

Volframin korkean hapetusasteen fenoksokompleksit ja niiden sovellukset

Pro Gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Epäorgaanisen kemian osasto
1.12.2008
Mikko Hänninen

Tiivistelmä

Tässä tutkielmassa on perehdytty volframin korkean hapetusasteen fenoksokomplekseihin ja niiden sovelluksiin sekä valmistettu uusia ligandeja ja komplekseja. Työn kirjallisessa osassa käydään läpi kompleksien katalyyttiset sekä kromogeeniset sovellukset ja esitetään näissä sovelluksissa toimivia volframikomplekseja. Kokeellisessa osuudessa on valmistettu uusia ligandeja joiden avulla on kompleksoitu onnistuneesti volframi(VI)-ionia sekä valmistettu kaksi anionista tetrahalokompleksia. Tutkielman kokeellisessa osassa esitetään kaikkien valmistettujen ligandien, yhden volframikompleksin sekä kahden anionisen tetrahalokompleksin kiderakenteet.

Esipuhe

Työn kokeellinen osa on suoritettu Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian laitoksella vuoden 2008 touko- ja heinäkuun välisenä aikana. Kirjallinen osuus on kirjoitettu saman vuoden elo- ja lokakuun välisenä aikana. Työssä käytetyn kirjallisuuden etsimiseen on käytetty pääasiassa Scifinder Scholar 2007 -ohjelmaa sekä Google hakukonetta ja Wikipedia -verkkotietosanakirjaa.

Haluan kiittää työn ohjaajaa professori Reijo Sillanpäättä erittäin asiantuntevasta ohjauksesta ja korvaamattomista neuvoista sekä ratkaisuista työn aikana esiintyneisiin käytännöllisiin ja teoreettisiin ongelmiin. Haluan osoittaa kiitokseni myös yliassistentti Ari Lehtoselle (Turun yliopisto) volframin kompleksoinnin käytännön ja teorian neuvoista sekä kokeellisen osuuden röntgenkristallografiset mittaukset pääosin suorittaneelle assistentti Anssi Peuroselle.

Jyväskylässä 1.12.2008

Mikko Hänninen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	v
<u>KIRJALLINEN OSA</u>	
1 Johdanto	1
2 Volframin kemiaa	3
3 Fenolisten ligandien kemiaa.....	5
3.1 Fenolisten ligandien sitoutuminen	7
4 Volframin fenoksokompleksit ja niiden katalyyttiset sovellukset.....	9
4.1 Oksoryhmän merkitys katalyyttisesti aktiivisissa metallikomplekseissa...	12
4.2 Volframin fenoksokompleksien katalyyttiset sovellukset	13
4.3 Volframi(VI):n oksofenoksokompleksien katalyyttiset ominaisuudet.....	17
4.3.1 Renkaanavaava metateesipolymerointi	17
4.4 Volframi(VI):n dioksofenoksokompleksien katalyyttiset sovellukset	23
4.4.1 Hapensiirtoreaktiot.....	23
4.4.2 Epoksointireaktiot	26
4.5 Heterogeeninen katalyyysi	27
5 Volframin alkokso- ja fenoksokompleksit kromogeenisissä sovelluksissa	30
5.1 Elektrokromiset sovellukset	31
5.2 Fotokatalyyttiset sovellukset.....	33
6 Yhteenveto.....	39
<u>KOKEELLINEN OSA</u>	
7 Työn tarkoitus	42
8 Käytetyt laitteet ja reagenssit	43
8.1 Laitteet.....	43
8.2 Reagenssit	44
9 Ligandien synteetit	45
9.1 Ligandin H_4L^1 synteesi	45
9.2 Ligandin H_4L^2 synteesi	47
9.3 Ligandin H_4L^3 synteesi	47
9.4 Ligandin H_4L^4 synteesi	48

10 Metallikompleksit.....	49
10.1 Volframi etyleeniglykolaatin [W(eg) ₃] valmistaminen	49
10.2 Kompleksien [(WOeg) ₂ L ^x] synteetit (X = 1 - 4)	49
10.2.1 Kompleksin [(WOeg) ₂ L ¹] synteesi	50
10.2.2 Kompleksin [(WOeg) ₂ L ²] synteesi	51
10.2.3 Kompleksin [(WOeg) ₂ L ³] synteesi	52
10.2.4 Kompleksin [(WOeg) ₂ L ⁴] synteesi	52
10.3 Anioniset tetrahalokompleksit.....	53
11 Tulosten tarkastelu.....	54
11.1 Ligandit.....	55
11.1.2 Yleisesti ligandien kiderakenteista	56
11.1.3 Ligandin H ₄ L ¹ kiderakenne.....	56
11.1.4 Ligandin H ₄ L ² kiderakenne.....	58
11.1.5 Ligandin H ₄ L ³ kiderakenne.....	60
11.1.6 Ligandin H ₄ L ⁴ kiderakenne.....	61
11.2 Kompleksit.....	62
11.3 Anioniset tetrahalokompleksit.....	63
11.3.1 [H ₆ L ¹][ZnCl ₄] · 5 CH ₃ OH.....	63
11.3.2 [H ₆ L ¹][CuCl ₄] · 2 CH ₃ OH	64
12 Yhteenveto.....	66
13 Kirjallisuusluettelo	67
Liitteet	72

Käytetyt lyhenteet

AACVD	Aerosoliavusteinen kemiallinen kaasufaasipinnoitus, (engl. Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition)
acac ⁻	Asetyyliasetonaatti-ioni
ADMET	Asyklisen dieenin metateesipolymerointi
CVD	Kemiallinen kaasufaasipinnoitus, (engl. Chemical Vapor Deposition)
DMSO	Dimetyylisulfoksidi
THF	Tetrahydrofuraani
HPLC	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia, (engl. High Performance Liquid Chromatography)

1 Johdanto

Metallialkoksidoille on olemassa paljon erilaisia sovelluksia aina useiden orgaanisten reaktioiden katalyyteista metallioksidiohutkalvojen, keraamien tai lasien lähtöaineiksi.¹ Useiden metallien fenoksokomplekseja on tutkittu pääasiassa katalyyttisissä sovelluksissa, mutta viime vuosien aikana myös fenoksokomplekseja on käytetty lähtöaineina erilaisten ohutkalvojen valmistuksessa.^{2,3}

Metallialkoksidoja käytetään katalyytteina useissa erilaisissa homogeenisissa reaktioissa, joissa myös fenoksokompleksit ovat varsin aktiivisia ja selektiivisiä esimerkiksi monissa alkeenien metateesireaktioissa. Alkeenien metateesissa tehokkaimpina katalyytteina ovat toimineet volframin ja molybdeenin korkean hapetusasteen alkoksokompleksit. Myös eräitä epoksointi- ja hapetusreaktioita voidaan katalysoida alkoksokompleksien avulla.¹

Homogeenisten katalyyttien lisäksi myös heterogeenisiä katalyytteja on valmistettu kiinnittämällä katalyyttisesti aktiivinen kompleksi johonkin pintaan tai kantajaineeseen.⁴ Näin saavutetaan usein parempi selektiivisyys ja katalyytti pystytään tarpeen mukaan eristämään reaktioseoksesta.

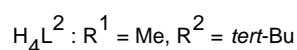
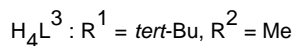
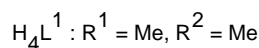
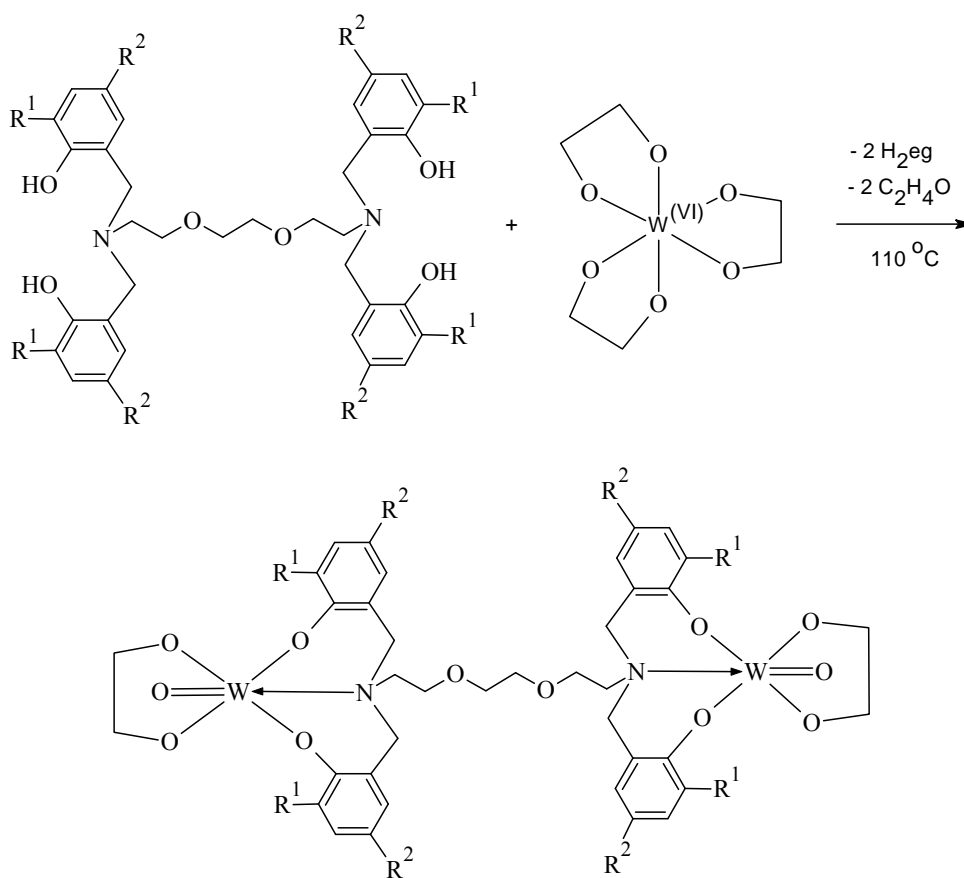
Metallialkoksidioiden haihtuvuus sekä liukoisuus tavallisiin orgaanisiin liuottimiin tekevät niistä houkuttelevia vaihtoehtoja monien puhtaiden metallioksidiohutkalvojen valmistukseen erilaisten kemiallisten kaasufaasipinnoitusten tai sooli-geelimenetelmien avulla.¹

Tutkielman kirjallisessa osuudessa käsitellään ensimmäiseksi volframia ja fenolisia ligandeja yleisellä tasolla. Tämän jälkeen esitellään volframin fenoksokompleksien katalyyttisiä sovelluksia. Tässä kappaleessa käydään läpi pääasiassa viimeaikaisessa kirjallisuudessa esiintyneitä, katalyyttisesti aktiivisia volframin fenoksokomplekseja. Kappaleessa esitellyt kompleksit on jaoteltu kompleksien sisältämien oksoryhmien lukumäärän perusteella. Kappaleen lopussa esitellään vielä muutamia metateesireaktioita katalysoivia heterogeenisiä katalyyttisiä systeemejä.

Viidennessä ohutkalvosovelluksia käsittelevässä kappaleessa perehdytään elektrokromisten sekä fotokatalyyttisten systeemien teoriaan sekä esitellään ohutkalvojen valmistukseen sopivia volframin alkoksokomplekseja ja fenokso- ja fenokso- ja fenokso-

Tämän tutkielman kokeellisessa osuudessa (Eetterisiltaisten diaminotetrafenolien valmistaminen ja käyttö volframin kompleksoinnissa) valmistettiin uusia diaminotetrafenolisia ligandeja, joita kompleksoitiin volframi(VI)etyleeniglykolaatin [W(eg)₃] avulla kaavion 1 mukaisesti.

Kaavio 1. Ligandien kompleksointi [W(eg)₃]:n avulla.



Näitä komplekseja voidaan mahdollisesti hyödyntää esimerkiksi useiden katalyyttisten tai kromogeenisten sovellusten lähtöaineina. Kokeellisessa osuudessa valmistettiin myös anionisia tetrahalokomplekseja H_4L^1 -ligandin hydrokloridin ($\text{H}_4\text{L}^1 \cdot 2 \text{HCl}$) ja ZnCl_2 - ja CuCl_2 -metallisuolojen avulla. Ligandien ja kompleksien valmistukseen sekä rakenteisiin palataan tarkemmin tulevissa kappaleissa.

2 Volframin kemiaa

Vuonna 1781 Scheele ja T.Bergman eristivät uuden oksidin nykyään scheliittinä tunnetusta mineraalista (CaWO_4), jota siihen aikaan kutsuttiin nimellä tungsten (*tungsten* tarkoittaa ruotsiksi raskasta kiveä). Kaksi vuotta myöhemmin F. D'Eldhuyar osoitti tämän oksidin olevan olennainen osa volframiittimineraalia $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4]$ ja pelkisti sen volframimetalliksi kuumentaen oksidia hiilen kanssa. Alkuaineen symboli W on johdettu *wolfram* nimestä, joka on IUPAC:n suosittelu ja jota käytetään esimerkiksi saksankielisessä kirjallisuudessa yleisesti. Englanninkielisessä maailmassa kuitenkin volframista käytetään *tungsten* -nimeä.⁵

Volframilla on puhtaana alkuaineena hiilen jälkeen toiseksi korkein sulamispiste, se on myös ainoa biomolekyyleissa esiintyvä kolmannen siirtymäsarjan alkuaine. Volframi esiintyy luonnossa lähes pelkästään volframaattina $[\text{WO}_4]^{2-}$ ja sitä löytyy pääasiassa malmeista, kuten scheliitistä, volframiitista ja stolziitista. Volframi sekoitettuna muihin metalleihin tuottaa erittäin kovia metalliseoksia. Volframia voidaan käyttää mm. hehkulamputissa sen korkeasta sulamispisteestä (3410 °C) johtuen. Volframikarbidi (WC) on lähes yhtä kovaa kuin timantti, joten sitä käytetään paljon muun muassa metallintyöstövälineissä.⁶

Perustilaisen volframin elektronirakenne on $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^4 6s^2$, joten volframi pystyy muodostamaan helposti koordinaatioyhdisteitä korkeilla hapetusasteilla IV – VI ($d^2 - d^0$).

Volframin koordinaatiokemia on varsin monipuolista. Tämä johtuu muun muassa volframin useista muodollisista hapetusasteista (0, +II, +III, +IV, +V, +VI) sekä volframikompleksien koordinaatioluvun vaihtelusta. Volframilla on myös taipumus muodostaa klustereita ja moniytimisiä yhdisteitä eri määristä atomeja. Näissä yhdisteissä W-W sidoksen kertaluku vaihtelee yhden ja neljän välillä: mitä matalampi on volframin hapetusaste, sitä suurempi voi olla W-W sidoksen kertaluku.⁷

Volframi on kemiallisesti hyvin samankaltainen kuin molybdeeni, mutta niiden välillä löytyy myös paljon eroavaisuuksia. Tyypillinen esimerkki volframin ja molybdeenin välisestä reaktiivisuuserosta on molybdeenihexakarbonyylin $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ ja etikkahapon välinen reaktio, joka tapahtuu nopeasti tuottaen di-molybdeenitetra-asetaattia $[(\text{Mo}_2(\mu-$

OAc)₄], kun taas volframiheksakarbonyyli ei reagoi etikkahapon kanssa samoissa olosuhteissa.⁶

Fenoliset ligandit stabiloivat hyvin volframin korkeita hapetusasteita, joten volframi muodostaa suhteellisen helposti pysyviä korkean hapetusasteen fenoksokomplekseja. Volframin fenoksokompleksit katalysoivat useita kemiallisesti tärkeitä reaktioita, kuten alkeenien metateesi- sekä hapetusreaktioita. Katalyyttisesti aktiivisia volframin fenoksokomplekseja ja niiden katalysoimia reaktioita esitellään kappaleessa 4.

Volframitrioksidi (WO₃, tästä eteenpäin volframioksidi) on mielenkiintoinen kromogeeninen materiaali ja sille on löydetty useita erilaisia käytännön sovelluksia. Volframioksidin kyky muuttaa väriään nopeasti hapetustilan muuttuessa tekee siitä erittäin houkuttelevan yhdisteen moniin materiaalikemian sovelluksiin kuten elektrokromisiin ikkunoihin tai näyttöihin. Toinen vastaavanlainen sovellus ovat fotokatalyyttiset ohutkalvot, joita voidaan käyttää esimerkiksi itsestään puhdistuvissa ikkunoissa tai veden hajottamisessa fotokatalyyttisesti. Tällaisia sovelluksia ja niiden teoriaa käsitellään kappaleessa 5.

