

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

DIPYRRIININ METALLIKOORDINAATIOKOMPLEKSIT

Kandidaatintutkielma
23.9.2020
Arttu Lehikoinen



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

TIIVISTELMÄ

Tässä kirjallisuuskatsauksessa tutustaan dipyrriiniligandeihin (dpm-ligandit) ja niiden kykyihin muodostaa metalli-ionien kanssa laajoja koordinaatiokompleksiverkostoja. Työssä esitetään esimerkkejä eri komplekseista sekä tyypillisistä komplekseista poikkeavia muotoja.

ESIPUHE

Tätä kandidaatintutkielmaa tehtiin 25.2.2018-23.9.2020, Jyväskylässä sekä Iisalmessa. Työnohjaajana toimi prof. Maija Nissinen. Kokeellisen osan ohjaajana toimi FT Riia Annala.

Kirjallisuuskatsaus rajattiin muutamaankin esimerkkiin, koska tässä työssä on tarkoitus tutustua aiheen eri kokonaisuuksiin ja ominaisuuksiin. Työhön liittyvä kirjallisuus on etsitty SciFinderin, Google Scholarin ja Jyväskylän yliopiston kirjaston tietokantaa käyttäen (JYKDOK). Kiitoksia kaikille pitkää matkaani luonnontieteiden kandidaatiksi tukeneille ystäville, perheille, tutuille ja muille.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	iii
ESIPUHE	iv
SISÄLLYSLUETTELO	v
KÄYTETYT LYHENTEET JA TERMIT	vi
1 JOHDANTO	1
2 YLEISTÄ DIPYRRIINIYHDISTEISTÄ JA NIIDEN KOORDINAATIOKOMPLEKSEISTA	2
3 VETYSIDOSRYHMÄKOMPLEKSIT - VETYSIDOKSIA SISÄLTÄVÄT DIPYRRIINIKOMPLEKSIT JA VERKOSTOT	5
3.1 ESIMERKKEJÄ VETYSITOUTUVISTA JÄRJESTELMISTÄ	5
3.2 MUUT VETYSIDOSVERKOSTOT	6
4 KOORDINAATIOKOMPLEKSIT	8
4.1 HOMOMETALLIKOORDINAATIO	8
4.2 HETEROMETALLIKOORDINAATIO	9
5 TAVANOMAISESTA POIKKEAVAT DIPYRRIINIKOMPLEKSIT JA DIPYRRIINIKOMPLEKSIEN MUOKKAUS	12
5.1 METALLOMAKROSYKLIYHDISTEET	12
5.2 DIPYRRIINIKOMPLEKSIEN MUOKKAUS JA KAKSIYTIMISET KOMPLEKSIT	13
6 YHTEENVETO	16
KIRJALLISUUSLUETTELO	17

KÄYTETYT LYHENTEET JA TERMIT

acac	asetyliasetonaaatti
DAT	diaminotriatsinyyli
dpm	α,β -substituoitumattomat dipyrriinit
heteroleptinen	useampaa kuin yhdentyyppistä ligandia sisältävä kompleksi
heteroMOF / M'MOF	heterometallikompleksi / mixed metal organic framework
homoleptinen	vain yhdentyyppistä ligandia sisältävä kompleksi
metallotektoni	koordinaatioryhmäkompleksi
MOF	metallo-orgaaninen verkostorakenne
OTf ⁻	triflaatti-ioni
polypyrrolinen	useampi eri pyrroliligandi
py	pyridiini

1 JOHDANTO

Tässä työssä perehdytään dipyrriiniin ligandina, millaisia komplekseja dipyrriinijohdannaiset kykenevät muodostamaan eri metallien kanssa ja miten kompleksien muodostamia verkostorakenteita voidaan jaotella.

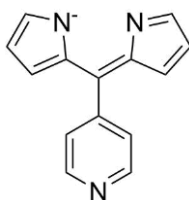
Metallikationit kykenevät muodostamaan koordinaatiosidoksia yhdisteiden kanssa, jossa sidoksen yhteinen elektronipari tulee vain sidoksen toiselta osapuolelta. Näitä ovat esimerkiksi dipyrriiniyhdisteiden heteroatomisten renkaiden tyyppien vapaat elektronit. Kationikompleksoinnissa ligandien ja kationien selektiivisyys toistensa suhteen on hyvin spesifiä ja muiden muuttujien lisäksi kompleksointi riippuu mm. sitoutuvien osapuolten (ligandin ja kationin) koosta, niiden elektronirakenteesta, varauksista, kelaattiligandin renkaan koosta ja reaktioentalpiasta sekä -entropiasta.^{1c} Koordinaatioryhmäkompleksit voivat olla itsejärjestäytyviä, jolloin ne järjestäytyvät pääasiallisesti kolmen eri tekijän mukaan: metallikeskuksen koordinaatiotaipumuksen ja ligandien sitoutumistaipumusten vastaavuus, osallistuvatko kaikki sitoutumiskohdat (binding sites) itsejärjestäytymiseen ja molekyylien pakkautumistaipumukset.^{1d} Yleisesti koordinaatioryhmäkomplekseja kutsutaan myös metallotektoneiksi.

Dipyrriinin metallikoordinaatio on supramolekyylikemian alaan kuuluva aihe. Supramolekyylikemia käsittelee ei-kovalenttisia vuorovaikutuksia, joihin kuuluu mm. ioni-ioni-, ioni-dipoli-, dipoli-dipoli- ja kationi- π -vuorovaikutukset sekä vetysidokset, joita kaikkia esiintyy dipyrriiniyhdisteiden muodostamissa rakenteissa.^{1a} Supramolekyylikemian tutkimuksessa tavoitellaan entistä tarkempaa molekyylien välistä vuorovaikutusten tuntemusta. Tätä lisääntyvää tietoa voidaan käyttää monimutkaisempien, itsejärjestäytyvien rakenteiden suunnitteluun, jotka omaavat uusia ominaisuuksia kokoluokan kasvaessa useampaan nanometriin.^{1b} Supramolekyylien polymerisaation tutkiminen kuuluu myös tähän tutkimusalaan.

