, minkä jälkeen sen annettiin jäähtyä ja kiteytyä. Saanto: 184 mg (81 % kiteet), 96 mg (jäänös), IR (ATR): 2983 (w), 2985 (w), 1457 (w), 1343 (w), 1247 (w), 1178 (w), 1005 (s), 920 (w), 854 (s), 672 (w) cm^{-1}

8.2.10 [L₆₂(TMS)₄][K(18-kruunu-6)]₂ (79)

Reaktio (22)

62 (248 mg; 0,41 mmol), 18-kruunu-6 (227 mg; 0,86 mmol) ja KF (50 mg; 0,86 mmol) punnittiin ampulliin. Seokseen lisättiin 20 ml THF:a. Sitä refluksoidiin 70 °C:ssa ja väri muuttui kahden tunnin aikana läpinäkyvästä keltaiseksi. Refluksointia jatkettiin 18 tuntia. Seos suodatettiin kuumana. Se sisälsi jonkin verran valkoisia kiteitä, jotka olivat todennäköisesti reagoimatonta kaliumfluoridia. Suodatuksen jälkeen THF haihdutettiin vakuumisessa. Jäljelle jäi keltainen, öljymäinen tuote. Tuotteesta mitattiin ¹H NMR -spektrit deuteroidussa toluenissa ja THF:ssa. Tuotetta kokeiltiin kiteyttää liuottamalla se THF:iin ja kerrostamalla liuoksen päälle heksaania. ¹H NMR (THF-d₈, 300 MHz): Liite 7

NMR-skaala: **62** (20 mg; 0,033 mmol), 18-kruunu-6 (17 mg; 0,066 mmol) ja KF (4 mg; 0,066 mmol) punnittiin NMR-putkeen ja lisättiin deuteroitua THF:a. ¹H NMR -spektrit mitattiin tunnin huoneenlämpötilassa sekoittamisen jälkeen, muutaman tunnin 70 °C:ssa lämmittämisen jälkeen, yhden yön yli lämmittämisen jälkeen ja toisen yön yli lämmittämisen jälkeen. Spektrit Kuva 58

Reaktio (23)

62 (20 mg; 0,033 mmol), 18-kruunu-6 (17 mg; 0,066 mmol) ja KF (4 mg; 0,066 mmol) punnittiin NMR-putkeen ja lisättiin deuteroitua toluenia. ¹H NMR -spektrit mitattiin tunnin huoneenlämpötilassa sekoittamisen jälkeen, muutaman tunnin 70 °C:ssa lämmittämisen jälkeen, yhden yön yli 110 °C:ssa lämmittämisen jälkeen ja toisen yön yli lämmittämisen jälkeen. Spektrit Kuva 59

9 Viitteet

- (1) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides (1)*, e-kirja.; Wiley-VCH, 2015.
- (2) Demir, S.; Jeon, I. R.; Long, J. R.; Harris, T. D. Radical Ligand-Containing Single-Molecule Magnets. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289–290 (1), 149–176.
- (3) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 179–186.
- (4) Habib, F.; Murugesu, M. Lessons Learned from Dinuclear Lanthanide Nano-Magnets. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (8), 3278–3288.
- (5) Rinehart, J.; Long, J. Exploiting Single-Ion Anisotropy in the Design of f-Element Single-Molecule Magnets. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2078–2085.
- (6) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 7. painos.; John Wiley & Sons, 1996.
- (7) Ding, Y.-S.; Chilton, N. F.; Winpenny, R. E. P.; Zheng, Y.-Z. On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, 1–5.
- (8) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (7), 5110–5148.
- (9) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A. Magnetic Polyoxometalates: From Molecular Magnetism to Molecular Spintronics and Quantum Computing. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7464.
- (10) Layfield, R. A. Organometallic Single-Molecule Magnets. *Organometallics* **2014**, 33 (5), 1084–1099.
- (11) Roberta Sessoli, Hui Lien Tsai, Ann R. Schake, Sheyi Wang, John B. Vincent, Kirsten Folting, Dante Gatteschi, George Christou, D. N. H. High-Spin Molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (5), 1804–1816.
- (12) Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. A Ferromagnetically Coupled Mn_{19} Aggregate with a Record $S = 83/2$

Ground Spin State. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (30), 4926–4929.

- (13) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. Y.; Kaizu, Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8694–8695.
- (14) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Okubo, T.; Tanaka, N.; Iino, T.; Kaizu, Y. Determination of Ligand-Field Parameters and f-Electronic Structures of Double-Decker Bis(phthalocyaninato)lanthanide Complexes. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (7), 2440–2446.
- (15) Sorace, L.; Benelli, C.; Gatteschi, D. Lanthanides in Molecular Magnetism: Old Tools in a New Field. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3092.
- (16) Ungur, L.; Chibotaru, L. F. Strategies toward High-Temperature Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (20), 10043–10056.
- (17) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. Strong Exchange and Magnetic Blocking in N_2^{3-} -Radical-Bridged Lanthanide Complexes. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (7), 538–542.
- (18) Hicks, R. G. What's New in Stable Radical Chemistry? *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5* (9), 1321.
- (19) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Rey, P. Toward Molecular Magnets: The Metal-Radical Approach. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22* (11), 392–398.
- (20) Poneti, G.; Bernot, K.; Bogani, L.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Wernsdorfer, W.; Gatteschi, D. A Rational Approach to the Modulation of the Dynamics of the Magnetisation in a Dysprosium-Nitronyl-Nitroxide Radical Complex. *Chem. Commun. (Camb)*. **2007**, 1807–1809.
- (21) Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Pardi, L. Gadolinium(III) Complexes with Pyridine-Substituted Nitronyl Nitroxide Radicals. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (3), 741–746.
- (22) Tian, H.; Liu, R.; Wang, X.; Yang, P.; Li, Z.; Li, L.; Liao, D. Magnetic Slow Relaxation in Cyclic Tb^{III} -Nitronyl Nitroxide Radical Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, No. 29–30, 4498–4502.