Volframi on ainoa bioalkuaine kolmannen siirtymäsarjan metalleista ja myös korkeimman järjestysluvun omaava bioalkuaine. Joillekin lajeille volframi on elintärkeä, kun taas toiset lajit pystyvät hyödyntämään volframia vain silloin, kun ympäristötekijät sitä vaativat. Osalle lajeista volframi taas on biologisesti merkityksetön vaikkakin sitä voidaan löytää näistä lajeista. Nämä lajit eivät siis ole kehittäneet selkeää käyttötarkoitusta volframille, vaikkakin se saattaa vaikuttaa niiden fysiologiaan. Kaikki aitotumalliset, ihminen mukaan luettuna, kuuluvat tähän viimeksi kuvattuun eliöryhmään.⁸

Volframia esiintyy myös jossain entsyymeissä kuten formiaatin dehydrogenaasissa sekä aldehydien oksidoreduktaasissa. Molemmista entsyymeistä volframi on koordinoitunut entsyymin runkoon neljän rikkiatomin kautta. Volframia sisältäviä entsyymejä on viime vuosina eristetty (mesofiilistä) bakteereista ja samantyyppisiä geenejä on löydetty myös joistain ilmaa hyödyntävistä organismeista. Toistaiseksi volframientsyymejä ei kuitenkaan ole löytynyt yhdeltäkään aitotumalliselta lajilta.⁸

Molybdeeni on bioepäorgaanisessa kemiassa, kuten monessa muussakin, hyvin volframin kaltainen metalli. Niiden koordinaatiokemia on lähes samanlaista niin

rakenteellisesti kuin toiminnallisestikin. Volframin ja molybdeenin hyödyntäminen biologisissa systeemeissä taas vaihtelee huomattavasti. Toisille organismeille volframi on elintärkeä ja molybdeeni täysin hyödytön, kun taas toiset organismit pystyvät hyödyntämään vain molybdeeniä. Tietyt organismit pystyvät myös valitsemaan volframin ja molybdeenin väliltä, riippuen ympäristötekijöistä.⁸

Volframin biokemia on aktiivinen tutkimuksen ala, joka keskittyy selvittämään esimerkiksi miksi toiset solut valitsevat volframin ja toiset eivät sekä miten solut pystyvät erottamaan volframin ja molybdeenin toisistaan.⁸

3 Fenolisten ligandien kemiaa

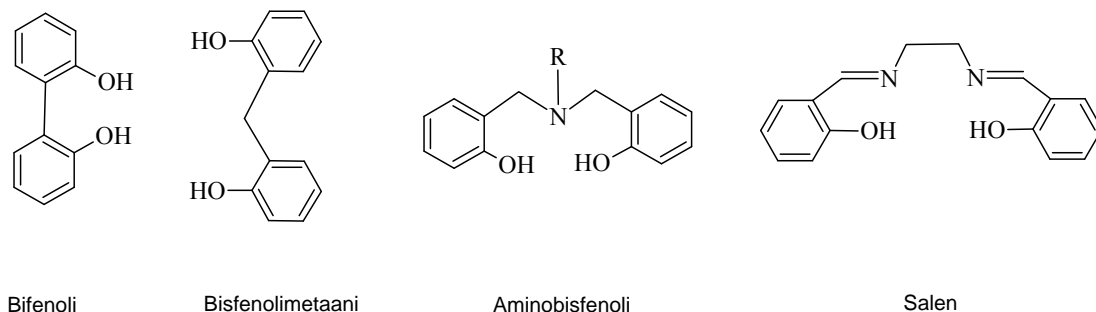
Fenoli on yhdiste, jossa hydroksyyli-ryhmä on liittynyt suoraan bentseenirenkaaseen. Tässä tutkielmassa fenolisilla ligandeilla tarkoitetaan nimenomaan yhden suoraan bentseenirenkaaseen liittyneen hydroksyyli-ryhmän sisältäviä yhdisteitä, jotka pystyvät koordinoitumaan hapen kautta metalli-ioniin. Useampia suoraan bentseenirenkaaseen liittyneitä hydroksyyli-ryhmiä sisältäviä yhdisteitä, kuten katekolia tai pyrogallolia, ei käsitellä ligandeina tässä tutkielmassa.

Fenoliset ligandit ovat tänä päivänä varsin yleisiä koordinaatio- ja organometallikemiassa. Tällaisia ligandeja esiintyy myös luonnossa useissa metalloproteiineissa. Esimerkiksi tyrosiini ja katekoli sitoutuvat fenoksohapen kautta lujasti metalleihin erilaisissa proteiineissa. Fenolit esiintyvät usein myös analyttisessä kemiassa metalli-ionien kolori- ja gravimetrisissä analyyseissa kompleksinmuodostajina sekä metalli-ionien saostuksessa vesiliuoksista.¹

Yleisesti fenoliset yhdisteet voidaan jaotella niiden sisältämien fenolisten ryhmien lukumäärän mukaan monofenoleihin (yhdiste sisältää vain yhden fenoliryhmän), bisfenoleihin (kaksi fenoliryhmää) sekä polyfenoleihin (kolme tai useampia fenoliryhmiä). Kuten olettaa saattaa, monofenoleja erilaisilla substituenteilla löytyy lähes loputtomasti. Myös bisfenolien kemia on laajaa, ehkä tärkeimpinä bifenolit, bisfenolimetaani, aminofenolit sekä salen-yhdisteet (kuva 1). Salen-yhdisteet ovat erittäin koordinaatiokemian tärkeimpiä ligandeja.¹

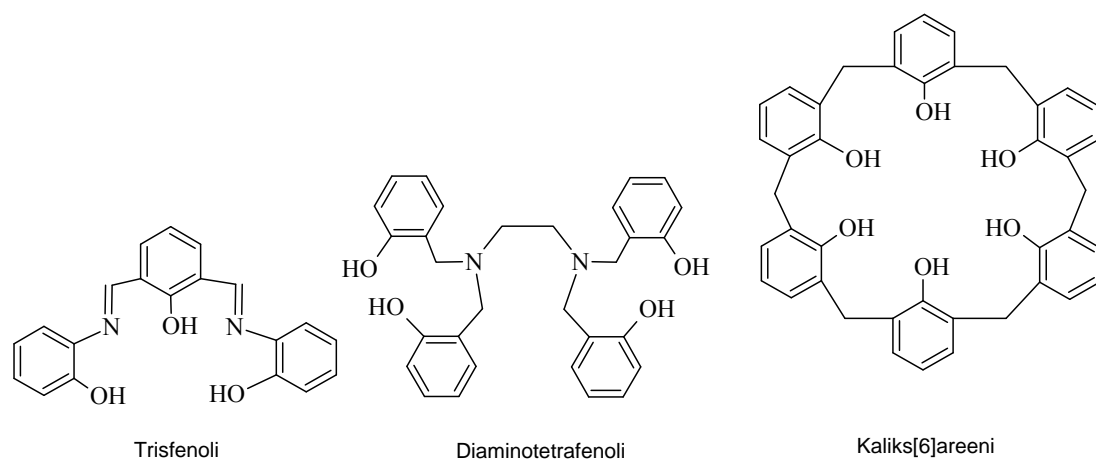
Kaikille fenolisille ligandeille yhteinen piirre ovat erilaiset aromaattiset substituentit. Aromaattisina substituentteina voivat toimia erilaiset alkyyliryhmät, halidit tai muut

heteroatomit, joiden avulla koko ligandin ja sitä kautta kompleksin ominaisuuksia pystytään muuntelemaan. Kuvista 1 ja 2 kaikki mahdolliset substituentit on jätetty tarkoituksella pois.



Kuva 1. Esimerkkejä bisfenolisista yhdisteistä.

Kolmas luokka on polyfenoliset yhdisteet sekä kaliksareenit. Kaliksareenit ovat syklisiä polyfenoleja, joita voidaan valmistaa fenolien ja aldehydien välisillä reaktioilla. Kaliksareenit nimetään siten, että nimessä esiintyy kaliksareenin sisältämien fenolien lukumäärän (kaliks[x]areeni, jossa x on fenolien lukumäärä). Esimerkkejä näistä yhdisteistä on esitetty kuvassa 2. Vastaavia diaminotetrafenoleja on valmistettu myös tämän tutkielman kokeellisessa osuudessa (kaavio 1).



Kuva 2. Esimerkkejä polyfenolisista ligandeista

Kuvien 1 ja 2 yhdisteissä on myös koordinoitumaan kykeneviä typpi-atomeja. Typen koordinoituessa esimerkiksi kuvan 2 diaminotetrafenoli voi olla kuusihampainen, mutta jos typpi ei pääse koordinoitumaan tulee ligandista vain nelihampainen. Tällainen tilanne muodostuu esimerkiksi silloin kun typpi-atomi kvaternärisoituu vastaanottamalla protonin esimerkiksi koordinoituvasta hydroksyyli-ryhmästä. Typen koordinoituminen

riippuu paljolti metalli-ionista, mutta luonnollisesti myös typen sidoksien tyypistä ja niiden lukumäärästä. Typen käyttäytymistä aminofenoleissa ja niiden koordinoitumisessa käsitellään vielä tutkielman kokeellisessa osuudessa (kappale 7)

Fenolisissa yhdisteissä on kaksi erittäin tärkeää ominaisuutta, joiden vuoksi nämä yhdisteet sopivat hyvin varsinkin korkean hapetusasteen volframi- ja molybdeeni-ionien kompleksointiin. Ensimmäinen ominaisuus on fenoksoryhmän kova donori luonne, joka tekee yhdisteistä ideaalisia koordinoimaan ja stabiloimaan korkean hapetusasteen metalli-ioneja. Toinen tärkeä ominaisuus erityisesti katalyyttisissä sovelluksissa on aromaattisten substituenttien vaihdettavuus, joka mahdollistaa ligandin elektronisten ominaisuuksien muokkaamisen ja steeristen vuorovaikutusten säätelyn metallin lähiympäristössä.⁹

Fenoliset yhdisteet ovat useissa tapauksissa monihampaisia, jolloin yhdisteessä on useampi kuin yksi sitoutumaan kykenevä donoriatomi. Tällaiset yhdisteet muodostavat kelaatteja, jolloin ilmenee kelaattiefektin vaikutus kompleksoitumiseen. Kelaattiefektillä tarkoitetaan sitä energeettistä etua sitoutumisessa, joka monihampaisella ligandilla on verrattuna useaan samantyyppisen yksihampaiseen ligandiin. Tyypillinen esimerkki on etyleenidiamiinin sitoutuminen verrattuna kahden ammoniakkin tai metyyliamiinin sitoutumiseen. Kaksi- tai useampihampaisen ligandin sitoutumisen vapaa energia on huomattavasti suurempi kuin vastaavan yksihampaisen ligandin sitoutumisen vapaa energia. Kelaattiligandin sitoutuminen on entropian kannalta edullista. Tämä johtuu muun muassa useampihampaisen ligandin sitoutumisesta, sillä kun yksi monihampainen ligandi sitoutuu, joutuu useita yksihampaisia ligandeja lähtemään. Lisäksi kun yksi atomi monihampaisesta ligandista on sitoutunut, muut sitoutumaan kykenevät atomit ovat jo metalli-ionin lähistöllä, jolloin sitoutuminen helpottuu. Kelaattiefektin ansiosta monihampaiset ligandit muodostavat (nopeammin) pysyvämpiä komplekseja, kuin vastaavat yksihampaiset ligandit.¹⁰

3.1 Fenolisten ligandien sitoutuminen

Tärkein ja eniten käsitelty asia fenoksohapon sitoutumisessa on hapen p-orbitaalien ja metallin välinen π -sitoutuminen, sen määrä sekä mahdollinen ionisen sitoutumisen malli. Yksinkertainen analyysi π -sitoutumisesta päättyy happiatomin hybridisaation

muutokseen sp^3 :sta sp^2 :n kautta sp :ksi, jonka vuoksi happiatomi voi vuorovaikuttaa metallikeskuksen kanssa yhden, kahden tai kolmen orbitaalin kautta. Kun näille orbitaaleille sijoitetaan 2, 4 tai 6 elektronia, saadaan muodollisesti metallin ja hapen välille yksin- (σ^2), kaksin- (σ^2, π^2) tai kolminkertainen (σ^2, π^4) sidos. Tästä johtuen moninkertaisen sidoksen π -komponenttien voidaan ajatella johtuvan hapen vapaan elektroniparin elektronitiheyden siirtymisestä metallikeskukselle.¹

Tarkasteltaessa fenoksihapen ja metalli-ionin välistä sitoutumista, on myös tärkeää huomata, että happiatomi on sitoutunut kahteen potentiaaliseen π -akseptoriin, aromaattiseen renkaaseen sekä metalli-ioniin. Hapen luovuttaman π -elektronitiheyden määrä on tulos monista keskenään riippuvaisista tekijöistä, kuten metallin muodollisesta hapetustilasta, molekyylin symmetriasta, koordinaatioluvusta sekä muiden ligandien luonteesta. Nämä edellä mainitut asiat kontrolloivat viimekädessä metalli-ionin elektronivajausta ja siitä johtuen metalli-ionilla on käytettävissä olevien π -vastaanottajaorbitaalien lukumäärää.¹

$M-O_{Ar}$ sidospituus korreloi vahvasti hapen p-orbitaalin ja metallin välisen π -sitoutumisen kanssa. Mitä vähemmän metallilla on elektroneja, sitä vahvempaa on π -sitoutuminen ja sitä lyhempiä ovat metallin ja fenoksidin väliset sidokset. Myös sidoskulmat vaihtelevat π -sitoutumisen määrän mukaan. Teoriassa hapen hybridisaatio $X-O-Y$ yhdisteissä määrää sidoskulmat siten että hybridisaation muuttuessa sp^3 :sta sp^2 :ksi josta sp :ksi, ovat kyseistä hybridisaatiota vastaavat sidoskulmat 109° , 120° ja 180° . On kuitenkin osoitettu, että sidoskulmat eivät ole kovinkaan hyviä π -sitoutumisen mittareita. Myös kelatoitumisella ja siitä aiheutuvilla steerisillä efekteillä on luonnollisesti vaikutusta $M-O-C_{Ar}$ sidoksien kulmiin ja pituuksiin. Kaikesta huolimatta metallifenoksiedeilla tavataan usein varsin suuria sidoskulmia. Tämän voidaan olettaa johtuvan fenoksohapen liittymisestä kahteen π -vastaanottajaan (metalli-ioni sekä fenyylirengas), jolloin nämä molemmat voivat vastaanottaa hapen elektronitiheyttä. Erittäin elektropositiivisilla metalleilla myös merkittävä ioninen sitoutuminen saattaa aiheuttaa $M-O-C_{Ar}$ sidoksien kulmissa joustavuutta.¹

4 Volframin fenoksokompleksit ja niiden katalyyttiset sovellukset

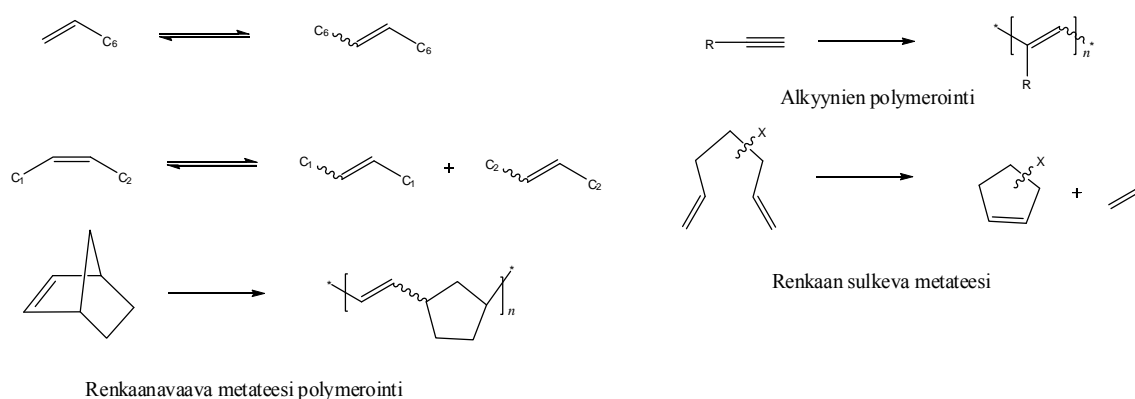
Katalyyttisissä sovelluksissa hyödynnetään useita erilaisia volframin fenoksokomplekseja. Tässä kappaleessa esitellään erityyppisiä katalyyttisesti aktiivisia fenoksokomplekseja jaoteltuna volframin oksoryhmien lukumäärän perusteella. Yhteinen piirre kaikille komplekseille on korkea hapetusluku (IV – VI) ja vähintään yksi fenoksoryhmä koordinoituneena hapen kautta volframiin.