Dipyrriiniligandit (dpm-ligandit) ovat kiinnostava tutkimusaihe supramolekyylikemiassa mm. niiden kompleksien koordinaatiosidosten spontaanin, itsestään muodostumisen vuoksi.² Lisäksi niiden synteesi ja synteettinen muokkaaminen erilaisilla toiminnallisuuksilla on suhteellisen helppoa.³ Dipyrriinikompleksit voivat myös olla fluoresoivia, jolloin niitä voidaan hyödyntää esimerkiksi biologisina markkereina tai erilaisissa laitteissa, kuten kemiallisissa sensoreissa ja aurinkokennoissa.²

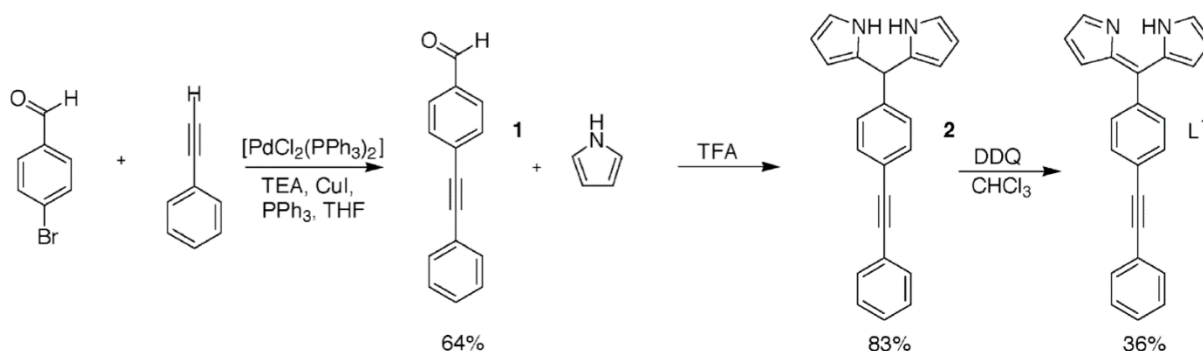
2 YLEISTÄ DIPYRRIINIYHDISTEISTÄ JA NIIDEN KOORDINAATIOKOMPLEKSEISTA

Dipyrrometeeni-, eli dipyrriiniyhdiste⁴ on organometallikemiassa käytetty kelaattiligandi, joka sisältää vähintään yhden metiiniryhmällä sitoutuneen pyrrolirengasparin.⁵ Pyrrolirengas on heteroatominen rengas, joka sisältää neljä hiiliatomia ja yhden typpiä atomin. Esimerkki yksinkertaisen deprotonoidun dipyrriiniyhdisteen rakenteesta on esitetty kuvassa 1. Dipyrriiniyhdisteiden heteroatomisen renkaan typpienvapaat elektronit kykenevät sitoutumaan metallikationeihin koordinaatiosidoksin ja dipyrriiniyhdisteitä käytetäänkin kelatoivina ligandeina, yleisemmin yhdisteen deprotonoidussa muodossa, mutta poikkeuksia tällekin löytyy.⁶



Kuva 1. Yksinkertainen deprotonoitu dipyrriiniyhdiste, 5-(4-pyridyyli)dipyrriini.⁷

Esimerkkisynteesi eräälle dipyrriiniligandille on esitetty kuvassa 2. Dipyrriinikomplekseja on mahdollista syntetisoida hyvällä saannolla esimerkiksi kuvan 2 dipyrriiniligandien esiasteesta (yhdiste **2**) metallisuolojen kanssa. Syntyneestä kompleksista on myös mahdollista eristää yksittäisiä ligandeja kuvan 2 synteesireittiä merkittävästi paremmalla saannolla.⁴

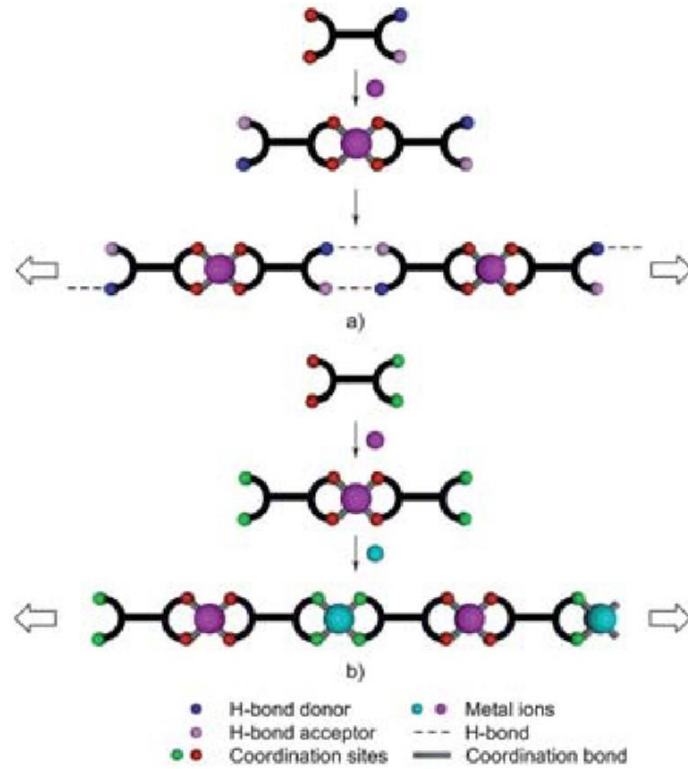


Kuva 2. Esimerkkisynteesi dipyrriiniligandin (L^1) valmistuksesta.⁴

Dpm-ligandeja voidaan muokata ja niiden johdannaisia on kahta päätyyppiä. Ensimmäinen tyyppi sisältää primäärikoordinaatioryhmän ja perifeeraalisen vetysidoksen luovuttaja- tai vastaanottajaryhmän. Toinen tyyppi sisältää primäärisen koordinaatioryhmän lisäksi sekundäärisen koordinaatioryhmän.⁷ Näistä metallikationien kanssa muodostuvat kompleksit voivat sisältää enemmän kuin yhdentyyppisiä ligandeja, jolloin niitä kutsutaan heteroleptisiksi. Jos jokin kompleksi sisältää vain yhdenlaista ligandia, sitä kutsutaan homoleptiseksi. Vetysidosryhmän sisältävät kompleksit itsejärjestäytyvät verkostoiksi vetysidosten avulla. Päättöligandien (capping ligand) koordinaatiotaipumuksia voidaan myös käyttää suurempien rakenteiden muodostamiseen.³ Kaikki metallikoordinaatiokompleksit sisältävät vähintäänkin yhdentyyppisiä ligandeja.

Koordinaatioryhmäkompleksit voivat muodostaa keskenään vety- tai koordinaatiosidoksin laajempia verkostoja. Jos muodostuneet verkostot sisältävät vain yhdentyyppisiä metallikationeita, kutsutaan niitä homometallisiksi rakenteiksi. Jos taas rakenteet sisältävät useampaa erityyppistä metallikationia, niitä kutsutaan heterometallisiksi. Esimerkit homo- ja heterometallisista, homoleptisista dpm-verkostoista on esitetty kuvassa 3.