- (23) Xu, J. X.; Ma, Y.; Xu, G. F.; Wang, C.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P.; Li, L. C. A Four-Spin Ring with Alternating Magnetic Interactions Formed by Pyridine-Substituted Nitronyl Nitroxide Radicals and Gd(III) Ions: Crystal Structure and Magnetic Properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11* (11), 1356–1358.
- (24) Xu, J. X.; Ma, Y.; Liao, D. Z.; Xu, G. F.; Tang, J.; Wang, C.; Zhou, N.; Yan, S. P.; Cheng, P.; Li, L. C. Four New Lanthanide-Nitronyl Nitroxide ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Pr}^{\text{III}}, \text{Sm}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Tm}^{\text{III}}$) Complexes and a Tb^{III} Complex Exhibiting Single-Molecule Magnet Behavior. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (18), 8890–8896.
- (25) Liu, R.; Zhang, C.; Li, L.; Liao, D.; Sutter, J.-P. Ligand Substitution Effect on Single-Molecule Magnet Behavior in Dinuclear Dysprosium Complexes with Radical Functionalized Phenol as Bridging Ligands. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (39), 12139–12144.
- (26) Liu, R.; Liu, L.; Fang, D.; Xu, J.; Zhao, S.; Xu, W. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Two Novel Dinuclear Complexes Involving Lanthanide-Phenoxo Anion Radical. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2015**, *641* (3–4), 728–731.
- (27) Mei, X.-L.; Liu, R.-N.; Wang, C.; Yang, P.-P.; Li, L.-C.; Liao, D.-Z. Modulating Spin Dynamics of Cyclic Ln^{III} -Radical Complexes ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}$) by Using Phenyltrifluoroacetylacetonate Coligand. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (10), 2904–2909.
- (28) Pointillart, F.; Bernot, K.; Poneti, G.; Sessoli, R. Crystal Packing Effects on the Magnetic Slow Relaxation of Tb(III)-Nitronyl Nitroxide Radical Cyclic Dinuclear Clusters. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12218–12229.
- (29) Thomas, L.; Lioni, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. Macroscopic Quantum Tunnelling of Magnetization in a Single Crystal of Nanomagnets. *Nature* **1996**, *383* (6596), 145–147.
- (30) Evans, W. J.; Lee, D. S.; Rego, D. B.; Perotti, J. M.; Kozimor, S. A.; Moore, E. K.; Ziller, J. W. Expanding Dinitrogen Reduction Chemistry to Trivalent Lanthanides via the $\text{LnZ}_3/\text{alkali Metal}$ Reduction System: Evaluation of the Generality of Forming $\text{Ln}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ Complexes via LnZ_3/K . *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (44), 14574–14582.

- (31) Evans, W. J.; Fang, M.; Zucchi, G. L.; Furche, F.; Ziller, J. W.; Hoekstra, R. M.; Zink, J. I. Isolation of Dysprosium and Yttrium Complexes of a Three-Electron Reduction Product in the Activation of Dinitrogen, the $(\text{N}_2)^{3-}$ Radical. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (31), 11195–11202.
- (32) Rajeshkumar, T.; Rajaraman, G. Is a Radical Bridge a Route to Strong Exchange Interactions in Lanthanide Complexes? A Computational Examination. *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, *48* (63), 7856–7858.
- (33) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. A N_2^{3-} Radical-Bridged Terbium Complex Exhibiting Magnetic Hysteresis at 14 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (36), 14236–14239.
- (34) Lukens, W. W.; Magnani, N.; Booth, C. H. Application of the Hubbard Model to $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$, a Model System for Strong Exchange Coupling in Lanthanide Systems. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (19), 10105–10110.
- (35) Zhang, Y.-Q.; Luo, C.-L.; Wang, B.-W.; Gao, S. Understanding the Magnetic Anisotropy in a Family of N_2^{3-} Radical-Bridged Lanthanide Complexes: Density Functional Theory and Ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (42), 10873–10880.
- (36) Meihaus, K. R.; Corbey, J. F.; Fang, M.; Ziller, J. W.; Long, J. R.; Evans, W. J. Influence of an Inner-Sphere K^+ Ion on the Magnetic Behavior of N_2^{3-} Radical-Bridged Dilanthanide Complexes Isolated Using an External Magnetic Field. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (6), 3099–3107.
- (37) Dei, A.; Gatteschi, D.; Massa, C. A.; Pardi, L. A.; Poussereau, S.; Sorace, L. Spontaneous Symmetry Breaking in the Formation of a Dinuclear Gadolinium Semiquinonato Complex: Synthesis, High-Field EPR Studies, and Magnetic Properties. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6* (24), 4580–4586.
- (38) Nawn, G.; Waldie, K. M.; Oakley, S. R.; Peters, B. D.; Mandel, D.; Patrick, B. O.; McDonald, R.; Hicks, R. G. Redox-Active Bridging Ligands Based on Indigo Diimine (“Nindigo”) Derivatives. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (20), 9826–9837.
- (39) Fortier, S.; Le Roy, J. J.; Chen, C. H.; Vieru, V.; Murugesu, M.; Chibotaru, L. F.; Mindiola, D. J.; Caulton, K. G. A Dinuclear Cobalt Complex Featuring