Pääasiassa volframikompleksit toimivat katalyytteina homogeenisissä systeemeissä, mutta myös joitain heterogeenisiä systeemejä on esitelty. Tässä kappaleessa käsitellään ensimmäiseksi homogeenisen katalyyysin liittyviä komplekseja sekä niiden katalysoimia reaktioita, jonka jälkeen esitellään muutamia heterogeenisiä katalyytteja.

Yleisesti tässä tutkielmassa esitetyt volframikompleksit ovat suhteellisen pysymättömiä ja reagoivat helposti ilman hapen ja/tai kosteuden kanssa. Lähes kaikki tässä kappaleessa esitetyt kompleksit on valmistettu inerteissä suojakaasuissa (kuten N_2 - tai Ar-kaasut) tai tyhjiössä käyttäen yleisesti tunnettuja Schlenk-tekniikoita. Myös polymerointireaktiot suoritetaan yleisesti vastaavissa olosuhteissa.

Metateesireaktion katalyyysi

Volframin fenoksokompleksien katalysoimista reaktioista metateesireaktiot ovat ehkä laajimmin tutkittuja. Kuvassa 3¹¹ on esitetty esimerkkejä erilaisten volframin fenoksokompleksien katalysoimista metateesireaktioista.

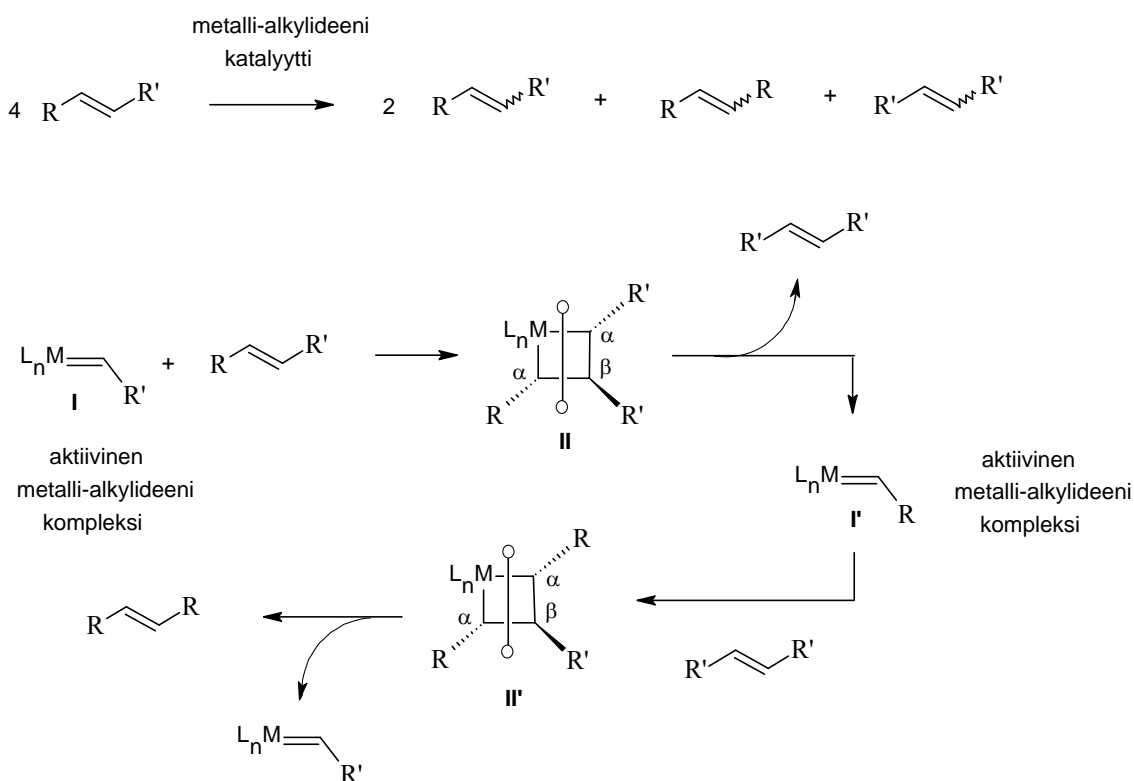


Kuva 3. Volframin fenoksokompleksien katalysoimia metateesireaktioita.

Vaikka volframin fenoksokompleksit katalysoivat myös alkyynien metateesireaktioita, pääasiallisesti tässä tutkielmassa käsitellään huomattavasti yleisempiä alkeenien metateesireaktioita katalysoivia volframin fenoksokomplekseja.

Yleinen mekanismi alkeenien metateesiin on esitetty kaaviossa 2. Tärkein vaihe metateesissa on alkeenin [2+2] liittyminen metalli-hiilikaksoissidokseen, jolloin syntyy aktiivinen metallosyklobutaani kompleksi.¹² Kaavion 2 mukainen mekanismi sekä useat muut vastaavat mekanismit muodostavat perusr ryhmän alkeenien transformaatioita, joilla pystytään tuottamaan lukemattomia määriä tyydyttymättömiä avoketjuisia hiilivetyjä käyttäen katalyyttina tarkasti määriteltyjä tai klassisia volframin fenoksokomplekseja.

Kaavio 2.¹² Tyypillinen esimerkki metallin katalysoimasta alkeenin metateesireaktiosta. Metallosyklobutaanit II ja II' sekä alkylideenikompleksit I ja I' ovat tärkeimpiä välivaiheita toimivassa metateesissa.



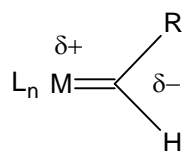
Ensimmäiset katalyyttisesti aktiiviset volframikompleksit homogeeniseen alkeenien metateesin valmistettiin esimerkiksi volframiheksakloridin tai volframioksitetrakloridin ja jonkin alkyylilyhdisteen (alkyyli-alumiini-, litium- tai tinayhdisteitä) välisellä reaktiolla klooribentseenissä. Näissä systeemeissä varsinaista katalyytin aktiivista muotoa ei tiedetä, joten nämä katalyytit ovat niin sanottuja ”huonosti määriteltyjä” tai

klassisia katalyytteja. Nykyään vastaavia komplekseja, jotka eivät varsinaisesti ole aktiivisia katalyytteja, kutsutaan katalyytin esiasteiksi.¹² Useat (etenkin viimeaikaisessa kirjallisuudessa) katalyyttisiin sovelluksiin valmistetut volframin fenoksokompleksit ovat juuri tällaisia klassisia katalyytteja, kuten seuraavista kappaleista käy ilmi.

Klassisten (eli huonosti määriteltyjen) katalyyttisten systeemien ongelmana olivat aktiivisen metallin pieni prosentuaalinen määrä, sivutuotteiden suuri määrä sekä deaktivoituminen esimerkiksi monomeerin Lewisin emäksisen funktionaalisen ryhmän vaikutuksesta. Näistä syistä on kehitetty käytännöllisesti katsoen edellisten kompleksien vastakohtia, ”tarkasti määriteltyjä” komplekseja. Tällaiset organometalliset kompleksit ovat hapetusasteeltaan ja ligandiympäristöltään periaatteessa identtisiä varsinaisiin katalyyttisesti aktiivisiin komplekseihin verrattuna. Ne myös reagoivat alkeenien kanssa muodostaen uuden karbeenikompleksin ja ovat riittävän pysyviä, jotta ne voidaan karakterisoida spektroskooppisesta tai röntgendiffraktiolla.¹² Tästä eteenpäin tekstissä mainittu ”tarkasti määritelty” kompleksi tarkoittaa edellä mainittujen ominaisuuksien omaavia komplekseja.

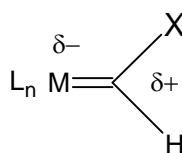
Korkean hapetusasteen volframin aktiiviset kompleksit metateesireaktioissa ovat pääasiallisesti Schrockin karbeeneja, metallialkylideeneja (kuva 4). Yleisesti Schrockin metallokarbeenissa on jokin korkean hapetusasteen metalli-ioni, johon on liittynenä (kaksoissidoksellinen) hiili, joka sitoo pelkästään vetyä tai jonkin alkyyli-, aryyli- tai silyyliryhmän. Lähes vastaavissa Fischerin karbeeneissa hiileen on sitoutunut jokin heteroatomi, kuten typpi tai happi. Schrockin karbeeneissa karbeeniligandi on yleisesti nukleofiilinen kun taas Fischerin karbeeneissa karbeenihiilellä on elektrofiilistä luonnetta.¹¹

Schrockin karbeeni



R = alkyyli, aryyli tai silyyli

Fischerin karbeeni



X = amiini, alkoksidi

Kuva 4. Schrockin ja Fischerin karbeeni.¹¹

Kuten edellä todettiin, useat metateesireaktioita katalysoivat volframin fenoksokompleksit ovat varsinaisen katalyytin esiasteita, jotka aktivoidaan reaktioseoksessa jollain apukatalyytillä (Lewisin happo). Tällaisia voivat olla esimerkiksi EtAlCl_2 , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, Et_3Al ja Me_4Sn . Myös Grignardin reagensseja (MeMgI tai $\text{PhMe}_2\text{CCH}_2\text{MgCl}$) on käytetty onnistuneesti apukatalyytteina eräiden sellaisten volframin fenoksokompleksien aktivoinnissa, joissa ei ole oksoligandia.¹³

Myös ligandien elektrofiilisyydellä on merkittävä vaikutus kompleksien aktiivisuuteen alkeeni metateesissa. Lefebvre *et al.*¹⁴ osoittivat fenolisilla ligandeilla olevan varsin monipuolisia ominaisuuksia alkeeni metateesissa. Ligandien avulla pystyttiin kontrolloimaan stereoselektiivisyyttä sekä aktiivisuutta muuntelemalla fenolisia substituentteja. Esimerkiksi hyvin elektroneja puoleensavetävillä substitueinteilla, kuten kloorilla, on taipumus tehdä tavallisten alkeeni metateesikatalyyteista hyvin aktiivisia.

4.1 Oksoryhmän merkitys katalyyttisesti aktiivisissa metallikomplekseissa

Transitiometallien funktionaalisella oksoryhmällä ($\text{M}=\text{O}$) on suuri merkitys koordinaatiokemiassa. Lähes kaikki ryhmien 4 - 8 korkean hapetusasteen (≥ 4) siirtymämetallit muodostavat yhden tai useamman oksoligandin sisältäviä komplekseja. Tällaisia oksoryhmiä esiintyy useissa erilaisissa katalyyttisissä sovelluksissa metalloentsyymeistä metalli-oksidipintoihin.¹⁵

Tärkeitä ominaisuuksia $\text{M}=\text{O}$ ryhmälle ovat: voimakas *trans*-efekti vastakkaisen ligandin sidospituuteen ja sidoksen labiilisuuteen, metallin siirtyminen aksiaalisesta liganditasosta oksoligandia kohti, sekä $\text{M}=\text{O}$ sidospituuden kasvu ja edellä mainitun siirtymän pienentyminen aksiaalisten ligandien läsnä ollessa. $\text{M}=\text{O}$ ryhmät ovat stabiileja sellaisten metallien (ryhmät 4 – 8) kanssa, joiden hapetusaste on vähintään +IV ja joilla on korkeintaan neljä d-elektronia.¹⁶

Diokso-ryhmiä stabiloivat samat olosuhteet kuin edellä mainittuja mono-oksoryhmiä siten, että d^0 metallit muodostavat taipuneita ja d^2 metallit lineaarisia $\text{O}=\text{M}=\text{O}$ rakenteita. Taipuneessa muodossa molempien happiatomien p^π -orbitaali vuorovaikuttaa erillisen d^π -orbitaalin kanssa ja kolmas d^π -orbitaali sekoittuu kahden jäljellä olevan p^π -

orbitaalin kanssa. Linearisessa muodossa sitomattomalla d^{π} -orbitaalilla on elektronipari jonka vuoksi π -sidosta muodostaa vain kaksi d^{π} -orbitaalia. Taipuneen muodon π -sidoskertaluku on siis suurempi kuin lineaarisen muodon.¹⁶

Oksoligandin ja volframin välinen (moninkertainen) sidos on lyhyt ja se aiheuttaa IR-aktiivisen värähdyksen 950 cm^{-1} kohdalla. Kaksi oksoligandia taas aiheuttavat vastaavat värähdykset 950 ja 900 cm^{-1} kohdilla.⁷ W=O sidoksen pituus on tyypillisesti $1,64 - 1,74\text{ \AA}$. Volframin dioksokomplekseissa oksohapet ovat usein *cis*-asemassa toisiinsa nähden ja taipuneessa V-muodossa.¹⁶

Oksoryhmien rooli katalyysissä on tärkeä ja monipuolinen. Ne voivat yksistään vastata kohdemolekyylin hapettumisesta, joko yksinkertaisesti pelkistymällä stoikiometrisesti tai katalyyttisessä prosessissa toimimalla happiatomin siirtäjänä hapettimelta kohdemolekyylille. Ne pystyvät toimimaan myös niin sanottuina ”elektronikaivoina” eli siirtämään elektroniheyttä metallin koordinaatiopiirille tai sieltä pois kemiallisen muuntumisen tarpeen mukaan.¹⁵

Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi oksoryhmä voi muodostaa sillan varsinaisen katalyytin ja apukatalyytin (katso edellinen kappale) välille. Happo-emäs vuorovaikutuksen apukatalyytin (Lewisin happo) ja funktionaalisen oksoligandin välillä on ehdotettu olevan vastuussa tällaisten systeemien katalyyttisestä aktiivisuudesta. Katalyyttisesti inaktiivisen $\text{WO}(\text{CH}_2t\text{-Bu})_3\text{Br}$ -kompleksin on huomattu muodostavan adduktin $\text{W}(\text{OAlBr}_3)(\text{CH}_2t\text{-Bu}_3)\text{Br}$, joka on katalyyttisesti aktiivinen alkeenien metateesissa.¹⁷

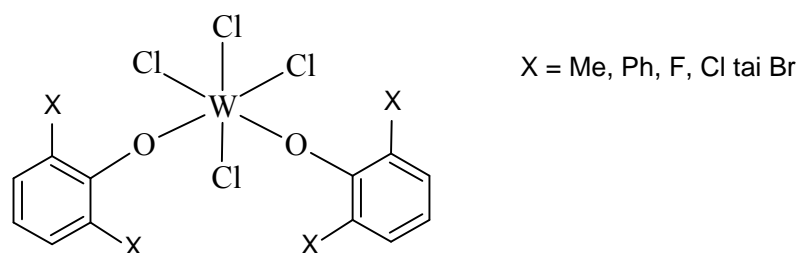
4.2 Volframin fenoksokompleksien katalyyttiset sovellukset

Katalyyttisesti aktiiviset volframin fenoksokompleksit, joissa ei esiinny oksoligandia, katalysoivat pääasiassa alkeenien metateesia. Tyypillinen esimerkki metateesireaktiosta on norborneenien renkaanavaava polymerointi, jota katalysoivia metallikomplekseja on tutkittu ja valmistettu paljon.¹⁸