Suuri osa dpm-pohjaisista heterometallisista komplekseista pohjautuu Ag(I)-kationeihin ja moni tarkastelluista metallotektoneista rakentuu koordinaatiosidosten ja Ag- π -vuorovaikutusten avulla.^{7,8} Hopeaionin koordinaatioluku voi olla suurempi kuin kaksi ja täten se kykenee vuorovaikuttamaan ylimääräisten koordinaatioryhmien kanssa.³ Ag- π -vuorovaikutukset muodostuvat esimerkiksi ligandien perifeeraalisen ntriiliryhmän ja Ag-kationin välille. Nämä vuorovaikutukset ovat tyypillisesti kiderakenteissa harvinaisia ja yleisempiä liuostilassa polypyrrrolisten rakenteiden välillä.⁸



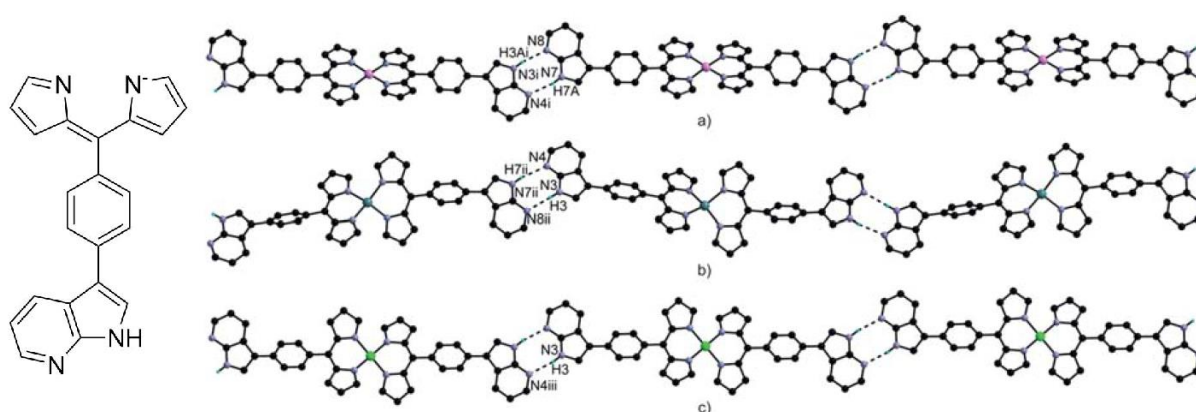
Kuva 3. Esimerkki vety- ja koordinaatiosidoksin muodostuvista dpm-verkostoista.⁷ a) Homoleptinen homometallinen kompleksi on sitoutunut toiseen samanlaiseen kompleksiin vetysidoksin muodostaen ketjun (verkoston); b) homoleptinen homometallinen kompleksi sitoutuu toiseen metallikationiin, muodostaen homoleptisen, heterometallisen ketjun (verkoston). Reproduced from Baudron, S. A., *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2288–2295 with permission from The Royal Society of Chemistry.

3 VETYSIDOSRYHMÄKOMPLEKSIT - VETYSIDOKSIA SISÄLTÄVÄT DIPYRRIINIKOMPLEKSIT JA VERKOSTOT

Vetyidosryhmäkomplekseilla tarkoitetaan järjestelmää, jossa metalli-ioneihin on koordinaatiosidoksin liittynyt ligandeja, jotka kykenevät ääripäässään vetysidoksiin. Dpm-ligandeissa tällaisia ligandeja ovat esimerkiksi dpm-*p*-Ph-7-azaindoli (kuva 4). Vetyidos on merkittävä dipoli-dipolivuorovaikutus elektronegatiiviseen atomiin tai elektronitiheyttä puoleensa vetävään ryhmään sitoutuneen vedyn ja toisen elektronegatiivisen, yleisemmin vapaan elektroniparin omaavan atomin kanssa.^{1e,10a} Nämä elektronegatiiviset atomit ovat tavallisesti happi tai typpi, mutta myös esimerkiksi hiileen sitoutuneet protonit voivat muodostaa huomattavan vahvoja vetysidoksia.^{1f} Dpm-metallikomplekseissa vetysidokset ovat lähes poikkeuksetta typpi- ja happiatomien välillä.

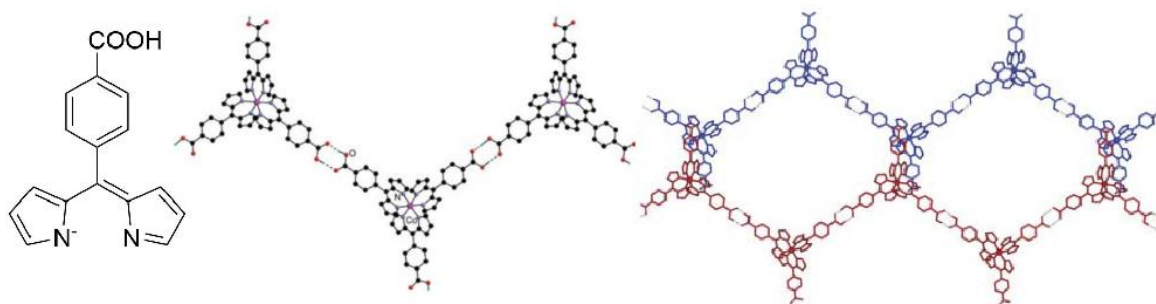
3.1 ESIMERKKEJÄ VETYSITOUTUVISTA JÄRJESTELMISTÄ

Dpm-*p*-Ph-7-azaindoli (kuva 4) kykenee muodostamaan homoleptisiä komplekseja Zn(II)-, Cu(II)- ja Ni(II)-ionien kanssa.⁵ Zn-ionin koordinaatiogeometria on tetraedrinen, Cu:lla taas vastaava vääntynyt tetraedri ja Ni-kompleksi on tasoneliömäinen. Kompleksit muodostavat keskusatomista riippumatta pitkiä 1D-verkostoja johtuen $R_2^2(8)$ -vetyidosverkostosta. Kyseiset kompleksit on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. 7-azaindolidipyrriiniligandi ja sen Zn (a), Cu (b) ja Ni-kompleksit (c).⁵ Reproduced from Pogozhev, D.; Baudron, S. A., Hosseini, M. W., *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2238–2244 with permission from The Royal Society of Chemistry.

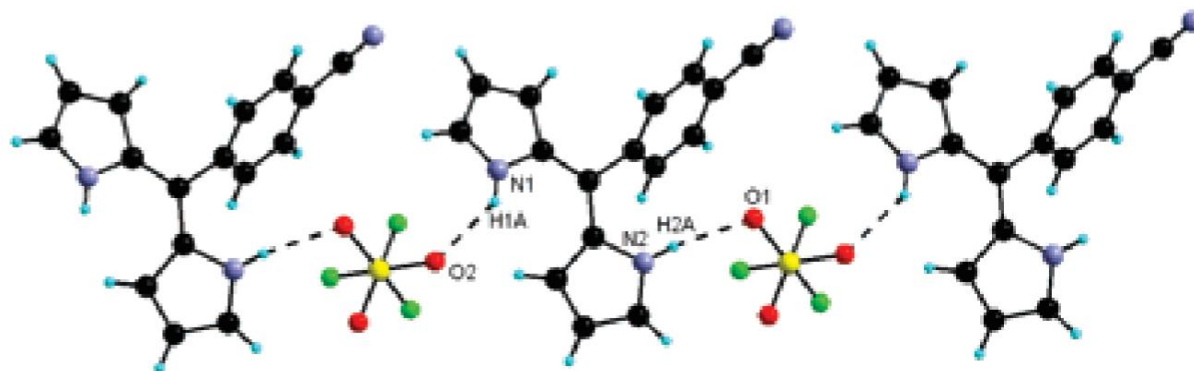
$\text{Co}(\text{dpm-p-CO}_2\text{H})_3$ kompleksissa (kuva 5) on kolme perifeeraalisesti vetysidoksiin kykenevää ligandia keskusatomiin sitoutuneena, mutta vain kaksi näistä muodostaa kompleksien keskeisen pääketjun vetysidoksia.⁷ Kolmas vapaa ligandi muodostaa vetysidoksia rinnakkaisten ketjujen kanssa¹⁰, mahdollisesti tehostaen verkoston pakkautumista. Tämä on verkostolle energiseettisesti edullisempaa kuin verkkomaisten kolminkertaisesti vetysitoutuneiden pääketjujen muodostaminen.