- Unprecedented Anodic and Cathodic Redox Switches for Single-Molecule Magnet Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (39), 14670–14678.
- (40) Mondal, P.; Chatterjee, M.; Paretzki, A.; Beyer, K.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. Noninnocence of Indigo: Dehydroindigo Anions as Bridging Electron-Donor Ligands in Diruthenium Complexes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (6), 3105–3116.
- (41) Guo, F.-S.; Layfield, R. A. Strong Direct Exchange Coupling and Single-Molecule Magnetism in Indigo-Bridged Lanthanide Dimers. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3130–3133.
- (42) Pointillart, F.; Kuropatov, V.; Mitin, A.; Maury, O.; Le Gal, Y.; Golhen, S.; Cador, O.; Cherkasov, V.; Ouahab, L. Lanthanide-Based Dinuclear Complexes Involving an *o*-Quinone-Tetrathiafulvalene-*o*-Quinone Bridging Ligand: X-Ray Structures, Magnetic and Photophysical Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 29, 4708–4718.
- (43) Pointillart, F.; Le Guennic, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. Slow Magnetic Relaxation in Radical Cation Tetrathiafulvalene-Based Lanthanide(III) Dinuclear Complexes. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49* (99), 11632–11634.
- (44) Pointillart, F.; Le Gal, Y.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. Binuclear Gadolinium(III) Coordination Complex Based on Bridging Tetrathiafulvalenecarboxylate Radical Cations. *Chem. Commun. (Camb)*. **2009**, No. 25, 3777–3779.
- (45) Feng, M.; Pointillart, F.; Lefevre, B.; Dorcet, V.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. Multiple Single-Molecule Magnet Behaviors in Dysprosium Dinuclear Complexes Involving a Multiple Functionalized Tetrathiafulvalene-Based Ligand. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (8), 4021–4028.
- (46) Fatila, E. M.; Rouzieres, M.; Jennings, M. C.; Lough, A. J.; Clerac, R.; Preuss, K. E. Fine-Tuning the Single-Molecule Magnet Properties of a [Dy(III)-Radical]₂ Pair. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (26), 9596–9599.
- (47) Fatila, E. M.; Maahs, A. C.; Mills, M. B.; Rouzieres, M.; Soldatov, D. V.; Clerac, R.; Preuss, K. E. Ferromagnetic Ordering of -[Sm(III)-Radical]_n- Coordination Polymers. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (31), 5414–5417.

- (48) Fatila, E. M.; Clérac, R.; Rouzières, M.; Soldatov, D. V.; Jennings, M.; Preuss, K. E. Ferromagnetic Superexchange in a 1D -[La(III)-Radical]- Coordination Polymer. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, 49 (56), 6271–6273.
- (49) McConnell, H. M. Ferromagnetism in Solid Free Radicals. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39 (7), 1910.
- (50) Fedushkin, I. L.; Petrovskaya, T. V.; Girgsdies, F.; Köhn, R. D.; Bochkarev, M. N.; Schumann, H.; Razuvaev, G. A. Synthesis and Structure of the First Lanthanide Complex with the Bridging, Antiaromatic 2,2'-bipyridine Dianion: [$\{Yb(\mu^2-N_2C_{10}H_8)(thf)_2\}_3$]. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1999**, 38 (15), 2262–2264.
- (51) Evans, W. J.; Drummond, D. K. Reductive Coupling of Pyridazine and Benzaldehyde Azine and Reduction of Bipyridine by $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (15), 3329–3335.
- (52) Bochkarev, M. N.; Fedushkin, I. L.; Nevodchikov, V. I.; Cherkasov, V. K.; Schumann, H.; Hemling, H.; Weimann, R. Synthesis and ESR-Characterization of Radical Anion Complexes of Lanthanum. X-Ray Crystal Structure of the Mixed Bipy, Bipy⁻¹ Complex of Lanthanum(III) [LaI₂(bipy)(bipy)(DME)]: Evidence for an Inter-Ligand Charge Transfer. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 524 (1–2), 125–131.
- (53) Demir, S.; Zadrozny, J. M.; Nippe, M.; Long, J. R. Exchange Coupling and Magnetic Blocking in Bipyrimidyl Radical- Bridged Dilanthanide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (2), 18546–18549.
- (54) Zhang, Y. Q.; Luo, C. L.; Zhang, Q. Exchange Coupling and Magnetic Anisotropy in a Family of Bipyrimidyl Radical-Bridged Dilanthanide Complexes: Density Functional Theory and Ab Initio Calculations. *J. Comput. Chem.* **2014**, 35 (12), 904–909.
- (55) Carlson, C. N.; Kuehl, C. J.; Da Re, R. E.; Veauthier, J. M.; Schelter, E. J.; Milligan, A. E.; Scott, B. L.; Bauer, E. D.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; John, K. D. Ytterbocene Charge-Transfer Molecular Wire Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (22), 7230–7241.
- (56) Demir, S.; Nippe, M.; Gonzalez, M. I.; Long, J. R. Exchange Coupling and Magnetic Blocking in Dilanthanide Complexes Bridged by the Multi-Electron Redox-Active

Ligand 2,3,5,6-tetra(2-Pyridyl)pyrazine. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (12), 4701–4711.