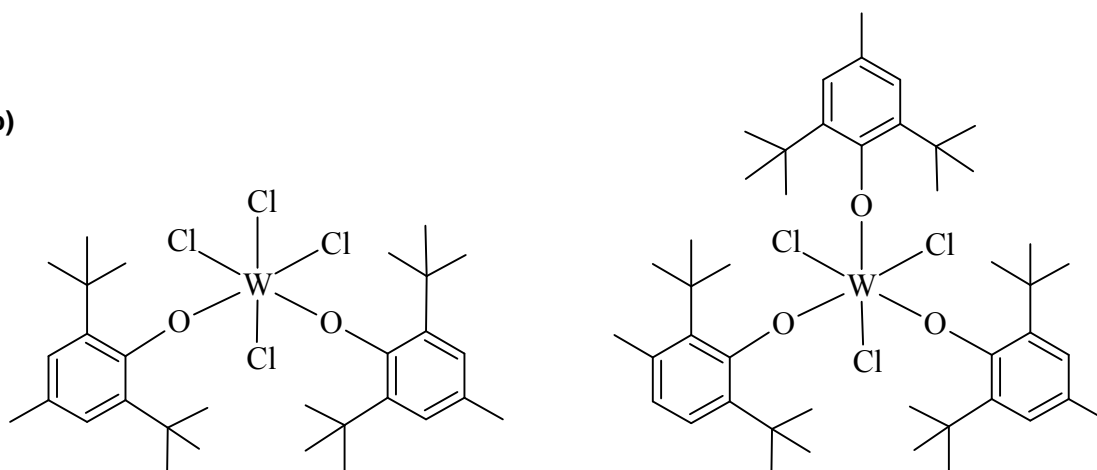
Klassisia volframin fenoksokomplekseja esiintyy viimeaikaisessa kirjallisuudessa suhteellisen vähän. Lehtonen ja Sillanpää^{19, 20} ovat esitelleet yksinkertaisin synteesein volframietyleeniglykolaatista valmistettuja W(VI)-binaftolaattokomplekseja ja bisfenolaattokomplekseja. Näitä komplekseja on esitelty kuvassa 5.

käytetystä apukatalyytista. Systeemin aktiivisuus laskee sarjan $\text{Bu}_4\text{Pb} > \text{Bu}_4\text{Sn} > \text{Me}_4\text{Sn}$ mukaisesti. Sarjassa nähdään myös korrelaatio $\text{M}-\text{R}$ sidoksen dissosiaatioenergian kasvun suhteen. Myös fenolin happamuuden ja katalyyttisen systeemin aktiivisuuden välillä on jonkinasteinen korrelaatio. Systeemin aktiivisuus kasvaa fenolin happamuuden kasvaessa. Tämä voidaan selittää muun muassa fenolisten substituenttien kompleksille aiheuttamalla elektronegatiivisuudella.¹¹

(a)



(b)

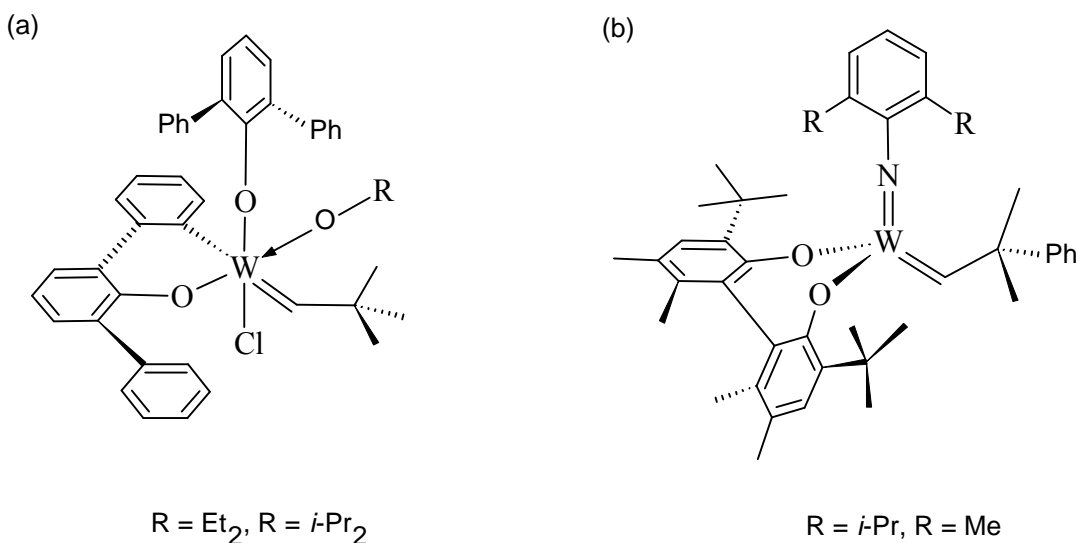


Kuva 6. (a) Quignard *et al.*²¹ ja (b) Li *et al.*²² valmistamat kompleksit

Myöhemmin Li *et al.*²² hyödynsivät jokseenkin vastaavia komplekseja (kuva 6b) disyklopentadieenin renkaanavaavassa metateesipolymeroinnissa. Apukatalyyttina käytettiin dietyylialumiinikloridia. Katalyytit olivat erittäin aktiivisia ja polymeroituminen tapahtui huoneenlämmössä muutamien minuuttien aikana. Saannot katalyyteilla homogeenisessa systeemissä olivat erittäin hyviä (97 ja 97,9 %:ia). Muodostuneet polymeerit olivat rakenteeltaan verkkomaisia. Li *et al.* tutkivat myös kompleksien kiinnittämistä polystyreeniin ja sen vaikutuksia katalyytin toimivuuteen. Kompleksin sitominen kantajaan paransi sekä polymeerin saantoa, että polymeerin mekaanisia ominaisuuksia.

Kirjallisuudessa esiintyy jokseenkin vähän tarkasti määriteltyjä volframien korkean hapetusasteen fenoksokomplekseja. Kuvassa 7 on esitelty muutamia komplekseja, joiden on osoitettu katalysoivan jopa erinomaisesti alkeenen metateesireaktiota

Volframien fenoksokomplekseja (jotka eivät sisällä oksoligandeja) on sovellettu useiden metateesireaktioiden katalyysiin. Lefebvre *et al.*¹⁴ julkaisemassa kattavassa artikkelissa käsitellään yleiseltä kaavaltaan $[W(OAr)_xCl_{6-x}]$ olevien klassisten kompleksien sekä kuvan 7a mukaisten alkylideenikompleksien aktiivisuutta ja stereoselektiivisyyttä funktionaalisten ja tavallisten alkeenen (jotka eivät sisällä funktionaalisia ryhmiä) metateesireaktioissa. Artikkelissa todettiin että (tarkasti määriteltyjen) alkylideenikompleksien aktiivisuus ja selektiivisyys ovat klassisia kaksikomponenttisia (katalyytin esiaste + apukatalyytti) systeemejä parempia, mutta myös klassisilla systeemeillä on omat hyvät puolensa. Ne ovat suhteellisen aktiivisia polymeroinnissa, mutta myös hyvin pysyviä ilmassa¹⁴, joka tekee niistä houkuttelevia vaihtoehtoja esimerkiksi teollisiin sovelluksiin.



Kuva 7. (a) Lefebvre *et al.*¹⁴ ja (b) Tsang *et al.*²³ valmistamat tarkasti määritellyt volframikompleksit.

Edellä mainitut klassiset kompleksit omasivat myös muita mielenkiintoisia piirteitä. Yhteistä kaikille $[W(OAr)_xCl_{6-x}/EtAlCl_2]$ – klassisille katalyyttisille systeemeille oli nopea polymerointireaktio ja reaktion eksotermisuus sekä polymeroinnin nopeuden riippuvuus katalyytin luonteesta. Nopeus oli verrannollinen fenolisten ligandien määrään ja laatuun, aktiivisimmat katalyytit olivat sellaisia komplekseja, jotka sisälsivät

kaksi fenolista ligandia. Tällaisten katalyyttien aktiivisuus kasvoi fenolisten ligandien substituenttien mukaan sarjassa $\text{Ph} < \text{Cl} < \text{F}$.

Kuvan 7b esittämiä kiraalisia volframikomplekseja sekä vastaavia molybdeenikomplekseja ovat valmistaneet Tsang *et al.*²³. Lisäksi he ovat tutkineet ja vertailleet kompleksien katalyyysiaktiivisuutta, -selektiivisyyttä ja -mekanismia renkaansulkevassa metateesireaktiossa. Volframikomplekseilla todettiin olevan potentiaalia metateesikatalyyttina useista syistä. Yksikään metateesireaktion aikana muodostuneista volframisyklobutaanikomplekseista ei ollut liian pysyvä pysäyttääkseen katalysoidun reaktion ja kompleksit tuottivat polymeeria enantioselektiivisesti ja hyvällä saannolla. On myös viitteitä siitä, että volframin katalyyttiset systeemit voivat olla pysyvämpiä korkeissa lämpötiloissa, kuin vastaavat molybdeenisysteemit.²³

4.3 Volframi(VI):n oksofenoksokompleksien katalyyttiset ominaisuudet

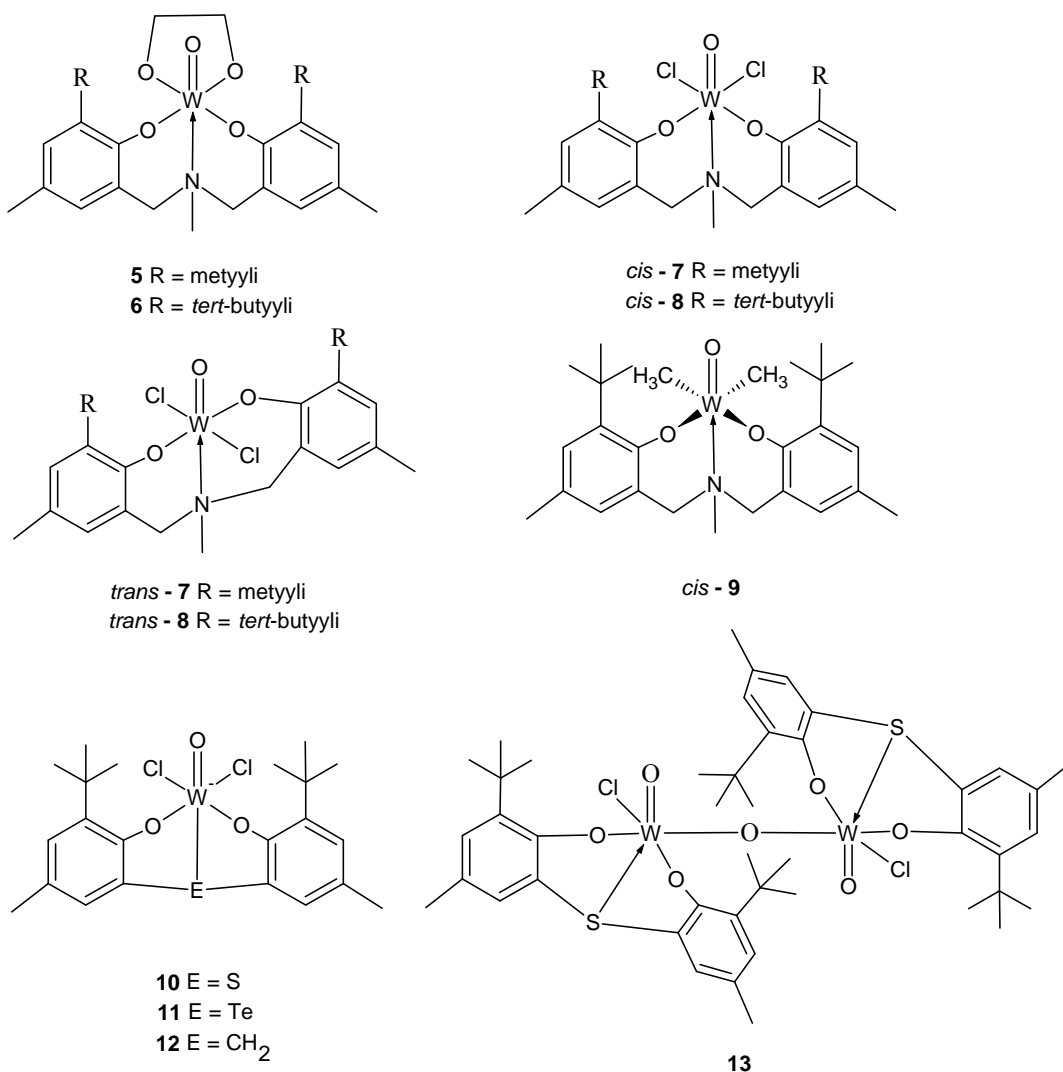
Fenolien volframi(VI)oksookompleksit katalysoivat paljolti samanlaisia metateesireaktioita kuin edellisen kappaleen kompleksit. Kuten kappaleessa 4.1 todettiin, oksoligandin rooli katalyyttisissä sovelluksissa voi olla erittäin merkittävä. Pelkistymisen tai elektronien siirron lisäksi oksoryhmän steeriset ominaisuudet vaikuttavat koko kompleksin katalyyttisiin ominaisuuksiin. Oksoryhmän pieni koko ja suhteellisen suuri elektronegatiivisuus mahdollisesti aiheuttavat kompleksien korkean aktiivisuuden metateesireaktioiden katalyyysissä.²⁴

4.3.1 Renkaanavaava metateesipolymerointi

Kuten edellä mainittiin, volframin fenoksokompleksit eivät välttämättä ole varsinaisia aktiivisia komplekseja alkeiden metateesissa, vaan kompleksit täytyy aktivoida esimerkiksi jollain pääryhmien organometalliyhdisteellä, jolloin muodostuu katalyyttisesti aktiivinen kompleksi.

Lehtonen ja Sillanpää²⁵ sekä Takashima *et al.*²⁶ ovat syntetisoineet jokseenkin samantyyppisiä komplekseja ja tutkineet kompleksien aktiivisuutta norborneenin renkaanavaavaan metateesipolymerointiin. Kompleksit on esitetty kuvassa 8. Kompleksit **5–8**²⁵ aktivoitiin dietyylialumiinikloridilla. Huoneenlämpötilassa suoritetussa polymeroinnissa kompleksit **5**, **7** ja **8** tuottivat 15 minuutissa lähes

kvantitatiivisella saannolla polynorborneenia, kun taas steerisesti estyneemmän kompleksin **6** tuottaman polynorborneenin saanto oli vain 32 %. 80 °C:ssa kaikki kompleksit tuottivat polymeeriä käytännössä kvantitatiivisilla saannoilla. Kompleksin **9**²⁷ toimivuutta norborneenin polymeroinnissa tutkittiin myös ilman aktivointia dietyyli-alumiinikloridilla, mutta kompleksi ei osoittautunut aktiiviseksi ilman apukatalyyttia edes 80 °C:een lämpötilassa. Aktivointi dietyyli-alumiinikloridilla tuotti huoneenlämmössä noin 20 %:n saannon 60 minuutin aikana ja 80 °C:ssa käytännöllisesti katsoen kvantitatiivisen saannon. Dimetyylikompleksin **9** aktivointi dietyyli-alumiinikloridilla tapahtunee etyyliryhmän substituoidessa metyylin, mutta dietyyli-alumiinikloridi mahdollisesti myös alentaa katalyyttisen prosessin aktivaatioenergiaa muodostamalla adduktin volframin oksoryhmän kanssa.²⁷

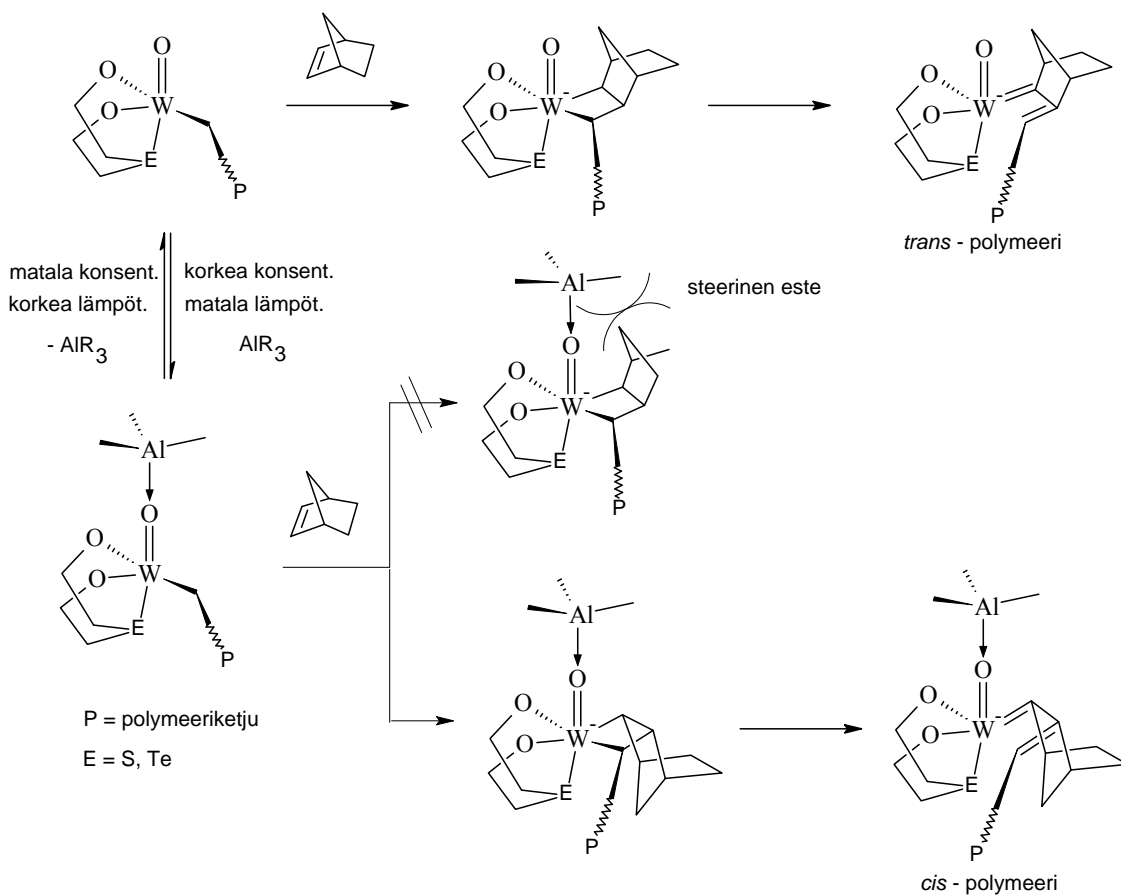


Kuva 8. Lehtosen ja Sillanpään (**5-8**) sekä Takashima *et al.* (**10-13**) valmistamat volframin fenoksokompleksit.