Kuva 5. $\text{Co}(\text{dpm-p-CO}_2\text{H})_3$ kompleksin ligandi, kompleksien muodostama pääketju sekä eri ketjujen väliset muodostamat verkostot.^{7,10} Reproduced from Baudron, S. A., *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2288–2295 and Telfer, S. G., Wuest, J. D., *Chem. Commun.*, **2007**, 3166–3168 with permission from The Royal Society of Chemistry.

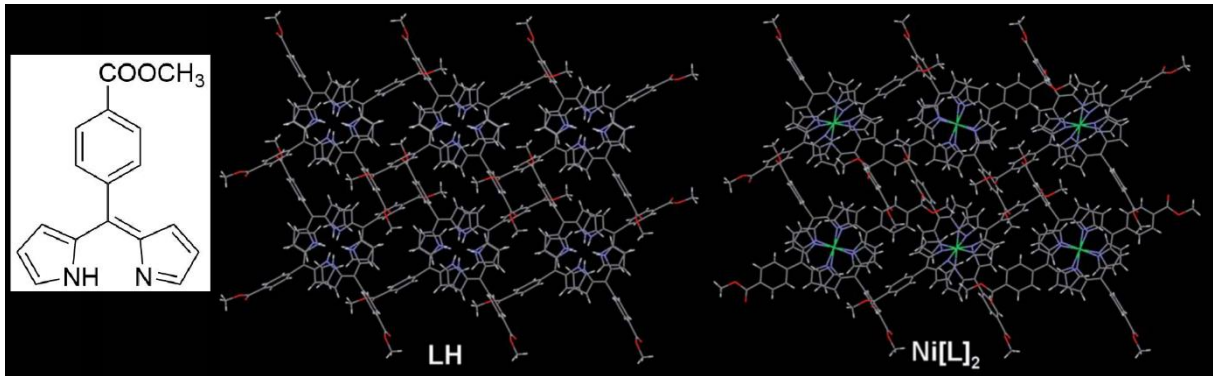
3.2 MUUT VETYSIDOSVERKOSTOT

Dpm-ligandien vetysidosverkostoja voi myös muodostua myös esimerkiksi muiden ionien⁶ tai liuotinmolekyylien avulla. Esimerkiksi 5-(4-syanofenyylidipyrrini) voi protonoidussa muodossaan muodostaa triflaatti-ionien (OTf^-) kanssa 1D-verkostoja (kuva 6).⁶



Kuva 6. 5-(4-syanofenyylidipyrrinien ja triflaatti-ionien muodostama verkosto. Triflaatti-ioni on kuvattu värikkäänä kompleksina dipyrriniligandien välissä. Reprinted with permission from Salazar-Mendoza, D.; Baudron, S. A., Hosseini, M. W., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 766–768. Copyright 2020 American Chemical Society.

Vetysidoskompleksien muodostamien verkostojen kaltaisia rakenteita voi myös muodostua ilman metallikeskuksia tai muita molekyyliä oikeanlaisilla ligandeilla.¹¹ Kuvassa 7 on esitetty ligandi LH, joka muodostaa sekä Ni-, Zn- tai Cu-kationien kanssa metallikoordinaation avulla, että ilman metallikeskuksia vetysidoksien avulla samanlaisen kiderakenteen. Tätä ominaisuutta hyödyntäen voisi olla mahdollista rakentaa verkostoja, jotka sisältävät hallitun määrän metallikeskuksia.¹¹



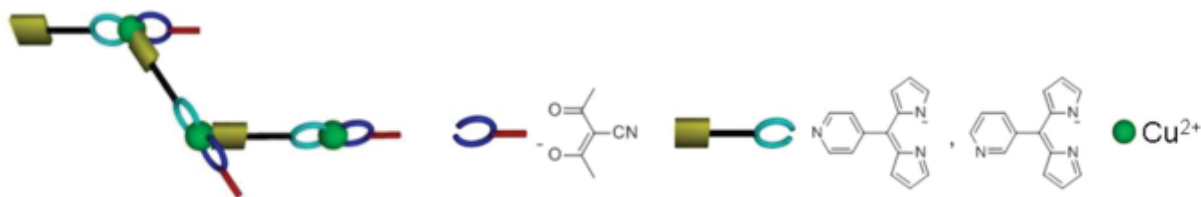
Kuva 7. Protonoitu ligandi L ja niiden muodostama verkosto LH, joka pakkautuu liki täysin samalla lailla Ni[L]₂-kompleksin kanssa.¹¹ Reproduced from Artigau, M.; Bonnet, A.; Ladeira, S.; Hoffmann, P., Vigroux, A., *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 7149–7152 with permission from The Royal Society of Chemistry.

4 KOORDINAATIOKOMPLEKSIT

Koordinaatiokompleksien sidoksien luonne riippuu koordinaatiokeskuksesta ja ligandista. Koordinaatiosidokset ovat vahvuudeltaan ja luonteeltaan kovalenttisen sidoksen ja ioni-dipolivaikutuksen väliin sijoittuva vuorovaikutus. Sidoksen kovalenttisen luonteen aste määräytyy ligandin muodon sekä keskusmetallin koon ja varauksen mukaan.¹ Koordinaatioryhmäkompleksit voivat sisältää myös vetysidoksia.

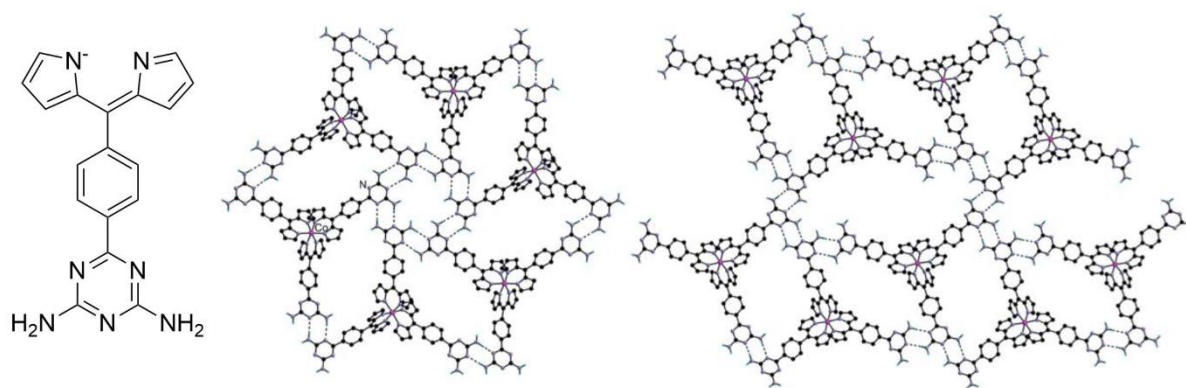
4.1 HOMOMETALLIKOORDINAATIO

Homometallikoordinaatiokompleksit sisältävät vain yhdenlaisia metallikeskuksia, esimerkiksi vain Cu(II)-kationeja, kuten kuvassa 8. Kuvan kompleksi on esimerkki heteroleptisestä homometallikompleksista, jossa kuparikeskuksiin on liittynyt yksi acacCN- ja kaksi dpm-py ligandia. Homometallikompleksit voivat olla sekä homo-, että heteroleptisiä.