- (57) Kaim, W.; Kohlmann, S. Four Bridging Bis Chelate Ligands with Very Low Lying π^* Orbitals. MO Perturbation Calculations, Electrochemistry, and Spectroscopy of Mononuclear and Binuclear Group 6 Metal Tetracarbonyl Complexes. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (1), 68–77.
- (58) Schwach, M.; Hausen, H.; Kaim, W. The First Crystal Structure of a Metal-Stabilized Tetrazine Anion Radical: Formation of a Dicopper Complex through Self-Assembly in a Comproportionation Reaction. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2242–2243.
- (59) Ye, S.; Kaim, W.; Sarkar, B.; Schwederski, B.; Lissner, F.; Schleid, T.; Duboc-Toia, C.; Fiedler, J. First Crystal Structure Determination and High-Frequency EPR Study of an Organoarsanecopper Radical Complex. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6* (9), 1196–1200.
- (60) Dolinar, B.; Gómez-Coca, S.; Alexandropoulos, D.; Dunbar, K. R. An Air Stable Radical-Bridged Dysprosium Single Molecule Magnet and Its Neutral Counterpart: Redox Switching of Magnetic Relaxation Dynamics. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2283–2286.
- (61) Moilanen, J. O.; Day, B. M.; Pugh, T.; Layfield, R. A. Open-Shell Doublet Character in a Hexaazatrinaphthylene Trianion Complex. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (57), 11478–11481.
- (62) Moilanen, J. O.; Chilton, N. F.; Day, B. M.; Pugh, T.; Layfield, R. A. Strong Exchange Coupling in a Trimetallic Radical-Bridged Cobalt(II)-Hexaazatrinaphthylene Complex. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (18), 5521–5525.
- (63) Gould, C. A.; Darago, L. E.; Gonzalez, M. I.; Demir, S.; Long, J. R. A Trinuclear Radical-Bridged Lanthanide Single-Molecule Magnet. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 1–6.
- (64) Tuna, F.; Smith, C. A.; Bodensteiner, M.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Collison, D.; Layfield, R. A. A High Anisotropy Barrier in a Sulfur-Bridged Organodysprosium Single-Molecule Magnet. *Angew. Chemie - Int.*

Ed. **2012**, *51* (28), 6976–6980.

- (65) Weider, P. R.; Hegedus, L. S.; Asada, H. Oxidative Cyclization of Unsaturated Aminoquinones. Synthesis of Quinolinoquinones. Palladium-Catalyzed Synthesis of Pyrroloindoloquinones. *J. Org. Chem.* **1985**, *50* (22), 4276–4281.
- (66) Preuss, K. E. Sulfur Nitrogen Heterocycles as Charge Transfer Materials. Doctoral Thesis, 2000.
- (67) S. L. Solar, R. J. Cox, N. J. C. Synthesis and Proof of Structure of 2,6-Diaminobenzo [1,2-D :4,5-D'] Bisthiazole. *J. Org. Chem.* **1967**, *13* (3), 2132–2133.
- (68) Champion, M. J. D.; Farina, P.; Levason, W.; Reid, G. Trivalent Scandium, Yttrium and Lanthanide Complexes with Thia-Oxa and Selena-Oxa Macrocycles and Crown Ether Coordination. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (36), 13179.
- (69) Sobota, P.; Utko, J.; Szafert, S. Ionization of YCl_3 in Tetrahydrofuran. Crystal Structures of the $[Trans-YCl_2(thf)_5][trans-YCl_4(thf)_2]$ Salt and Polymeric $[YCl_3 \cdot 2thf]$ Compounds. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (1), 5203–5206.
- (70) Willey, G. R.; Meehan, P. R.; Woodman, T. J.; Drew, M. G. B. Identification of the Dysprosium (III) Chloride Solvate $DyCl_3(thf)_{3.5}$: Crystal of the Ion Pair $[Trans-DyCl_2(thf)_5][trans-DyCl_4(thf)_2]$. *Polyhedron* **1997**, *16* (4), 623–627.
- (71) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341.
- (72) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2007**, *64* (1), 112–122.
- (73) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.

Liitteet

LIITE 1 Reaktion (11) asetonitriiliin liukoisen sivutuotteen (trietyyliammoniumkloridi) IR-spektri

LIITE 2 Reaktion (12) NMR-skaalan ^1H NMR-spektrit aluksi ja 18 tunnin lämmityksen jälkeen tolueni- d_8 :ssa