Myöskään kompleksit **10–13**²⁶ eivät olleet aktiivisia ilman apukatalyyttia. Näiden kompleksien tapauksessa apukatalyyttina käytettiin trietyylialumiinia (AlEt₃). Rikki- ja telluurisiltaiset katalyyttiset systeemit **10**-AlEt₃ ja **11**-AlEt₃ tuottivat suhteellisen stereoselektiivisesti joko *cis*- tai *trans*-muotoista polynorborneenia riippuen polymerointi lämpötilasta sekä katalyytin pitoisuudesta reaktioseoksessa. Alempi lämpötila ja väkevä katalyyttipitoisuus tuottivat pääasiallisesti *cis*-muotoista polymeeriä. Lämpötilan nosto ja katalyytin pieni pitoisuus alensivat katalyytin *cis*-selektiivisyyttä, joten korkeassa lämpötilassa ja pienillä katalyyttimäärillä pystyttiin tuottamaan pääasiallisesti *trans*-muotoista polymeeriä. Metyylisiltainen kompleksi **12**-AlEt₃ tuotti *trans*-muotoista polymeeriä korkeissa lämpötiloissa, mutta *cis*-selektiivisyys oli huomattavasti matalampi kuin komplekseilla **10** ja **11**. Kompleksin **12**-AlEt₃ stereoselektiivisyys oli lähes riippumaton katalyytin pitoisuudesta. Kokonaisuudessaan katalyytin **12**-AlEt₃ aktiivisuus oli matalampi kuin katalyyteilla **10**-AlEt₃ ja **11**-AlEt₃, joten rikin tai telluuriin koordinoituminen parantaa metallikeskuksen katalyyttistä aktiivisuutta norborneenin renkaanavaavassa polymeroinnissa. Kompleksi **13** ei ollut aktiivinen norborneenin polymeroinnissa edes trietyylialumiinin läsnä ollessa. Tämän voidaan olettaa johtuvan kloridoligandin kovuudesta, joka ei suosi alkylideenikompleksin muodostumista.²⁶

Kuten aiemmin todettiin, volframikompleksi pystyy muodostamaan oksoryhmän välityksellä adduktin jonkin Lewisin happaman organometalliyhdisteen, kuten trietyylialumiinin kanssa. Takashima *et al.* tutkivat myös kompleksin **10** volframin oksoryhmän ja alumiinin vuorovaikutuksia. He päätyivät siihen tulokseen, että kompleksin W=O ryhmä muodostaa adduktin alumiiniyhdisteen kanssa matalissa lämpötiloissa ja korkeassa katalyyttipitoisuudessa. Tällöin alumiiniyhdisteen steeriset vaikutukset estävät *trans*-muotoisen polynorborneenin synnyn, joka aiheuttaa katalyytin *cis*-selektiivisyyden. Tilanne on havainnollistettu kaaviossa 3.²⁶

Kaavio 3. Alumiiniyhdisteen steeriset vaikutukset polymeerin muodostumiseen.²⁶

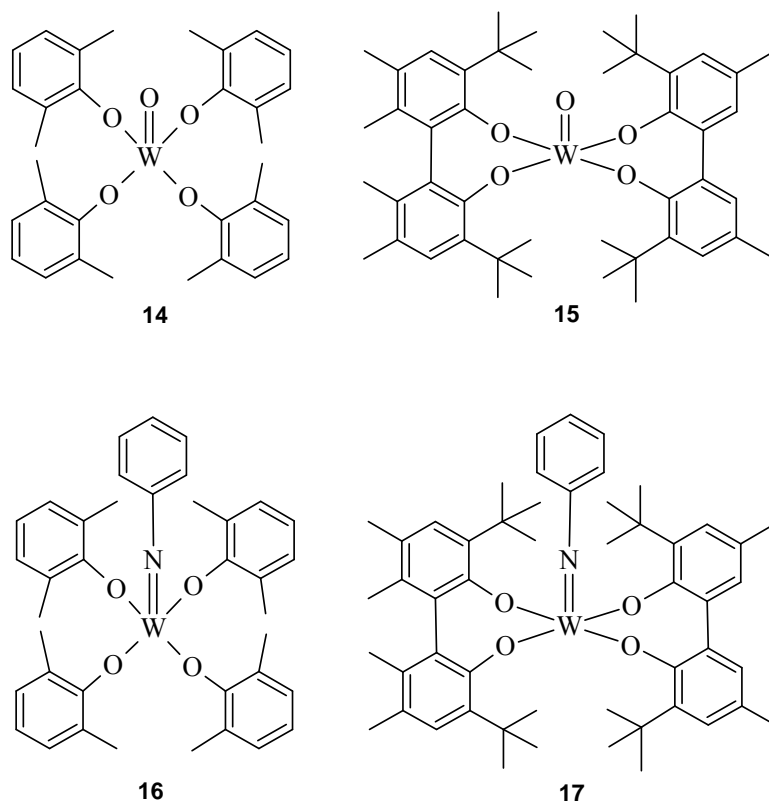


Hayano *et al.* ovat tutkineet volframin okso- ja imidofenoksookompleksien stereoselektiivisiä ominaisuuksia disyklopentadieenin renkaanavaavassa polymeroinnissa.²⁸ Kompleksit (kuva 9) aktivoitiin alumiinidietyylietoksidilla [Et₂AlOEt]. Aktivoidut kompleksit olivat erittäin tehokkaita disyklopentadieenin polymeroinnissa, tuottaen polydisyklopentadieenia kvantitatiivisesti. Kompleksit **14** ja **15** sisältävät oksoligandin, kun taas komplekseissa **16** ja **17** oksoligandi on korvattu imido ligandilla.

Mielenkiintoinen piirre näissä polymeroinneissa oli fenolisten ligandien vaikutus polymeeriin. Hayano *et al.* tutkivat myös volframi(IV)oksotetrakloridin [WOCl₄] sekä volframi(IV)imidofenyylitetrakloridin [W(=N-Ar)Cl₄] katalyyttisiä ominaisuuksia ja huomasivat imidokompleksin tuottavan stereoselektiivisesti puhtaampaa polymeeria kuin oksokompleksin. Näissä komplekseissa, joissa ei ollut fenoksoligandeja, pystyi imidoligandi ohjaamaan polymeerin sivuryhmien järjestäytymistä (taktisuutta). Tämä vaikutus oli kuitenkin suhteellisen pieni, sillä kun kompleksi sisälsi fenolisia ligandeja (**16**), fenyylimido ryhmän vaikutus pieneni. Kun kompleksi sisälsi bifenoliligandeja

(17), kumoutui fenyylimido ryhmän vaikutus lähes kokonaan. Sama trendi huomattiin myös polymeerien muissa ominaisuuksissa, kompleksien 14 ja 16 sekä 15 ja 17 tuottamien polymeerien molekyylipainot ja sulamispisteet olivat hyvin samanlaisia.

Edellä mainittujen kompleksien tuottamista polymeereistä ja niiden ominaisuuksista voidaan tehdä eräitä fenolisiin ligandeihin liittyviä tärkeitä huomioita. Kompleksit 14 ja 16 tuottivat molekyylipainoltaan huomattavasti suurempaa polymeeria kun taas kompleksit 15 ja 17 tuottivat hyvin selektiivisesti suhteellisen matalan molekyylipainon omaavaa *cis*-polydisyklopentadieenia (yli 90 %:ia *cis*-muotoa). Suuret, metalli-iona steerisesti suojaavat bifenoliset ligandit aiheuttavat luultavasti katalyytin erittäin korkean stereoselektiivisyyden. Pienemmät monofenoliset ligandit komplekseissa 14 ja 16 taas aiheuttavat katalyytin korkean aktiivisuuden, josta johtuen kompleksien tuottaman polymeerien molekyylipainot ovat huomattavasti suurempia kuin bifenolikompleksien 15 ja 17 tuottamien polymeerien.

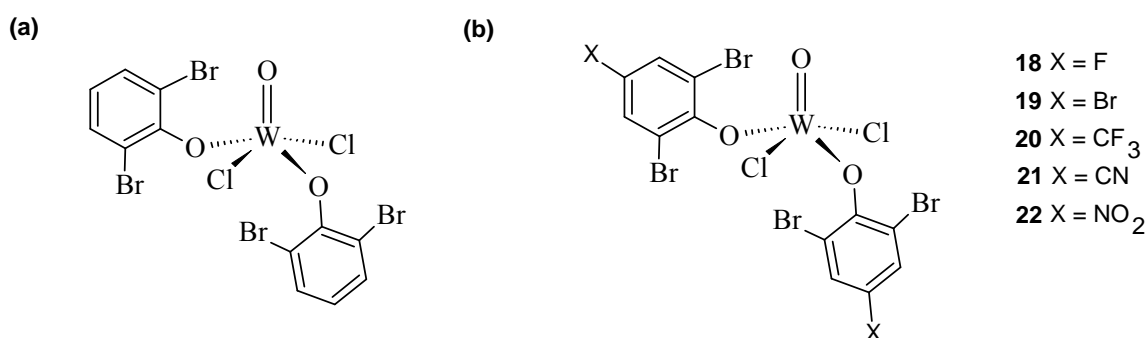


Kuva 9. Hayano *et al.* kompleksit disyklopentadieenin polymerointiin²⁸

Nugent *et al.*²⁹ ovat valmistaneet käytännöllisen klassisen volframikompleksin katalysoimaan alkeeniä syklosaatiometateesia. Kuvan 10a katalyytti osoittautui aktiiviseksi lukuisissa alkeeniä syklosaatioreaktioissa. Useissa tapauksissa kompleksin

tuottamat sykliset alkeenet olivat enantiomeerisesti varsin puhtaita. Kompleksi aktivoitiin tetra-allyylilyijyllä. Syklisaatioreaktiot olivat suhteellisen nopeita (tyypillisesti 1h) ja saannot hyviä (n. 60–90 %). Tällaisen katalyytin käyttöä rajoittaa pääasiassa alkeenin emäksiset (Lewis) funktionaaliset ryhmät.

Gomez on tutkinut väitöskirjassaan¹¹ fenoksoligandien elektronisten ominaisuuksien vaikutusta klassisiin katalyytteihin alkeenien metateesireaktioissa. Hän syntetisoi kuvassa 10b esitettyjä volframikomplekseja ja tutki niiden toimivuutta asyklisten dieenien metateesissa (ADMET), syklopentadieenin ja norborneenin renkaanavaavassa polymeroinnissa sekä dietyylidiallyylimalonaatin renkaansulkevassa metateesissa.

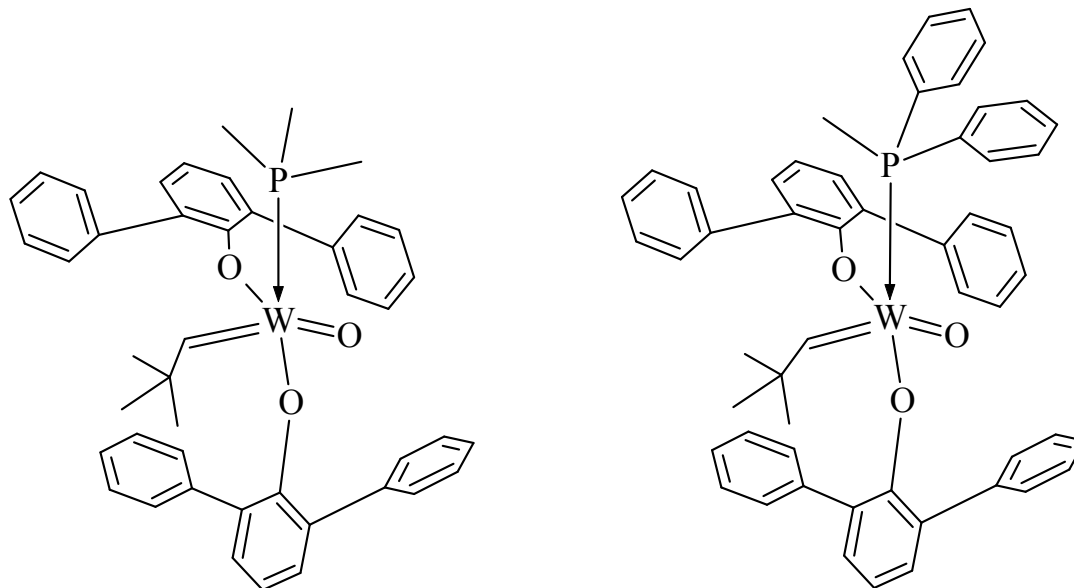


Kuva 10. (a) Nugent *et al.*²⁹ sekä (b) Gomezin¹¹ valmistamat volframikompleksit.

Kaikki kompleksit **18** – **22** ovat aktiivisia ADMET-polymeroinnissa sekä disyklopentadieenin ja norborneenin renkaanavaavassa polymeroinnissa, mutta kompleksit katalysoivat dietyylidiallyylimalonaatin renkaansulkevaa metateesia vain joissain määrin. Tutkimuksessaan Gomez huomasi fenolisten ligandien substituenttien muuntavan ligandien elektronisia ominaisuuksia siinä määrin, että ne aiheuttivat kvalitatiivisia eroja katalyyttien aktiivisuuteen sekä kemialliseen pysyvyyteen ja liukoisuuteen¹¹.

Edellä esiteltyjen klassisten katalyyttien lisäksi on valmistettu myös tarkasti määriteltyjä korkean hapetusasteen volframin oksokomplekseja alkeenien metateesiin (kuva 11). Nämä kompleksit reagoivat nopeasti 2,3-dikarbometoksinorbornadieenin kanssa muodostaen molekyylipainoiltaan monomeerin määrään suoraan verrannollista, matalan polydispersiteetin omaavaa polymeeria. Katalyytin määrän verrattuna noin 100-kertainen määrä monomeeria polymeroitui jopa 15 minuutissa. Katalyyttien korkea aktiivisuus johtuu luultavasti oksoryhmän pienestä koosta ja korkeasta

elektronegatiivisuudesta. Oletettavasti steerisistä syistä fosfiiniryhmän täytyy irrota kompleksista, jotta kompleksi pystyy reagoimaan alkeenin kanssa. Tästä syystä fosfiiniryhmän tulee olla labiili jolloin polymeroituminen tapahtuu riittävän nopeasti.²⁴



Kuva 11. 2,3-dikarbometoksinorbornadieenin polymeroinnissa käytetyt volframi oksoalkylideenikompleksit²⁴

4.4 Volframi(VI):n dioksofenoksokompleksien katalyyttiset sovellukset

Fenolien volframi(VI)dioksokomplekseja esiintyy kirjallisuudessa suhteellisen vähän verrattuna esimerkiksi vastaaviin molybdeenikomplekseihin. Tämä johtuu luultavimmin sopivien volframilähtöaineiden vähäisestä määrästä.³⁰ Pääasiallisesti fenolien volframi(VI)dioksokompleksit katalysoivat hapensiirto- sekä epoksointireaktioita.