Kuva 8. Homometallinen, heteroleptinen dpm-koordinaatioyhdiste (vas). Oikealla on esitetty vasemman kuvan verkoston yksinkertaistettujen ligandien (acacCN ja 5-(4-pyridyyli)dipyriini/5-(3-pyridyyli)dipyriini) rakennekaavat. Cu(II)-kationi on esitetty vihreänä keskuksena.¹² Reprinted with permission from Kilduff, B.; Pogozhev, D.; Baudron, S. A., Hosseini, M. W., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 11231–11239. Copyright 2020 American Chemical Society.

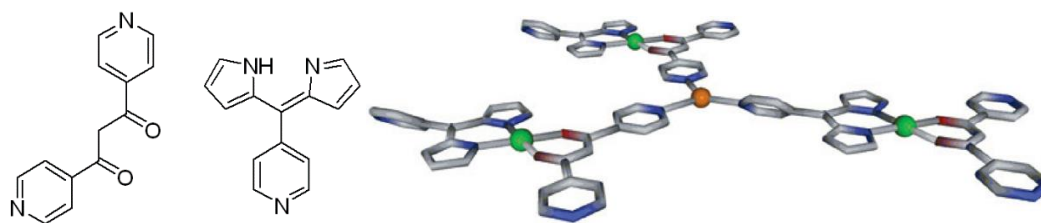
Koordinaatiokompleksit voivat olla kiraalisia, jolloin kompleksien enantiomeerien vaihteleva suhde seoksessa voi aiheuttaa eri tavalla järjestäytyneitä rakenteita. Esim. homometallinen puhdas Λ -Co(dpm-*p*-PhDAT)₃-seos muodostaa ”rosettemaisia” renkaita kuuden eri ligandin kesken (kuva 9 vas.), kun taas raseeminen seos muodostaa S-muotoisia rakenteita samojen kuuden eri ligandin kesken (kuva 9 oik.).⁷



Kuva 9. Esimerkki dpm-kompleksien enantiomeerien suhteiden aiheuttamista rakenteellista eroista $\text{Co}(\text{dpm-}p\text{-PhDAT})_3$ -kompleksissa. Vasemmalla on esitetty kompleksin ligandi, keskellä on esitetty miten kompleksin puhdas Λ -enantiomeeri muodostaa rosettemaisia rakenteita, oikealla kompleksin raseeminen seos muodostaa S-maisia rakenteita. $\text{Co}(\text{III})$ -kationi on esitetty purppurana keskuksena.⁷ Reproduced from Baudron, S. A., , *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2288–2295 with permission from The Royal Society of Chemistry.

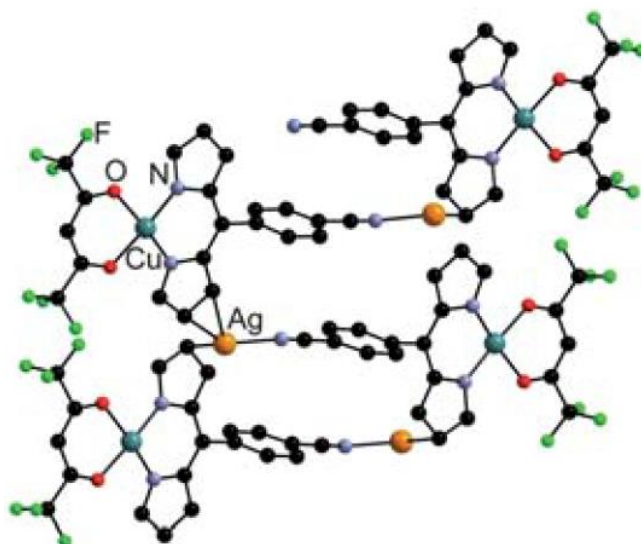
4.2 HETEROMETALLIKOORDINAATIO

Heterometallikompleksit (heteroMOF:t, MMOF's) sisältävät vähintäänkin kahdenlaisia metallikeskuksia. HeteroMOF:t voivat järjestäytyä 1D-, 2D- ja 3D -rakenteiksi. Syntyvän verkoston rakenteeseen vaikuttavat mm. ligandien muoto ja vetysidosryhmien kanssa kilpailevat molekyylit, kuten liuotinmolekyylit ja päätösligandit.⁷ Heterometallikompleksit voivat olla homo- tai heteroleptisiä, mutta heteroleptiset kompleksit ovat harvinaisempia.³ Esimerkki dpm-heterometalliyhdisteestä on esitetty kuvassa 10, jossa heteroleptiseen $\text{Cu}(\text{II})$ -kompleksiin on lisätty $\text{Ag}(\text{I})$ -kationeita, muodostaen heterometallisen verkoston.



Kuva 10. Esimerkkikuva yksinkertaisesta heterometallisesta dipyyriiniyhdisteestä.⁸ Kuvassa heteroleptiseen $\text{Cu}(\text{II})$ -kompleksiin (vihreät keskuksat ja niiden kaksi eri kelaattiligandia) on lisätty $\text{Ag}(\text{I})$ -kationeja (oranssi keskus), jolloin muodostuu tasomainen verkosto. Vasemmalla on esitetty verkoston kaksi ligandia, acapy_2 ja dpm-py . Reproduced from Béziau, A.; Baudron, S. A., Hosseini, M. W., *Dalt. Trans.*, **2012**, *41*, 7227 with permission from The Royal Society of Chemistry.