LIITE 3 Reaktion (12) reaktioliuoksen saostuman ^1H NMR -spektri THF- d_8 :ssa

LIITE 4 Reaktion (14) tuotteen ESI-MS -spektrit

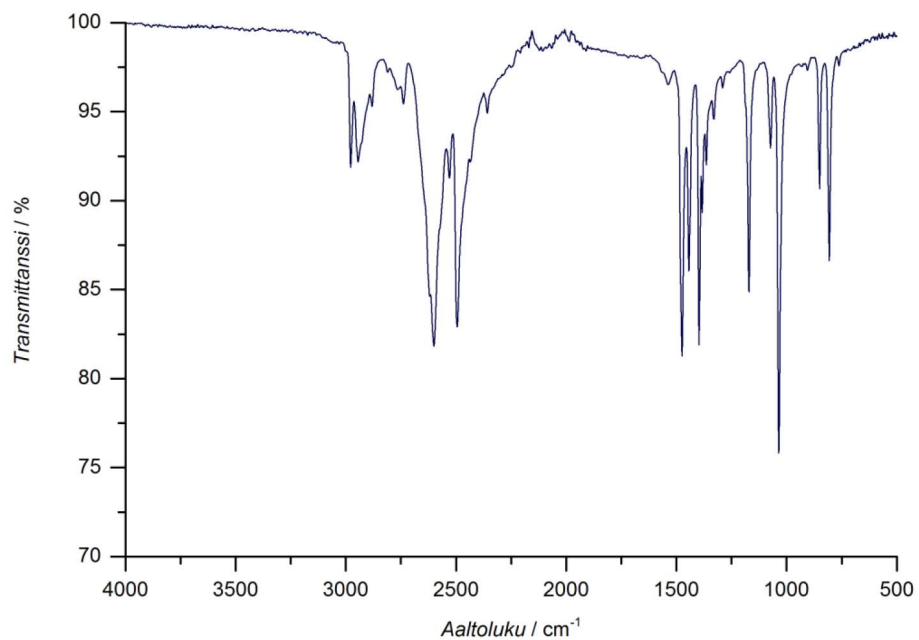
LIITE 5 Reaktion (18) ^1H NMR-spektrit CD_3CN :ssä: ligandi **60** (violetti), liukoinen osa (tummansininen) ja liukenematon osa (vihreä)

LIITE 6 Reaktion (19) tuotteen ^1H NMR-spektri THF- d_8 :ssa

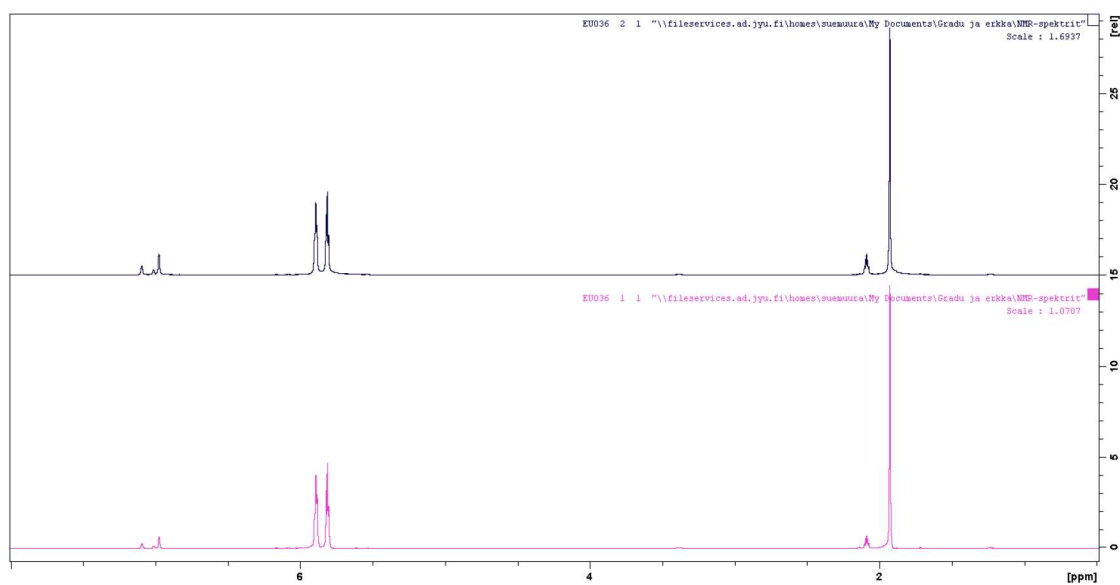
LIITE 7 Reaktion (22) tuotteen ^1H NMR-spektri THF- d_8 :ssa

LIITE 8 Kiderakennemittausten datat

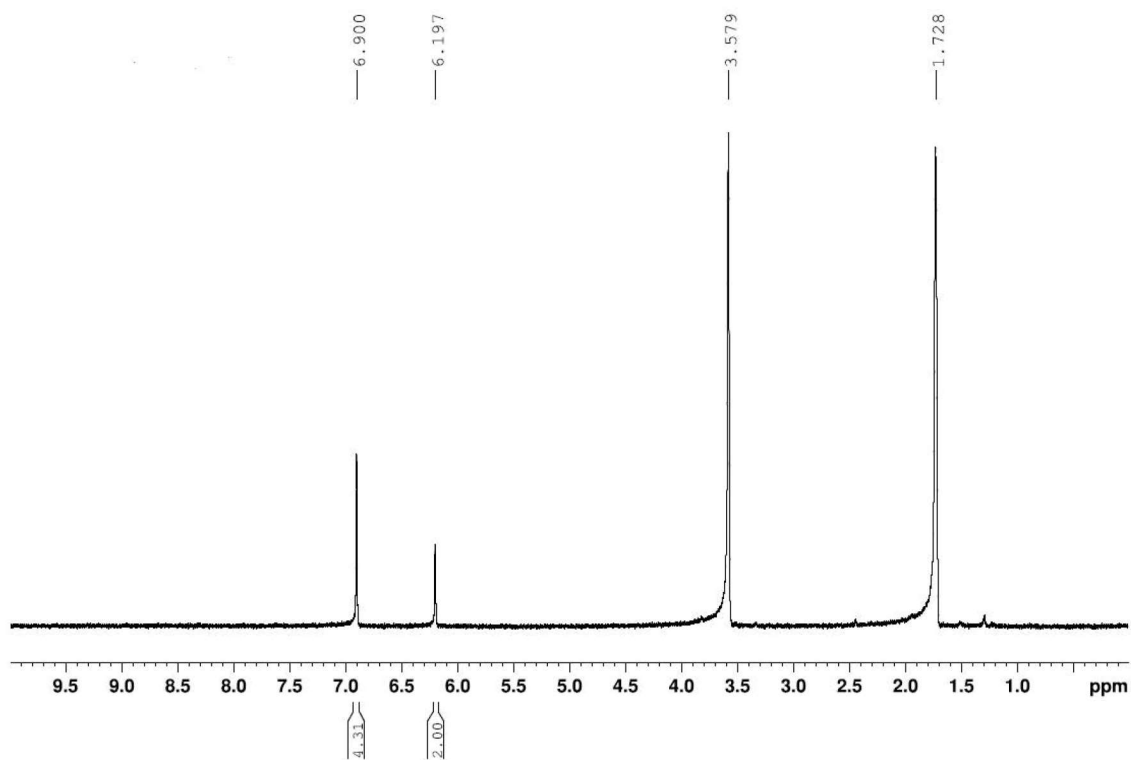
LIITE 1 Reaktion (11) asetonitriliin liukoisen sivutuotteen (trietyyliammoniumkloridi) IR-spektri