4.4.1 Hapensiirtoreaktiot

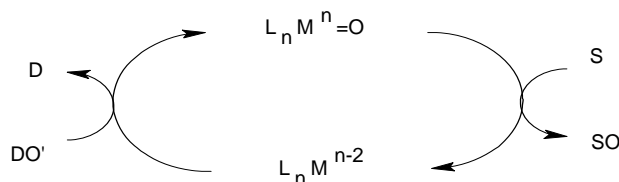
Oksoryhmän katalysoima hapensiirtoreaktio voi tapahtua kahdella yleisesti tunnetulla tavalla joko stoikiometrisesti oksoryhmän yksinkertaisella pelkistymisellä (kaavio 4a) tai oksoryhmän toimiessa välittäjänä happiatomin siirtymisessä (kaavio 4b).

Kaavio 4. Yksinkertaistetut hapensiirtoreaktioiden mekanismit.

(a)



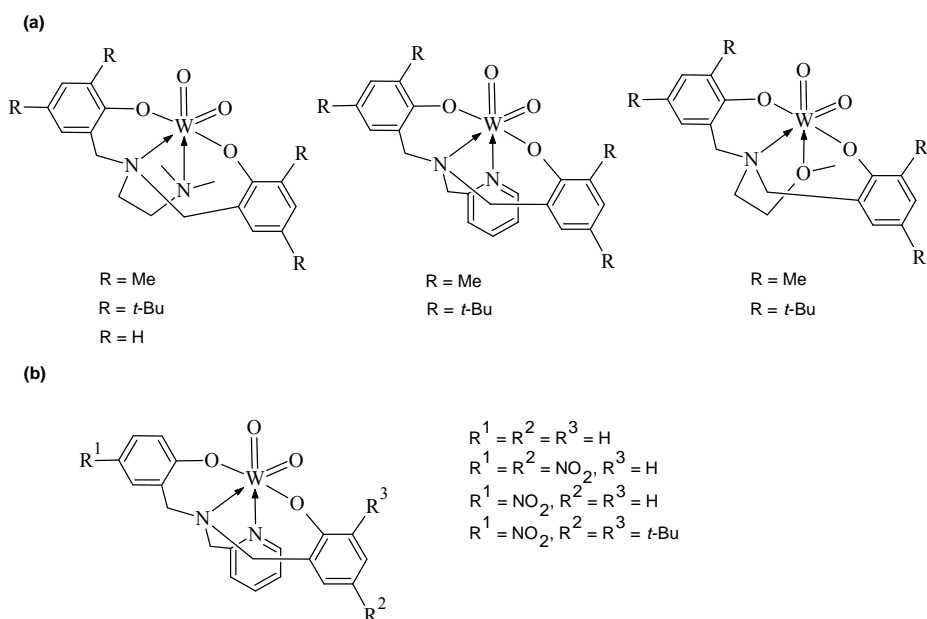
(b)



S = substraatti (hapen vastaanottaja)

D = donori (hapen luovuttaja)

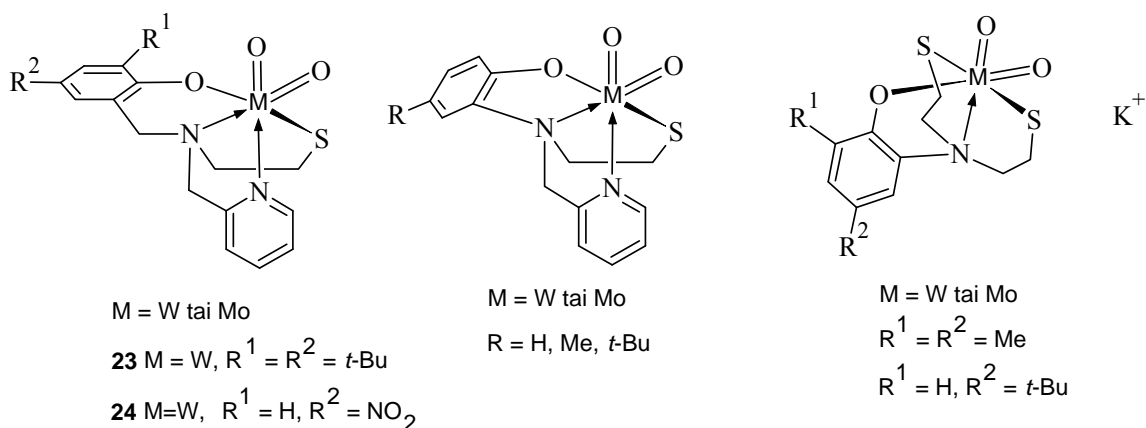
Eniten tutkittu hapensiirtoreaktio volframien fenolisilla dioksokomplekseilla on bentsoinin hapetus bentsiiliksi dimetyylisulfoksidin (DMSO) toimiessa happiatomien lähteenä. Lehtonen ja Sillanpää³¹ (kuva 12a) sekä Wong *et al.*³² (kuva 12b) ovat valmistaneet jokseenkin samanlaisia volframikomplekseja edellä mainitun reaktion katalyysiin. Mielenkiintoista näissä komplekseissa on aminotyypessä oleva ryhmä. Tyypeen liittyneen alkyyliketjun päässä on jokin koordinoitumaan kykenevä ryhmä, kuten toinen typpiatomi, pyridiini tai eetterihappi. Tämän ansioista yksi ligandi pystyy täyttämään volframien koordinaatiopiirin kokonaan ja volframi saa halutun kuusikoordinaation.

**Kuva 12.** (a) Lehtosen ja Sillanpään³¹ valmistamat kompleksit sekä (b) Wong *et al.*³² valmistamat kompleksit.

Kompleksit katalysoivat edellä mainittua hapensiirtoreaktioita kohtalaisen hyvin. Hapettuneiden tuotteiden saannot Lehtosen ja Sillanpään artikkelissa olivat 24 tunnin reaktion jälkeen 40 – 60 % kun taas Wong *et al.* pääsivät maksimissaan 24 % saantoon 96 tunnin reaktioajalla. Kompleksien samankaltaisuudesta johtuen erot saannoissa selittyvät luultavasti reaktiolämpötilalla, joka Lehtosen ja Sillanpään reaktioissa oli 120 °C ja Wong *et al.* reaktioissa vain 100 °C. Wong *et al.* raportoivat eräällä molybdeeni kompleksilla katalysoidun reaktion tuottaneen yli kolminkertaisen saannon vastaavaan volframikompleksiin verrattuna. He esittävät eron johtuvan molybdeenikompleksin pienemmästä pelkistymispotentiaalista sekä M=O sidoksen dissosiaatioenergiasta. Lehtonen ja Sillanpää eivät huomanneet eroa saannoissa vastaavilla molybdeeni komplekseilla. Tästä voitaisiin päätellä myös reaktiolämpötilan vaikuttavan katalyytin toimivuuteen, mahdollisesti jopa enemmän kuin aktiivisen kompleksin metallikeskuksen. Myöskään fenolisten ligandin erilaisilla alkyylisubstituenteilla ei huomattu olevan merkittävää vaikutusta³¹.

Myöhemmin Wong *et al.*³³ ovat julkaisseet komplekseja, joissa osa ligandien donoriatomeista oli rikkiatomeja. Rikkidonorit laskevat kompleksien pelkistymispotentiaalia, jolloin kompleksin katalyyttinen aktiivisuus kasvaa bentsoiinin hapetuksessa DMSO:n avulla.

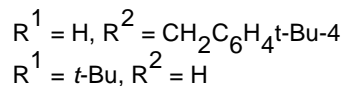
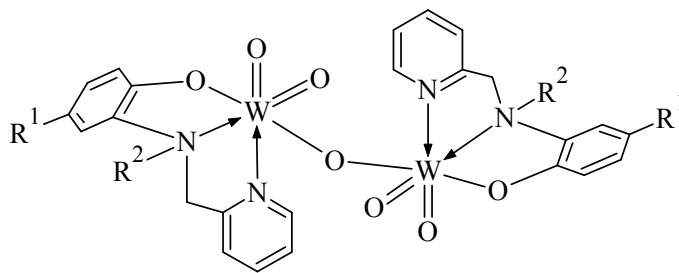
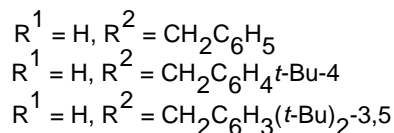
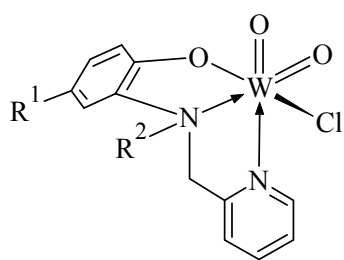
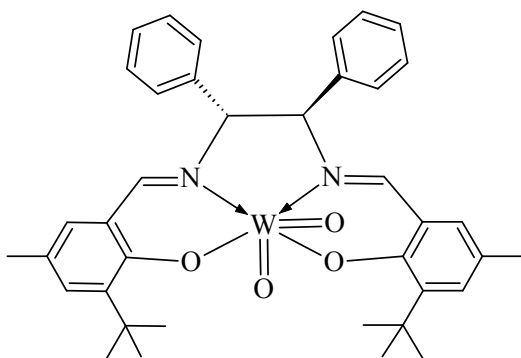
Wong *et al.*³⁴ ovat syntetisoineet myös muita asymmetrisiä volframi(VI) ja molybdeeni (VI) fenoksokomplekseja (kuva 13), jotka katalysoivat bentsoiinin hapetusreaktiota. Volframikompleksien kohdalla reaktioajat 100 °C:ssa olivat pitkiä (98 h) ja saannot suhteellisen huonoja (14 - 53 %). Näiden kompleksien kohdalla keskusmetallin vaikutus katalyyttiseen reaktioon oli todella selkeä. Molybdeeni tuotti yli 75 %:n saantoja neljä kertaa lyhyemmillä reaktioajoilla. Tässä tutkimuksessa mielenkiintoinen asia ligandien osalta oli kompleksien **23** ja **24** katalysoimien reaktioiden saannot. Kompleksi **23** tuotti bentsiiliä suhteellisen vaatimattomalla 19 %:n saannolla, kun taas kompleksin **24** tuottama saanto oli 53 %. Tästä voidaan päätellä fenolisilla substituentteilla (ja niiden elektronegatiivisuudella) olevan suhteellisen suuri merkitys tällaisissa katalyyteissa.



Kuva 13. Asymmetriset volframi(VI)- ja molybdeeni(VI)kompleksit.

4.4.2 Epoksointireaktiot

Epoksointireaktiota katalysoivia fenolien volframi(VI)dioksokomplekseja esiintyy kirjallisuudessa vähän. Wong *et al.*³⁵ sekä Wang *et al.*³⁶ ovat esitelleet muutamia fenolien volframi(VI)dioksokomplekseja, jotka katalysoivat epoksointireaktioita. Kompleksit on esitelty kuvassa 14. Wong *et al.* ovat tehneet komplekseja, jotka katalysoivat styreenin epoksointia 20 - 30 %:n saannoilla *tert*-butyylihydroperoksidin toimiessa hapettimena 60 °C:een lämpötilassa, kun reaktioaika oli 32 h. Wang *et al.* syntetisoima kiraalinen WO₂-salen-kompleksi katalysoi *cis*-1-propenyylifosforihapon asymmetristä epoksointia jopa 0 °C:ssa kvantitatiivisesti. Optiset isomeerit erotettiin α -fenylylietyyliamiinilla. Liuottimesta ja reaktiolämpötilasta riippuen (1*R*, 2*S*)-epoksidin enantiomeerinen ylimäärä vaihteli 45 ja 74 %:n välillä. Enantiomeerisesti puhtainta epoksidia saatiin 0 °C:een lämpötilassa. Hapettimena kaikissa reaktioissa käytettiin vetyperoksidia (H₂O₂).

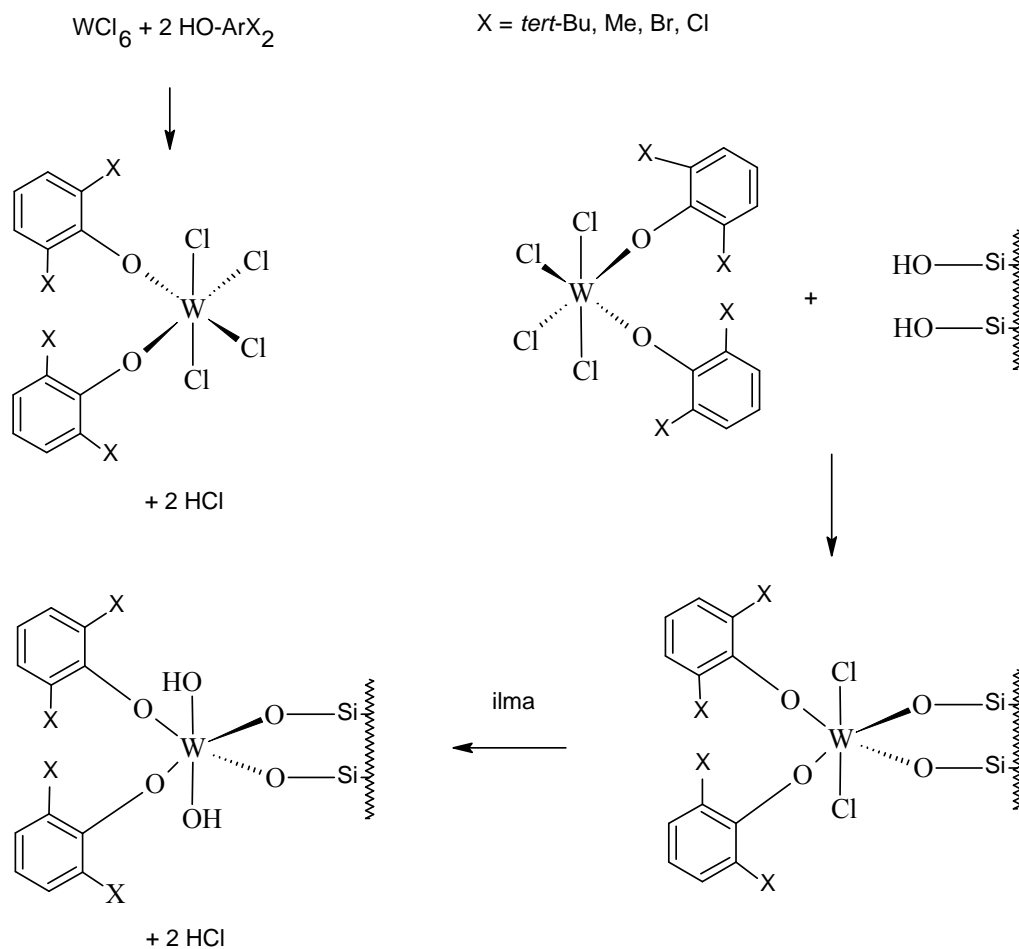
Wong *et al.*Wang *et al.*

Kuva 14. Wong *et al.*³⁴ sekä Wang *et al.*³⁶ syntetisoimat kompleksit.

4.5 Heterogeeninen katalyysi

Yksi tämän hetken katalyysitutkimuksen mielenkiintoisista alueista on metallikompleksien kiinnittäminen kiinteille pinnoille kuten zeoliitille, piipinnoille tai muille huokoisille materiaaleille. Nämä systeemit usein yhdistävät homogeenisen katalyysin edut tiettyjen heterogeenisen katalyysin tunnusomaisten piirteiden kanssa. Tällaisia piirteitä ovat muun muassa selektiivisyys tietyn muotoisille partikkeleille tai yhdisteille sekä katalyytin reaktioseoksesta erottamisen yksinkertaisuus.³⁷

Volframin fenoksokomplekseja ei ole juurikaan hyödynnetty heterogeenisessä katalyysissa. Verpoort *et al.*⁴ ovat valmistaneet fenoksokompleksien katalysoimia heterogeenisia systeemejä 2-penteenin metateesiin. He kiinnittivät klassisia volframin fenoksokomplekseja ($\text{W}(\text{O}-2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-X}_2)\text{Cl}_4$, $\text{X} = \text{tert-Bu, Me, Br}$ tai Cl) silika- ja silika-niobiumrakenteisiin. Kuvassa 15⁴ esitetään heterogeenisen volframidifenoksokatalyyttien valmistus.