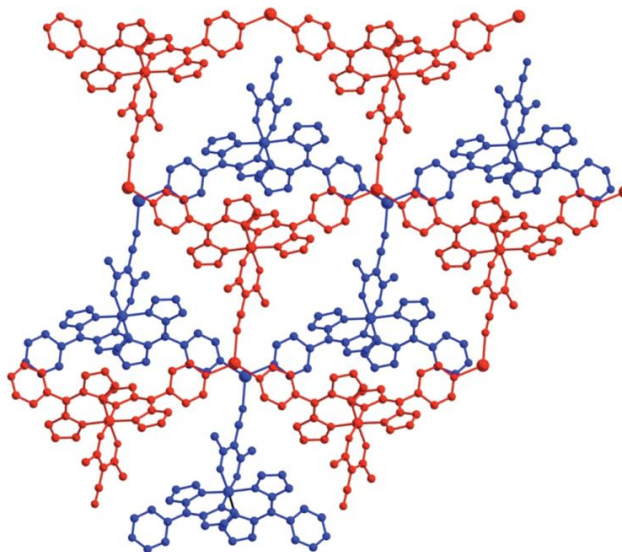
Kahdenlaisia keskuksia sisältävien heterometallikompleksien toinen metallikeskus on useimmiten hopea.⁸ Hopeaioneja käytetään, koska $\text{Ag}-\pi$ -vuorovaikutukset mahdollistavat polymerisaation. Ilman näitä syntyy yleisemmin diskreettejä komplekseja.³ Esimerkki $\text{Ag}-\pi$ -vuorovaikutuksista kompleksissa on esitetty kuvassa 11, jossa heterometallikompleksin Ag -ioni vuorovaikuttaa dpm:n pyrrolirenkaan $\text{C}=\text{C}$ -sidoksen kanssa.⁷ $\text{Ag}-\pi$ -vuorovaikutuksia havaitaan myös muiden koordinaatiokeskusten, kuten pyridyyliryhmien läsnäollessa⁸ ja niitä voi esiintyä sekä koordinoivien (esim. triflaatti), että ei-koordinoivien anionien (esim. SbF_6^-) läsnäollessa.⁶ $\text{Ag}-\pi$ -vuorovaikutukset voivat olla epäsymmetrisiä eri komplekseissa, jolloin Ag -ioni vuorovaikuttaa lyhyemmällä etäisyydellä yhden pyrrolirenkaan kuin toisen kanssa.¹³ Myös mm. Cd(II) -suolat voivat muodostaa muiden metallikompleksien kanssa heterometalliyhdisteitä.^{8,14,15}



Kuva 11. Esimerkki heterometalliyhdisteen $\text{Ag}-\pi$ -vuorovaikutuksista.⁷ Kuvassa hopeakationi on koordinoitunut kuvasta piilotetun triflaatti-ionin ja perifeeraalisen CN-ryhmän kanssa. Lisäksi se vuorovaikuttaa ylemmän pyrrolirenkaan $\text{C}=\text{C}$ sidoksen kanssa. Ag(I) -kationi on esitetty oranssina ja Cu(II) -kationi sinivihreänä keskuksena. Reproduced from Baudron, S. A., *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2288–2295 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Eri enantiomeerit voivat myös auttaa tehokkaammassa kompleksien pakkautumisessa. Kuvassa 12 on esitetty heterometallisen Λ - ja Δ -enantiomeerien muodostamien homokiraalisten kerrosten pakkautumista vuorottaisin kerroksin.¹² Kompleksissa Co(III) on sitoutunut acacCN ja dpm-py-ligandeihin, jotka ovat liittyneet toisiinsa Ag(I) -kationin avulla. Kunkin kerroksen

hopeakeskukset asettuvat lähelle vierekkäisten kerrosten dpm-ligandien päätösligandia, pyridiiniä, todennäköisesti Ag- π - vuorovaikutusten avulla.

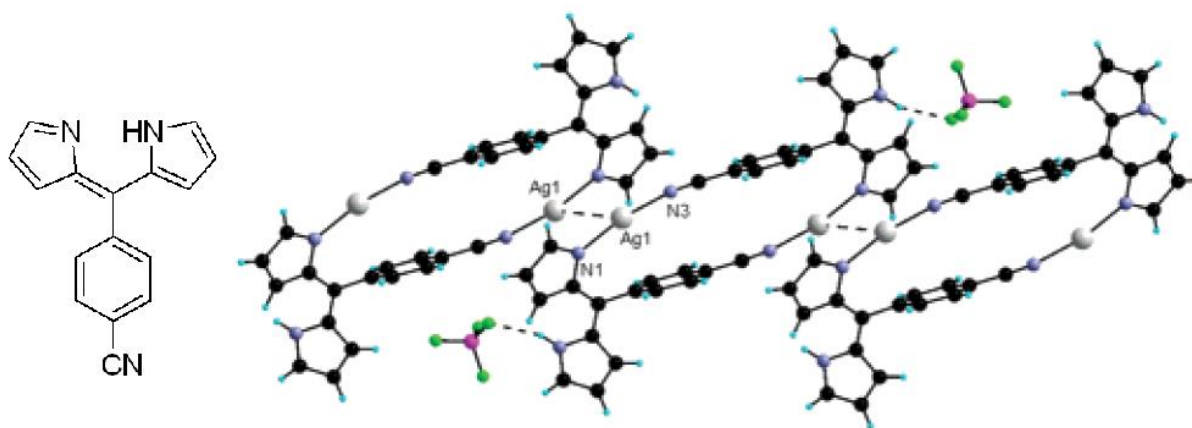


Kuva 12. Yksittäisten enantiomeerien muodostamien kerrosten 3D-pakkautumista.¹²
(acacCN)Co(dpm-py)₂ kompleksin kumpikin enantiomeeri (Λ tai Δ) on esitetty omalla värillään ja ne pakkautuvat kiderakenteessa toistensa päällekkäin vuorokerroksittain. Reprinted with permission from Kilduff, B.; Pogochev, D.; Baudron, S. A., Hosseini, M. W., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 11231–11239. Copyright 2020 American Chemical Society.