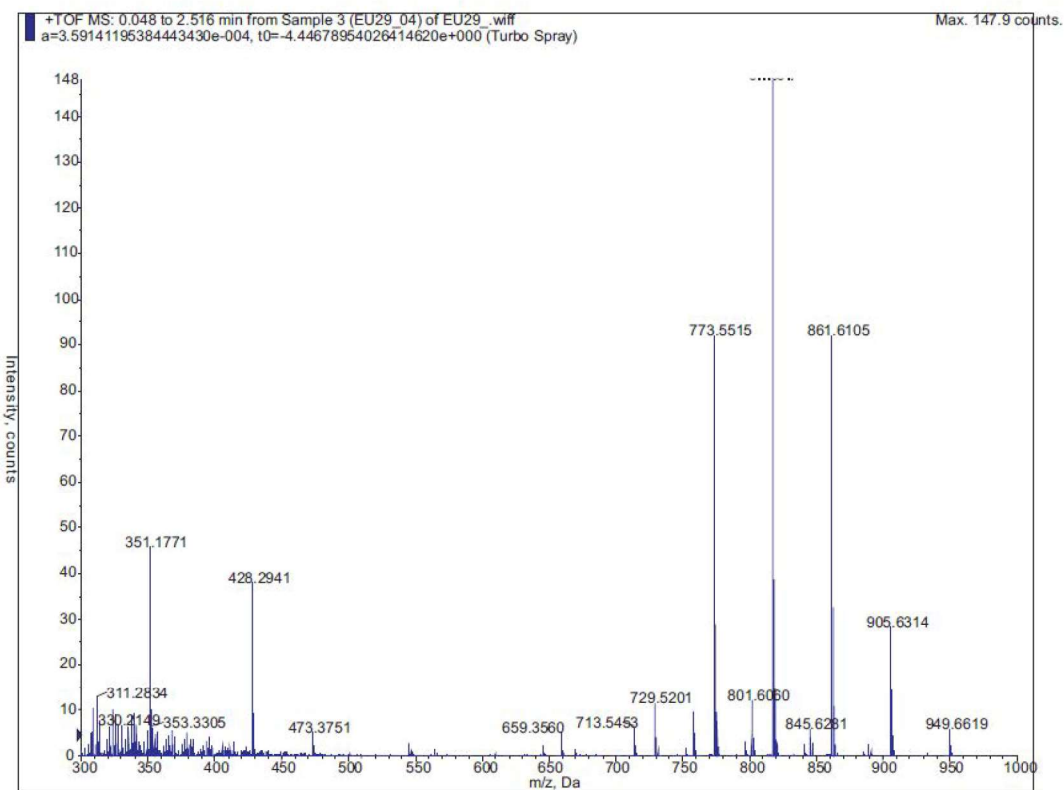
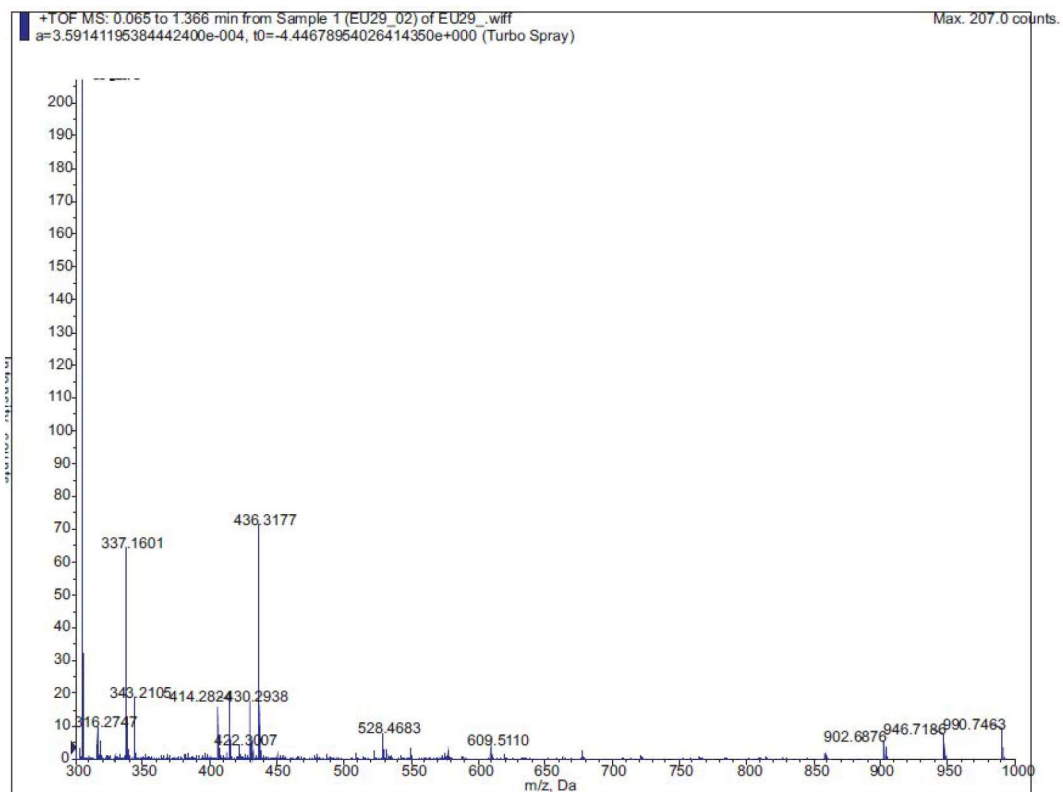
LIITE 2 Reaktion (12) NMR-skaalan reaktion ¹H NMR-spektrit aluksi ja 18 tunnin lämmityksen jälkeen tol-d₈:ssa