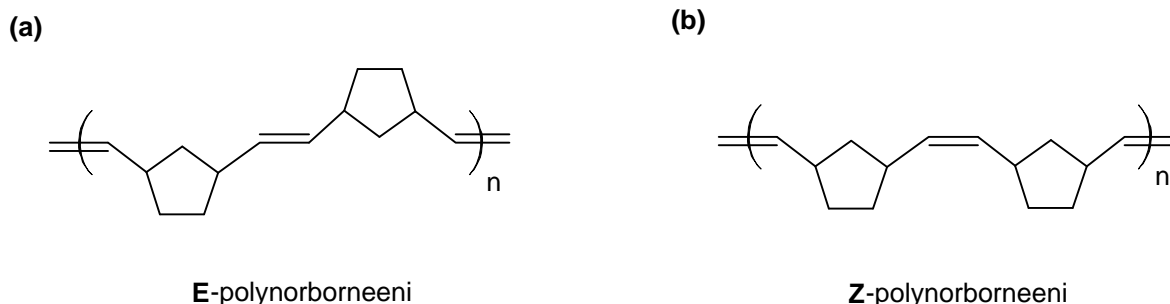


Kuva 15.⁴ Heterogeenisen volframi difenoksokatalyytin valmistus.

Nämä kompleksit olivat erittäin aktiivisia katalyytteja 2-penteenin metateesipolymeroinnissa, kun apukatalyyttinä (kompleksien aktivointiin) käytettiin isobutyylialumiinidikloridia. Perinteisemmät apukatalyytit kuten Et_2AlCl ja Et_3Al tuottivat vain vähäiset määrät polymeeria. Systemit olivat myös varsin kestäviä, sillä katalyyttistä aktiivisuutta havaittiin vielä lisättäessä uusi erä 2-penteenia. Katalyyttinen systeemi pystyttiin myös aktivoimaan uudelleen kun systeemi käsiteltiin isobutyylialumiinidikloridilla.⁴

Tällaisten systeemien etuna on suhteellisen helppo katalyytin erottaminen ja regenerointi. Edellä mainitut kompleksit olivat erittäin aktiivisia 2-penteenin metateesissa, mutta johtuen systeemissä olevista useista katalyyttisesti aktiivisista kohdista selektiivisyys oli huonompi verrattuna vastaaviin homogeenisiin katalyytteihin.³⁸

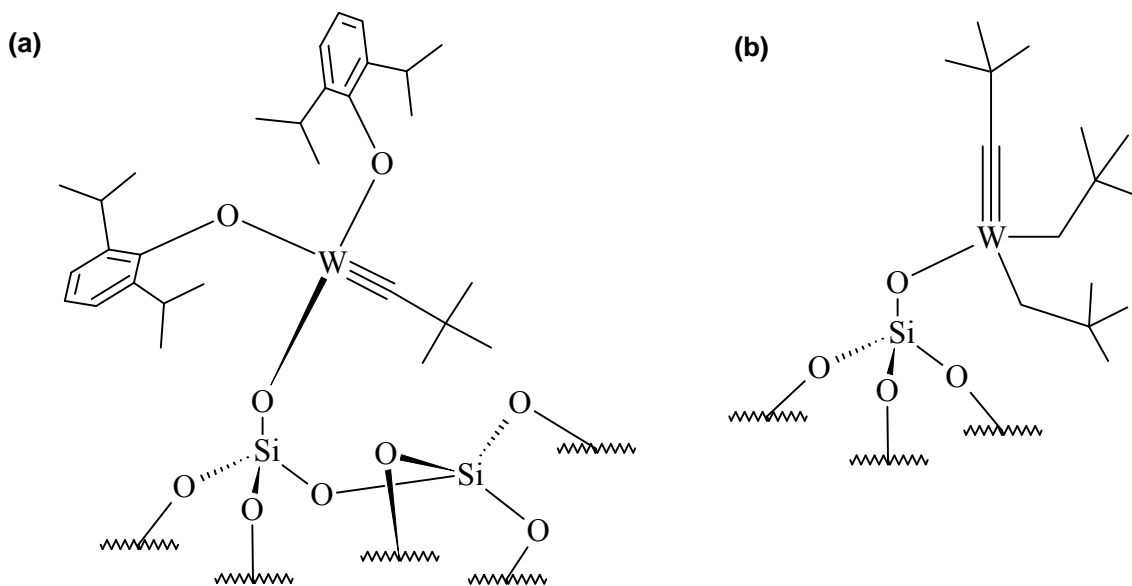
Myöhemmin Beerens *et al.* valmistivat vastaavasta $W(O-2,6-C_6H_3-Cl_2)Cl_4$ – kompleksista heterogeenisen katalyytin kiinnittäen kompleksin tetra-allyylisilaanista valmistettuun dendrimeerirakenteeseen. Tämä systeemi oli erittäin aktiivinen norborneenin renkaanavaavassa polymeroinnissa ja tuotti paljon *trans*-muotoa sisältävää polynorborneenia (E-konfiguraatio, kuva 16a). Tätä aiemmin julkaistut volframikatalyytit ovat tuottaneet pääasiallisesti *cis*-muotoa sisältävää polymeeria (Z-konfiguraatio, kuva 16b)).³⁸



Kuva 16. Polynorborneenin E/Z-konfiguraatit.

Merle *et al.*³⁹ ovat hiljattain julkaisseet alkyynien heterogeenista metateesia käsittelevän artikkelin. Artikkelissaan he kiinnittivät tarkasti määritellyn volframi difenoksokarbynyin kompleksin silikarakenteeseen (kuva 17a). Tämä katalyyttisesti aktiivinen heterogeeninen systeemi osoittautui erittäin pysyväksi 2-pentyynin metateesireaktion katalyysissa. Lisäksi volframin fenoksokomplekseilla on yleisesti alkyynien metateesireaktion kannalta kaksi tärkeää ominaisuutta. Fenoliset ligandit pystyvät estämään α -vedyn eliminaatiosta johtuvan katalyytin deaktivoitumisen sekä muuntamaan katalyytin steerisiä ja elektronisia ominaisuuksia sen toiminnan parantamiseksi.

Fenolisten ligandien ominaisuudet tulevat hyvin esille vertailtaessa kuvan 17 kohtien a ja b katalyyttisiä systeemejä. Kuvan 17b systeemi oli täysin inaktiivinen samoissa reaktio-olosuhteissa suoritettuna 2-pentyynin katalyysissa, vaikka reaktion käynnistymiseen liittyviä tuotteita olikin havaittavissa. Luultavasti kuvan 17b systeemin ligandit mahdollistavat neopentyylin α -vedyn vaeltamisen, jolloin muodostuu bis-karbeeni. Tällainen kompleksi on aktiivinen alkeenien metateesissa, mutta alkyynien metateesissa se johtaa katalyytin nopeaan deaktivoitumiseen.⁴⁰



Kuva 17. (a) Merle *et al.*³⁹ ja (b) Le Roux *et al.*⁴⁰ valmistamat heterogeeniset volframikatalyytit.

5 Volframin alkokso- ja fenoksokompleksit kromogeenisissä sovelluksissa

Kromogeeniset materiaalit ovat materiaaleja, jotka pystyvät muuttamaan ominaisuuksiaan ulkoisen ärsyksen vaikutuksesta. Tällaisia ärsyksiä voivat olla esimerkiksi säteily (valo) sekä lämpötilan- tai jännitteen muutos.

Volframioksidi (WO_3) on lupaava kromogeeninen materiaali, koska sen optiset ominaisuudet muuttuvat hapetusasteiden mukaan erittäin paljon. Puhdas volframioksidi on väriltään keltaista, kun taas osittain pelkistynyt muoto WO_{3-x} ($x \approx 0,1$) on tumman sinistä. Volframioksidin nopean elektrokromisen muutoksen mahdollistaa kiinteässä tilassa muodostuva kulumistaan yhteenliittyneiden oktaedrien verkosto. Tällöin rakenteeseen muodostuu kanavia, joita pitkin ioninvaihto tapahtuu varsin nopeasti.³

Volframioksidikalvoilla on useita mielenkiintoisia fysikaalisia ja kemiallisia sovelluksia, kuten fotokatalyyssi⁴¹, kaasusensarit⁴² ja paristot⁴³. Tällaisia nanorakenteisia volframioksidikalvoja käytetään jo tänä päivänä useissa erilaisissa sovelluksissa, kuten älyikkunoissa tai näytöissä, jotka pystyvät hyödyntämään volframioksidin elektrokromisia ominaisuuksia⁴⁴. Seuraavissa kappaleissa käsitellään tarkemmin volframioksidiohukalvojen elektrokromisia sekä fotokatalyyttisiä ominaisuuksia.

Näissä sovelluksissa on hyödynnetty (tai on mahdollista hyödyntää) volframin alkoksoja fenoksokomplekseja lähtöaineina ohutkalvojen valmistuksessa.

5.1 Elektrokromiset sovellukset

Elektrokromismi on ilmiö missä materiaalin optinen absorptio tai transmissio muuttuu materiaaliin kohdistetun jännitteen mukaan. Yleisin kaupallinen elektrokrominen materiaali on elektrokrominen lasi, jonka avulla voidaan parantaa rakennusten energiatehokkuutta. Tällaiset ikkunat kykenevät muun muassa muuttaman valon läpäisevyyttään, jolloin voidaan kontrolloida ikkunasta tulevan valon ja lämmön määrää.

Volframioksidin elektrokromismia voidaan kuvata yksinkertaisella reaktioyhtälöllä (1)



jossa $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{tai } \text{K}^+$. Ohutkalvona täydellisesti hapettunut volframioksidi on läpinäkyvää, mutta kun kalvoon johdetaan jännitettä (elektroneja) ja varausta tasapainottavia ioneja, voidaan palautuvasti muuttaa kalvon ominaisuuksia. Volframioksidin ollessa erittäin epäjärjestäytynyttä (amorfista) se absorboi säteilyä kun taas kiteinen materiaali (hyvin järjestäytynyttä) heijastaa infrapunasäteilyä.⁴⁵

Kemiallisesta näkökulmasta elektrokrominen volframioksidin värinmuutos on samanaikaista elektronien sekä ionien siirtymistä kiinteään materiaaliin. Tästä johtuen volframioksidin atomitason rakenteen ymmärtäminen on erittäin tärkeää, jotta voitaisiin täysin ymmärtää elektrokromisten ohutkalvojen toimintamekanismia sekä kineettisiä ominaisuuksia. Esimerkiksi amorfisen volframioksidiohutkalvon diffuusiokertoimen on huomattu olevan kertaluokkaa suurempi kuin kiteisen volframioksidiohutkalvon.⁴⁶ Amorfisella volframioksidiohutkalvolla on hyvät elektrokromiset ominaisuudet näkyvän valon alueella, joten amorfinen muoto on parempaa optisten laitteiden ja materiaalien valmistuksessa. Osittain kiteinen, useista erikokoisista kiteisistä partikkeleista muodostunut, ohutkalvo taas absorboi säteilyä pääasiassa lähi-infrapuna-aallonpituudella. Tällaisen materiaalin teolliset sovellukset ovat huomattavasti rajoitetumpia kuin amorfisen materiaalin, joten täysin amorfisen volframioksidiohutkalvon tuottaminen on tärkeää.⁴⁷

Volframioksidiohutkalvoja voidaan valmistaa useilla eri menetelmillä ja kalvojen ominaisuudet myös vaihtelevat valmistusmenetelmän mukaan. Menetelmiä ohutkalvojen valmistukseen ovat esimerkiksi haihdutus (evaporation), sputterointi (sputter deposition), elektrokemialliset sekä kemialliset menetelmät.

Haihdutus on käytännöllinen menetelmä volframioksidikalvojen valmistukseen. Tässä menetelmässä lähtöaine höyrystetään tyhjiössä virran tai elektronisäteen avulla. Vakuumissa hiukkaset kulkeutuvat kohdemateriaalin pinnalle ja tiivistyvät kiinteään muotoon.

Sputterointi on myös paljon käytetty menetelmä ja se sopii hyvin massatuotantoon ja isojen pintojen valmistukseen.⁴⁵ Tässä menetelmässä atomit erotetaan kiinteästä materiaalista pommittamalla materiaalia ioneilla, jonka jälkeen irronneet atomit kerrostuvat substraatin pinnalle. Pommitukseen käytetään yleensä korkeajännitekentässä jalokaasuioneja, kuten argonioneja. Elektrokemiallisessa ohutkalvojen valmistuksessa taas voidaan käyttää lähtöaineena esimerkiksi volframipulverin vesiliuosta. Tällainen menetelmä sopii esimerkiksi sekaoksidien valmistukseen.

Edellä mainituissa menetelmissä ei yleisesti hyödynnetä alkokso- tai fenoksokomplekseja⁴⁵. Käytettäessä lähtöaineina alkokso- ja fenoksokomplekseja, miedommissa olosuhteissa toimivat kemialliset menetelmät ovat parempi vaihtoehto ohutkalvojen valmistukseen.

Kemiallisia menetelmiä kuten kemiallista kaasufaasipinnoitusta (CVD, Chemical Vapor Deposition) sekä sooli-geeli-menetelmää on hyödynnetty volframioksidiohutkalvojen valmistuksessa volframin alkokso- ja fenoksokomplekseista. Nämä menetelmät soveltuvat edellä mainituista parhaiten volframialkoksolähtöaineille. CVD menetelmään on kehitetty avustavia menetelmiä pinnoituksen nopeuttamiseksi ja erilaisten lähtöaineiden toimivuuden parantamiseksi. Aerosoliavusteinen CVD (AACVD, Aerosol Assisted CVD) on menetelmä, jossa lähtöaineiden ei tarvitse kaasuuntua, joten se sopii hyvin huonosti haihtuville fenoksokomplekseille. Esimerkiksi Riaz⁴⁸ on onnistunut valmistamaan CVD-tekniikalla amorfista, tasaista volframioksidiohutkalvoa volframipenta- ja heksaetoksidiesta.

Myös Chisholm *et al.*⁴⁹ ovat osoittaneet volframialkoksolähtöaineiden sopivuuden CVD-tekniikalla valmistettaviin ohutkalvoihin. Heidän valmistamansa volframi(VI):n

okso-tetra-alkokso- sekä okso-trialkokso- β -diketonaattikompleksit $[\text{WO}(\text{OR})_4]$ ja $[\text{WO}(\text{OR})_3\text{L}]$ ($\text{R} = t\text{-Bu}, i\text{-Pr}, \text{L} = \text{acac}$) tarjoavat hyvän yksittäisen lähtöaineen sinisen (pelkistyneen) ja keltaisen volframioksidiohutkalvon valmistukseen alhaisen paineen CVD prosessilla. Tällaisessa CVD menetelmässä lähtöaineen on oltava haihtuva, koska kantaja-aineena ei käytetä mitään liuotinta. Tässä tapauksessa oletettavasti metallin epäsymmetrinen koordinaatioympäristö aiheuttaa heikot molekyylien väliset pakkautumisvuorovaikutukset, jolloin kompleksit ovat helpommin haihtuvia.²

Sooli-geeli-menetelmässä volframioksidiohutkalvo muodostuu metallialkoksidifaasista hydrolyysi- tai kondensaatioreaktiolla, esimerkiksi ilmankosteuden vaikutuksesta. Lämpöherkillä materiaaleilla ongelmaksi sooli-geeli-menetelmässä muodostuu polymerointiin sekä veden ja liuottimien poistamiseen vaadittava loppuvaiheen kuumennus.⁴⁶ Sooli-geeli-menetelmällä tuotettujen volframioksidiohutkalvojen laatu riippuu yleensä lähtöaineesta, jota pinnoituksessa käytetään. On myös huomattu, että usein tällä menetelmällä valmistetut kalvot ovat suhteellisen huokoisia ja sisältävät jonkin verran hiilijäämiä.⁵⁰

Bell *et al.*⁵⁰ ovat valmistaneet volframin alkoksokomplekseista sooli-geeli-menetelmällä ohutkalvoja, jotka omasivat erinomaiset optiset ja elektrokromiset ominaisuudet. Myös he huomasivat, että volframialkoksolähtöaineella (ja sen valmistusmenetelmällä) oli huomattava vaikutus valmistetun ohutkalvon ominaisuuksiin.