5 TAVANOMAISESTA POIKKEAVAT DIPYRRIINIKOMPLEKSIT JA DIPYRRIINIKOMPLEKSIEN MUOKKAUS

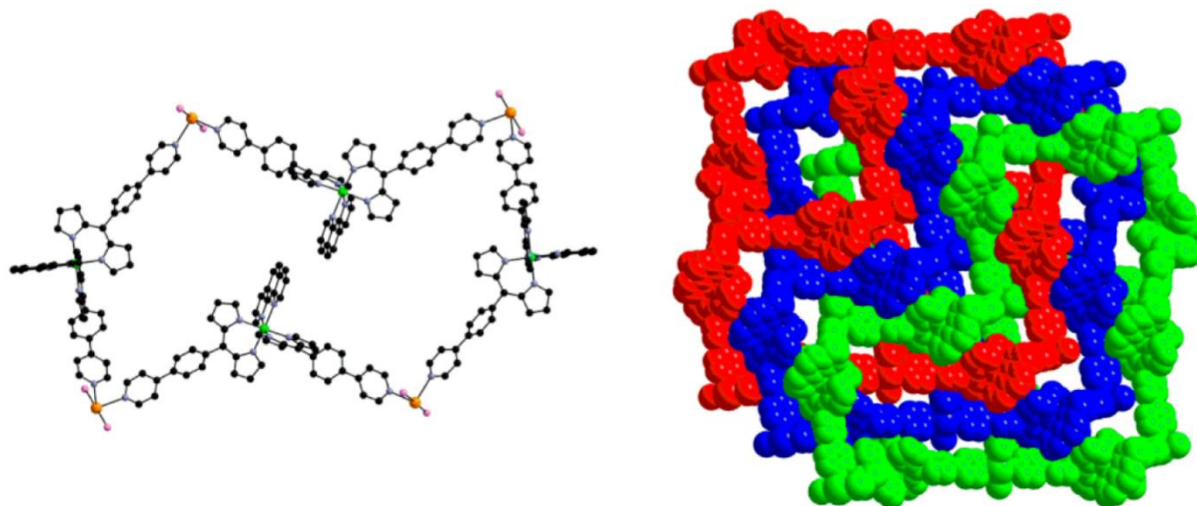
5.1 METALLOMAKROSYKLIYHDISTEET

Dpm-yhdisteet voivat muodostaa myös metallomakrosykliyhdisteitä, joissa esimerkiksi kahteen Ag^+ -ioniin on koordinoitunut yhdisteen päätösligandi ja vain toinen pyrrolirengas.⁶ Tässä makrosykliyhdisteessä koordinoitumaton pyrrolirengas on vetysitoutunut metallikationin vastinanioniin (BF_4^-) ja metallomakrosyklit ovat koordinoituneet 1D-verkostoksi. Kyseinen yhdiste on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Dpm-*p*-ph-CN-ligandi ja siitä muodostuva metallomakrosykliverkosto.⁶ Kuvassa Ag(I) -metallikeskukset (hopealla) ovat koordinoituneet toisiinsa, yhteen dpm-pyrrolirenkaaseen ja yhteen syanoryhmään. Kuvassa on lisäksi metallikeskusten vastinanioni BF_4^- , joka on koordinoitunut metallomakrosykliverkostoon koordinoitumattomaan pyrrolirenkaaseen. Reprinted with permission from Salazar-Mendoza, D.; Baudron, S. A., Hosseini, M. W., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 766–768. Copyright 2020 American Chemical Society.

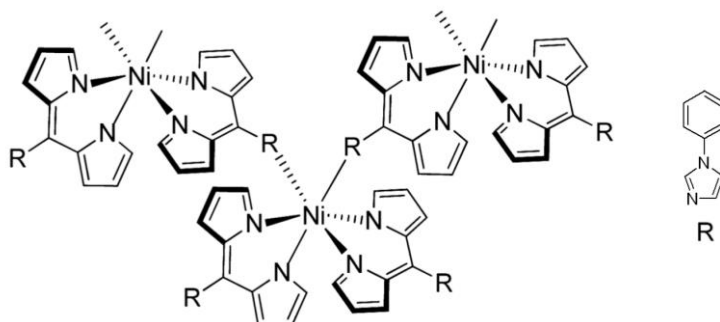
Metallomakrosyklit eivät aina muodosta keskenään verkostoja ketjumaisesti, vaan ne voivat myös ilmentyä diskreetteinä komplekseina ja pakkautua verkostoksi. Kuvassa 14 on esitetty esimerkki kadmiumsuolojen kanssa muodostetusta metallomakrosykliyhdisteestä.¹⁴ Makrosykli olisi diskreetti yksin, mutta muiden samanlaisten kompleksien kanssa se muodostaa tiiviin kolminkertaisen verkoston.



Kuva 14. Esimerkki kadmiumsuolojen kanssa muodostetusta metallomakrosyklisestä (vasen) ja niiden verkostosta (oikea).¹⁴ Reprinted with permission from Béziau, A.; Baudron, S. A.; Rogez, G., Hosseini, M. W., *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 2032–2039. Copyright 2020 American Chemical Society.

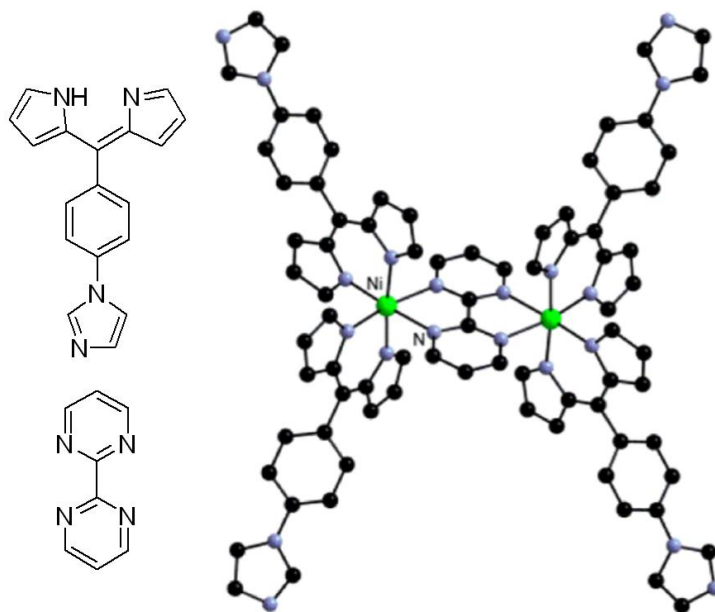
5.2 DIPYRRIINIKOMPLEKSIEN MUOKKAUS JA KAKSIYTTIMISET KOMPLEKSIT

Homometallikomplekseja voidaan muokata heterometallikomplekseiksi esimerkiksi vaihtamalla itsejärjestäytyneen homometalliverkoston yksihampaisia ligandeja kaksihampaisiin ligandeihin ja sekoittamalla syntyneet uudet diskreetit kompleksit Cd(II) -suolan kanssa.¹⁴ Liuottamalla kuvan 15 homoleptisen verkoston kompleksi kloroformiin ja lisäämällä 2,2'-bispyrimidiiniä (kuva 16 vasen alalaita) saadaan harvinainen kaksiyttiminen heteroleptinen dipyrriinikompleksi (kuva 16).



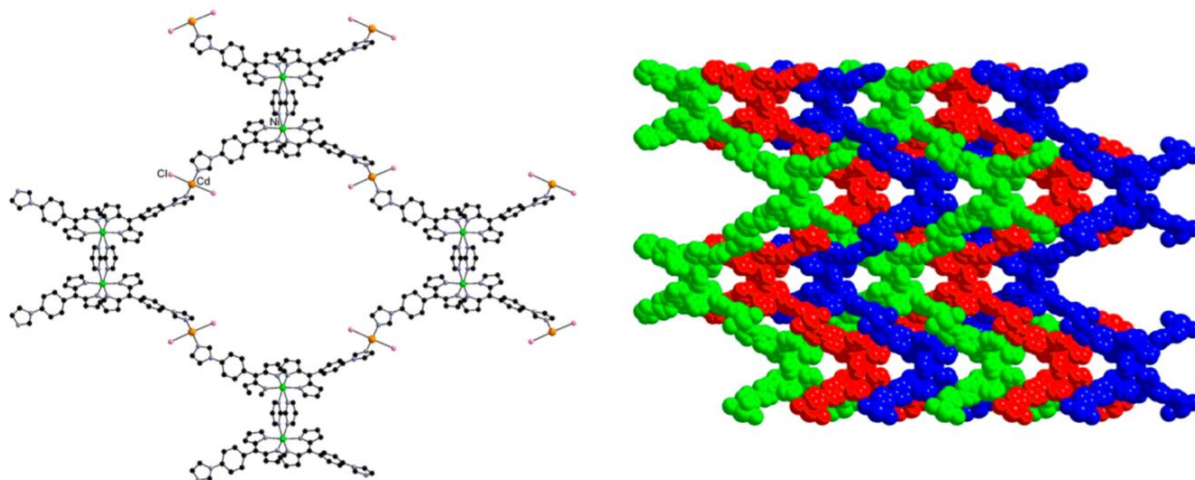
Kuva 15. Homoleptinen homometalliverkosto ennen muokkausta heteroleptiseksi heterometallikompleksiksi. Verkoston ligandien päätösryhmä (fenyylimidazilyyli) R on esitetty oikealla.¹⁴ Reprinted with permission from Béziau, A.; Baudron, S. A.; Rogez, G. ja Hosseini, M. W., *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 2032–2039. Copyright 2020 American Chemical Society.