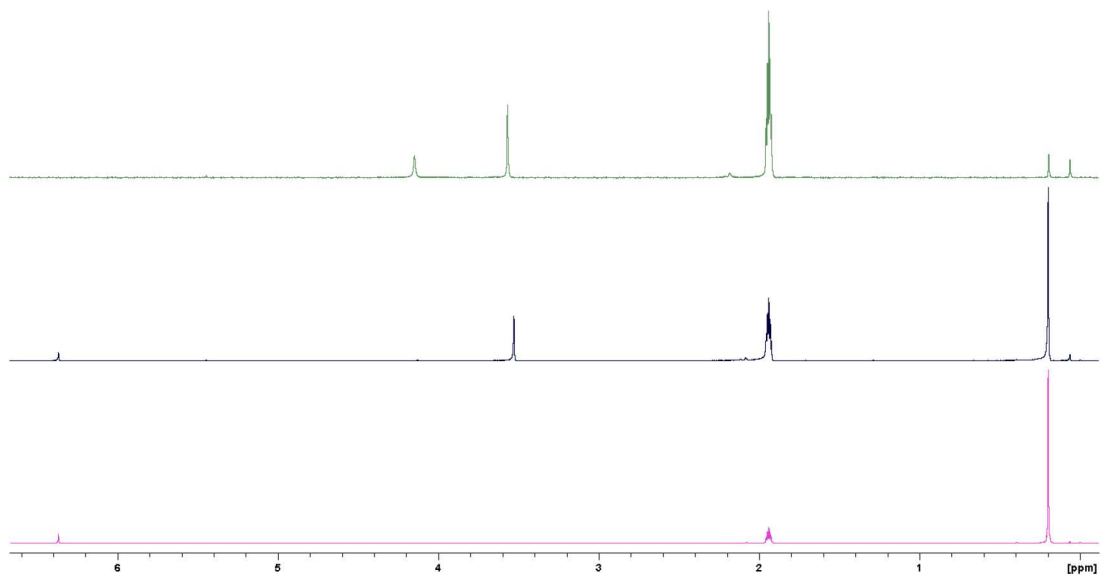
LIITE 3 Reaktion (12) reaktioliuoksen saostuman ^1H NMR -spektri THF- d_8 :ssa



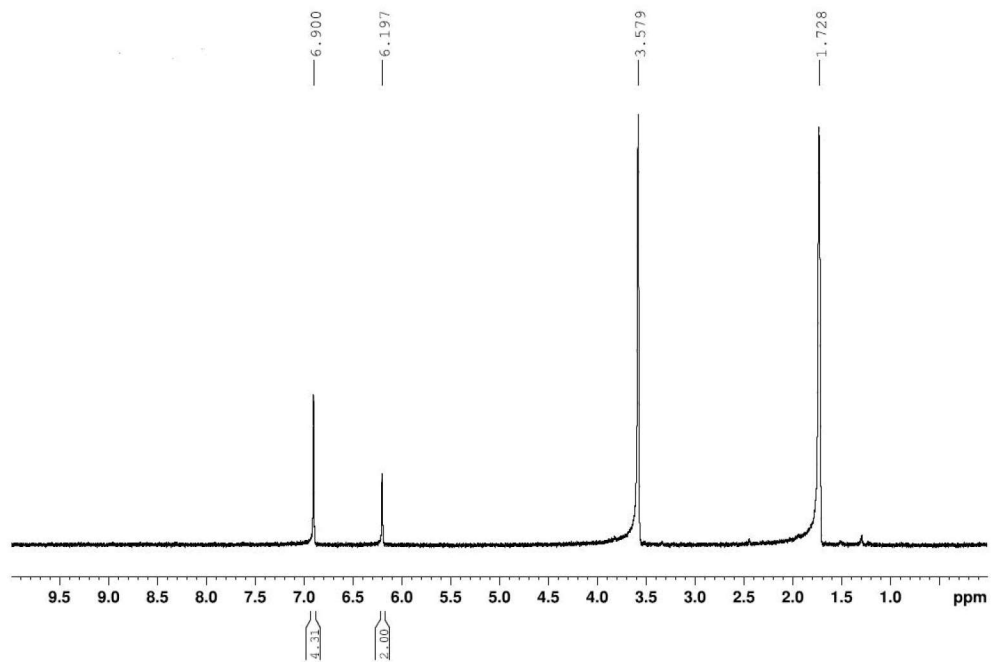
LIITE 4 Reaktion (14) tuotteen ESI-MS -spektrit



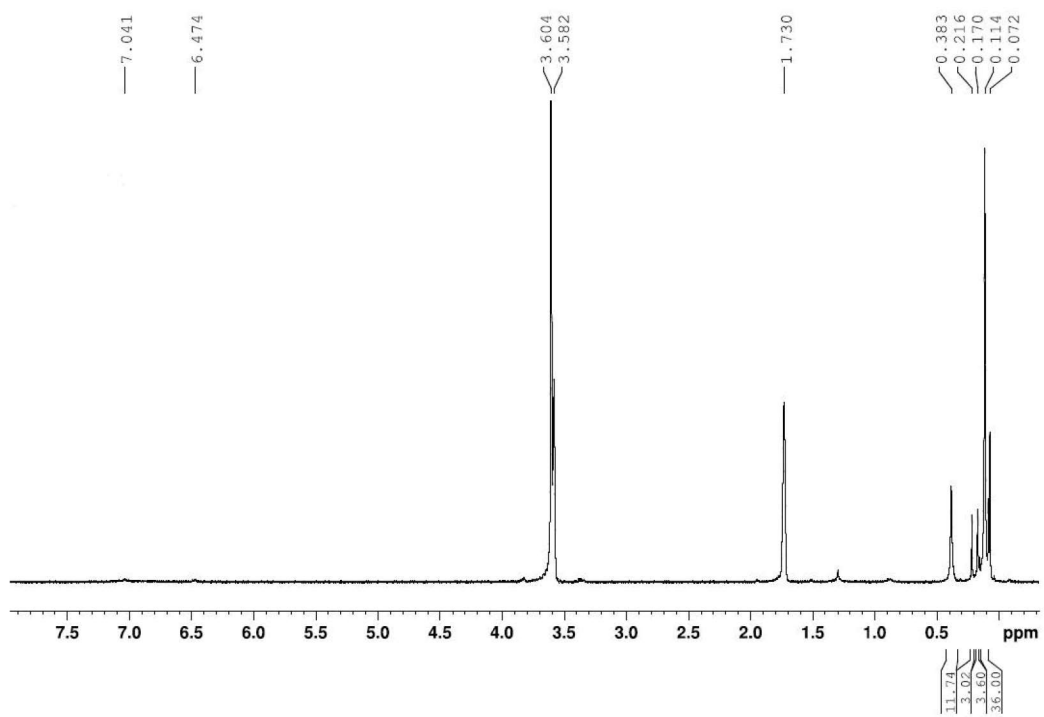
LIITE 5 Reaktion (18) ^1H NMR-spektrit CD_3CN :ssä: ligandi **60** (violetti), liukoinen osa (tummansininen) ja liukenematon osa (vihreä)



LIITE 6 Reaktion (19) tuotteen ^1H NMR-spektri THF-d_8 :ssa



LIITE 7 Reaktion (22) tuotteen ^1H NMR-spektri THF- d_8 :ssa



LIITE 8 Kiderakennemittausten datat

	Tetrabutyyliammoniumkloridi·59	[YCl ₂ (THF) ₅][YCl ₄ (THF) ₂]
<i>Empiirinen kaava</i>	C ₂₈ H ₄₈ ClNO ₈	C ₂₈ H ₅₆ Cl ₆ O ₇ Y ₂
<i>Moolimassa</i>	562,12	895.25
<i>Kidejärjestelmä</i>	trikliininen	monokliininen
<i>Avaruusryhmä</i>	<i>P1</i>	<i>C2/c</i>
<i>a, Å</i>	9.6322(6)	12.4104(4)
<i>b, Å</i>	9.7061(6)	11.3298(4)
<i>c, Å</i>	16.4144(12)	27.3008(6)
<i>α, °</i>	75.421(6)	90
<i>β, °</i>	86.086(5)	91.436(2)
<i>γ, °</i>	89.822(5)	90
<i>V, Å³</i>	1481.57(17)	3837.5(2)
<i>Z</i>	2	1
<i>θ väli, °</i>	3.8820–28.3680	2.877–24.998
<i>Kerättyjä heijastuksia</i>	10069	8245
<i>Erilaisia heijastuksia</i>	5719	2815
<i>Täydellisyys</i>	0.984	0.836
<i>GOF on F²</i>	1.154	1.080
<i>R1 (I > 2σ(I))</i>	0.0880	0.0425
<i>wR2 (I > 2σ(I))</i>	0.2315	0.0886
<i>R1 (koko data)</i>	0.1020	0.0608
<i>wR2 (koko data)</i>	0.2394	0.0985