Syntyneessä heteroleptisessä kompleksissa dipyriiniligandien lisäksi on bispyrimidiiniä metallikeskusten ”liitinpalana”. Kyseinen kompleksi esiintyy diskreettinä, mutta yhdistettynä CdCl_2 kanssa, se muodostaa heterometalliverkostoja. Kyseisten verkostojen väljyyden vuoksi ne pakkautuvat kolminkertaisesti kahden muun verkoston kanssa (kuten esitellyt kadmiummetallomakrosyklit). Esimerkit kyseisistä heterometalliverkostoista ja niiden pakkautumisesta on esitetty kuvassa 17.



Kuva 16. Esimerkki kaksiytimisestä dipyriinikompleksista.¹⁴ Oikealla kuvassa kahteen Ni(II)-metallikeskukseen (vihreä) on sitoutunut kumpaankin kaksi dpm-ph-imidatsoliligandia (vasemmalla ylhäällä) ja ne ovat liittyneet toisiinsa bispyrimidiinillä (vasen ala). Reprinted with permission from Béziau, A.; Baudron, S. A.; Rogez, G., Hosseini, M. W., *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2032–2039.

Copyright 2020 American Chemical Society.



Kuva 17. Esimerkki kaksydindipyyriinikompleksien muodostamista heterometalliverkostoista CdCl_2 kanssa.¹⁴ Verkostojen rakenne on esitetty vasemmalla, jossa Ni(II)-keskukset ovat kuvattu vihreällä, Cd(II)-keskukset oranssilla. Verkostojen keskinäinen kolminkertainen pakkautuminen on esitetty oikealla, jossa kukin oma kerros/verkosto on esitetty omalla värillään. Reprinted with permission from Béziau, A.; Baudron, S. A.; Rogez, G., Hosseini, M. W., *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2032–2039. Copyright 2020 American Chemical Society.

6 YHTEENVETO

Dpm-ligandit voivat toimia monipuolisina ligandeina useilla eri tavoilla. Ne voivat muodostaa metallisuolujen kanssa diskreettejä komplekseja tai laajoja verkostoja usealla eri tavalla, myös esimerkiksi liuotin- tai muiden molekyylien välityksellä. Nämä verkostot voivat olla yksi-, kaksi- tai kolmiulotteisia ja ne voivat sisältää useita erityyppisiä metallikeskuksia ja ligandeja. Dpm-ligandit voivat muodostaa verkostoja niiden pyrrolirenkaiden ja päätösligandien muodostamien koordinaatio- ja vetysidoksien avulla. Myös pelkät dpm-ligandit voivat muodostaa verkostoja, jotka ovat erittäin samankaltaisia metallikeskuksellisten vastinverkostojensa kanssa. Kaikki dpm-ligandeja sisältävät kompleksit eivät sisällä kelatoivia dpm-ligandeja, vaan ne voivat olla esimerkiksi metallomakrosykliyhdisteitä. Metallomakrosykliyhdisteet voivat olla diskreettejä tai ne voivat muodostaa keskenään verkostoja. Dpm-kompleksit voivat myös olla kaksiytimisiä ja ne voivat muodostaa heterometalliverkostoja metallisuolujen kanssa.

KIRJALLISUUSLUETTELO

1. Steed, J. W. ja Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*, 2. painos, Wiley, 2009, ss. a) 27-28 b) 45 c) 129-130 d) 597 e) 29-30 f) 28.
2. Sakamoto, R.; Iwashima, T.; Tsuchiya, M.; Toyoda, R.; Matsuoka, R.; Kögel, J. F.; Kusaka, S.; Hoshiko, K.; Yagi, T.; Nagayama, T. ja Nishihara, H., New aspects in bis and tris(dipyrrinato)metal complexes: Bright luminescence, self-assembled nanoarchitectures, and materials applications, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 15357–15371.
3. Pogozhev, D.; Baudron, S. A. ja Hosseini, M. W., Assembly of heteroleptic copper complexes with silver salts: from discrete trinuclear complexes to infinite networks, *Inorg. Chem.*, **2009**, *49*, 331–338.
4. Halper, S. R. ja Cohen, S. M., Synthesis, structure, and spectroscopy of phenylacetylene rods incorporating meso-substituted dipyrin ligands, *Chem. - A Eur. J.*, **2003**, *9*, 4661–4669.
5. Pogozhev, D.; Baudron, S. A. ja Hosseini, M. W., Combination of hydrogen and coordination bonding for the construction of one-dimensional networks based on a 7-azaindole appended dipyrin, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2238–2244.
6. Salazar-Mendoza, D.; Baudron, S. A. ja Hosseini, M. W., Many faces of dipyrins: from hydrogen-bonded networks to homo- and heteronuclear metallamacrocycles, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 766–768.
7. Baudron, S. A., Dipyrin based homo- and hetero-metallic infinite architectures, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2288–2295.
8. Béziau, A.; Baudron, S. A. ja Hosseini, M. W., Heterometallic coordination polymers incorporating dipyrin based heteroleptic copper and cobalt complexes: to Ag- π or not?, *Dalt. Trans.*, **2012**, *41*, 7227.
9. Wade, L. G. ja Simek, J. W., *Organic chemistry*, 9. painos, Pearson Education, 2017, ss. 98.
10. Telfer, S. G. ja Wuest, J. D., Metallotectons: Using enantiopure tris(dipyrrinato)cobalt(III) complexes to build chiral molecular materials, *Chem. Commun.*, **2007**, 3166–3168.

11. Artigau, M.; Bonnet, A.; Ladeira, S.; Hoffmann, P. ja Vigroux, A., A free-base dipyrin capable of forming extended architectures comparable to those of its metal (II) complex counterparts, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 7149–7152.
12. Kilduff, B.; Pogozhev, D.; Baudron, S. A. ja Hosseini, M. W., Heterometallic Architectures Based on the Combination of Heteroleptic Copper and Cobalt Complexes with Silver Salts, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 11231–11239.
13. Salazar-Mendoza, D.; Baudron, S. A. ja Hosseini, M. W., Beyond classical coordination: Silver- π interactions in metal dipyrin complexes, *Chem. Commun.*, **2007**, *62*, 2252–2254.
14. Béziau, A.; Baudron, S. A.; Rogez, G. ja Hosseini, M. W., Assembly, disassembly, and reassembly: Conversion of homometallic coordination networks into mixed metal-organic frameworks, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2032–2039.
15. Béziau, A.; Baudron, S. A.; Rasoloarison, D. ja Hosseini, M. W., Rigid yet flexible heteroleptic Co (III) dipyrin complexes for the construction of heterometallic 1- and 2-D coordination polymers, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 4973–4980.