Alkoksokompleksien osittainen samankaltaisuus fenoksokompleksien kanssa herättää mielenkiinnon myös volframin fenoksokompleksien soveltuvuudesta elektrokromisten ohutkalvojen valmistukseen. Toistaiseksi näitä komplekseja on hyödynnetty ohutkalvojen valmistuksessa erittäin vähän. Elektrokromisiin sovelluksiin volframin fenoksokomplekseista valmistettuja ohutkalvoja ei ole sovellettu lainkaan, mutta fotokatalyyttisiin ohutkalvosovelluksiin liittyviä artikkeleita löytyy muutamia.

5.2 Fotokatalyyttiset sovellukset

Termiä fotokatalyyysi voidaan käyttää kuvaamaan valon aiheuttamaa orgaanisen materiaalin hajoamista esimerkiksi jonkin substraatin, kuten lasin pinnalla. Tämä prosessi ei kirjaimellisesti ole katalyyttinen reaktio, sillä valoa kuluu reaktion aikana. Toistaiseksi vain titaanioksidia (TiO_2) on hyödynnetty fotokatalyyttisissä käytännön sovelluksissa. Titaanioksidin muodot anataasi ja rutiili voivat katalysoida useiden eri

hiilivetyjen sekä bakteerien ja virusten fotokatalyyttista hajoamista. Fotokatalyyssi teollisuuden alana on kehittynyt siihen vaiheeseen, että useita erilaisia kaupallisia sovelluksia on ilmestynyt markkinoille. Tällaisia ovat esimerkiksi ilmaa raikastavat rakeet, pullojen pinnoitteet sekä Pilkington Glass -yhtiön lanseeraama itsestään puhdistuva lasi, Pilkington Activ -ikkunalasi.²

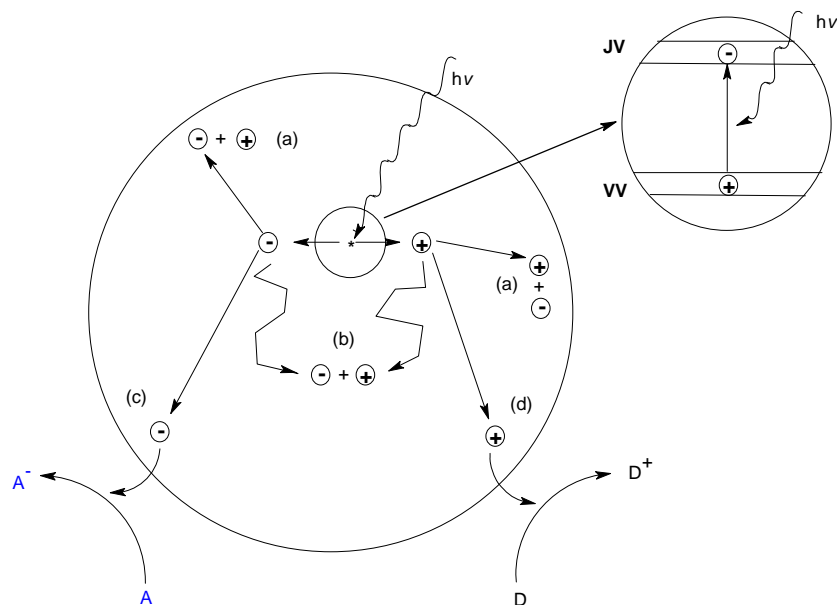
Puolijohdeiden (kuten TiO_2 ja WO_3) fotokatalyyssi voidaan yksinkertaistaa neljään eri vaiheeseen. Nämä vaiheet ovat valon absorptio, jota seuraa elektroni–aukko–parin erottuminen, reagenssien adsorptio, hapetus-pelkistysreaktio sekä tuotteiden desorptio. Yleisesti hyväksytyssä mekanismissa puolijohdekatalyyysissa (PK) tapahtuvat seuraavat reaktiot (2). Puolijohdekatalyyttiin kohdistuu säteily, jonka energia on suurempi tai yhtä suuri kuin vyöväli (engl. band gap, E_g), jolloin valenssivyölle (vv) muodostuu aukko (h^+) ja johtavuusvyölle (jv) siirtyy elektroni (e^-). Nämä voivat reagoida edelleen siten että valenssivyöllä muodostunut aukko hapettaa elektronidonorin ja johtavuusvyölle siirtynyt elektroni pelkistää elektroniakseptorin.⁵¹



Yleisesti puolijohdeiden koko fotokatalyyssi-reaktioita voidaan kuvata yksinkertaistetulla hapetus-pelkistys reaktiolla (3).



Tapahtumaa voidaan havainnollistaa kuvan 18 avulla. Puolijohdekatalyytti aktivoituu absorboidessaan yli vyövälin energialtaan olevan fotonin. Tämä aiheuttaa elektronin virittymisen valenssivyöltä johtavuusvyölle ja tämä puolestaan aiheuttaa (positiivisen) aukon muodostumisen valenssivyölle. Jotta puolijohde katalyytti olisi tehokas, tulee rajapinnassa elektronin ja aukon avulla tapahtuvien erilaisten elektronisten prosessien (kuvan reaktiot c ja d) kilpailla tehokkaasti deaktivoivien elektronia ja aukkoa yhdistävien prosessien (kuvan reaktiot a ja b) kanssa.



Kuva 18. Esimerkki pääasiallisista prosesseista, jotka tapahtuvat puolijohdteessa elektronisen virityksen seurauksena. Elektroni-aukko yhdistyminen voi tapahtua puolijohdteen pinnalla (reaktio a) tai sisäisesti (reaktio b). Partikkelin pinnalla elektronit voivat pelkistää elektroni akseptorin (A) (reaktio c) tai hapettaa elektroni donorin (D) (reaktio d). Reaktiot c ja d aiheuttavat puolijohdekatalyytin aktivoiman hapetus-pelkistys reaktion (tekstissä reaktio 3).

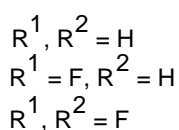
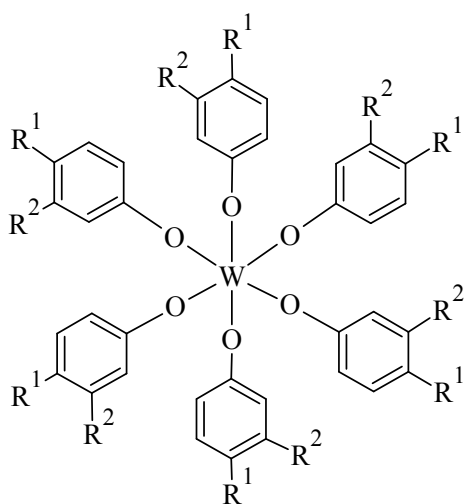
Titaanioksidipinnoite lasin pinnalla toimii kahdella tavalla. Pinnoite hajottaa likaa sekä tahroja fotokatalyyttisesti ja absorboituva valo aiheuttaa veden ja lasin välisen kontaktikulman alentumisen (fotoindusoitu superhydrofiilinen efekti), jolloin sadepisarat leviävät lasin pinnalle tasaisesti ja lasi puhdistuu sateen avulla. Puolijohdava titaanioksidi toimii absorboimalla alle 320 nm:n aallonpituista valoa, joka aiheuttaa elektronin ja positiivisen aukon muodostumisen. Ongelmaksi titaanioksidipinnoitteissa muodostuu sen kyky absorboida ainoastaan pieni osa siihen osuvasta auringonvalosta. Volframioksidin etuna titaanioksidiin verrattuna on sen pienempi vyöväli, noin 400 nm, joka on huomattava parannus titaanioksidin vastaavaan (320 nm).² Tämän vuoksi volframioksidikalvot pystyvät teoriassa hyödyntämään suuremman osan auringonvalosta ja siten toimimaan tehokkaampana fotokatalyyttinä.

Fotokatalyyttinen aktiivisuus ja fotoindusoitu superhydrofiilisyys ovat itsepuhdistuvan lasin tärkeimpiä ominaisuuksia. Hydrofiilisyyttä voidaan arvioida veden kontaktikulmalla (nesteen ja ohutkalvon pinnan välinen kulma) tai sen muutoksella ohutkalvolla päällystetyn pinnan suhteen. O'Neill *et al.*⁵² ovat osoittaneet että vain täysin stoikiometrinen, keltainen WO_3 -kalvo omaa nämä edellä mainitut ominaisuudet. He valmistivat volframioksidiohutkalvoja normaalin ilmanpaineen CVD-tekniikalla

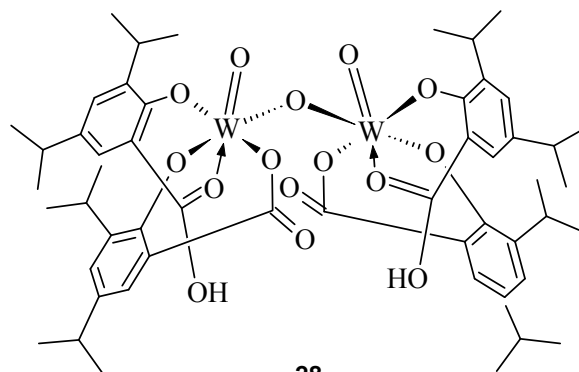
käyttäen volframiokсотetrakloridia (WOCl_4) ja etanolia tai etyyliasettaattia hapen lähteenä, kantoaineena reaktioissa toimi typpikaasu. Keltaisen ohutkalvon veden kontaktikulmat olivat noin 15° . Kalvot osoittivat myös fotoindusoitua superhydrofiilisyyttä. Kun kalvoa säteilytettiin tunnin ajan 254 tai 360 nm aallonpituusella valolla kontaktikulmat putosivat jopa $1-5^\circ$:een. Sinisillä (osittain pelkistynyt volframioksidi) ohutkalvoilla kontaktikulmat olivat tavallista lasia vastaavia ($60-70^\circ$).

O'Neill *et al.* valmistamat keltaiset volframioksidiohutkalvot hajottivat ohutta steariinihappokerrosta 254 ja 360 nm valon vaikutuksesta. Parhaimmat kalvot onnistuivat hajottamaan jopa 60 % steariinihaposta 90 minuutin aikana valotettaessa 254 nm aallonpituusella valolla. Myös 360 nm aallonpituudella 50 % steariinihaposta hajosi 24 tunnin valotuksen aikana. Siniset volframioksidikalvot eivät pystyneet hajottamaan steariinihappoa edes valotettaessa 254 nm aallonpituudella. Tämä johtuu luultavasti pelkistyneestä, viidenarvoisesta volframista (W^V), joka toimii elektroni-aukko-parin yhdistymispaikkana. Keltaisten volframioksidiohutkalvojen fotoaktiivisuus vastaa titaanioksidikalvoja, josta voidaan päätellä volframioksidilla olevan potentiaalia myös fotokatalyyttisissä sovelluksissa.⁵²

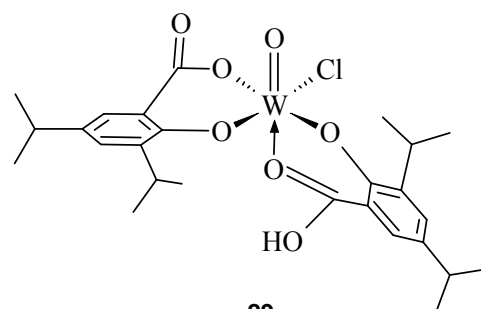
Kuten aiemmin todettiin, volframin fenoksokomplekseja ei juuri ole hyödynnetty lähtöaineina kromogeenisten materiaalien valmistuksessa. Cross *et al.*^{2,3} ovat kuitenkin syntetisoineet ja karakterisoineet muutamia mielenkiintoisia komplekseja (kuva 19), joita hyödyntäen he ovat valmistaneet fotokatalyyttisesti aktiivisia volframioksidi ohutkalvoja.



25 - 27



28



29

Kuva 19. Cross *et al.*^{2,3} syntetisoimat kompleksit.

Cross *et al.*² AACVD-menetelmällä valmistamat volframioksidikalvot komplekseista **25–27** toluenissa ja alle 400 °C:ssa, olivat tumman sinisiä, amorfisia eivätkä täysin stoikiometrisiä (WO_{3-x}). Tumman sininen väri on erittäin ominaista hapetusasteella viisi olevalla volframille. Kun lämpötila valmistuksen aikana nostettiin 450 °C:een tai yli, muodostui osittain kiteistä, mutta edelleen tumman sinistä volframioksidiohutkalvoa. Kun liuottimena käytettiin asetonia, kompleksi **25** muodosti 300 °C:ssa vielä amorfista, mutta 400 ja 500 °C:ssa kiteistä γ - WO_3 :ia. Kahden tunnin lämpökäsittely 500 °C:ssa tuotti keltaista monokliinistä γ - WO_3 :ia. Kontaktikulmat ennen lämpökäsittelyä olivat 48 – 60°, mutta lämpökäsittelyn jälkeen kulmat putosivat huomattavasti 5 – 21°:een.

Amorfisten, tumman sinisten ohutkalvojen fotokatalyyttiset ominaisuudet olivat varsin heikkoja, kun taas lämpökäsittelyt keltaiset volframioksidikalvot omasivat parhaimmillaan 254 nm:n aallonpituudella lähes vastaavat ominaisuudet kuin titaanioksidikalvot. Kompleksista **25** asetonissa valmistettu kalvo hajotti malliaineena käytettyä steariinihappoa jopa 60 %:sti kahden tunnin aikana. Kun aallonpituus nostettiin 365 nm:iin, tapahtui hajoamista 47 %:sti 24 tunnin aikana. Vaikka fotokatalyyttinen aktiivisuus on tällä aallonpituudella huomattavasti alhaisempi,

osoittautuu keltainen volframioksidikalvo toimivaksi fotokatalyytiksi myös pidemmällä aallonpituuksilla.

Näiden edellä mainittujen volframin fenoksokomplekseista valmistettujen ohutkalvojen ominaisuudet vastaavat lähes täysin O'Neill *et al.* WOCl₄:sta valmistamia kalvoja. Tämä osoittaa myös volframin fenoksokomplekseilla olevan potentiaalia ohutkalvojen valmistukseen.

Myöhemmin Cross *et al.*³ valmistivat AACVD-menetelmällä volframioksidiohutkalvoja komplekseista **28** ja **29**. 600 °C:ssa valmistetut kalvot olivat ruskeita, mikä johtuu hiilikontaminaatiosta (10 atomi-%) kalvossa. 30 minuutin sintraus 550 °C:ssa tuotti keltaista volframioksidiohutkalvoa. Ennen sintrausta, kalvojen diffraktiokuvioita hallitsi monokliininen Braggin heijastus (0 2 0), kun taas sintrauksen jälkeen huomattiin diffraktiokuviossa satunnaisesti järjestäytyneen γ -WO₃:n heijastuksia. Kontaktikulmat kalvoilla ennen sintrausta olivat 40 – 60 astetta, mutta sintrauksen jälkeen keltaisen kalvon kontaktikulmat putosivat noin 20 asteeseen. Auringonvalo tai valotus 365 nm:n aallonpituudella aiheutti kontaktikulmien laskun jopa 5 – 10 asteeseen. Tämä osoittaa että täysin hapettunut, keltainen volframioksidiohutkalvo omaa fotoindusoitua hydrofiilisyyttä, joka on yksi kaupallisissa sovelluksissa käytettyjen titaanioksidikalvojen tärkeimpiä ominaisuuksia.

Volframioksidikalvojen ominaisuuksia voidaan parantaa lisäämällä kalvoon tietty määrä (usein 5-20 paino-%) jotain toista metallia. Esimerkiksi lisäämällä magnesiumia volframioksidikalvoon pystytään siirtämään volframioksidin vyöväliä siten, että kalvosta tulee fotokatalyyttisesti aktiivinen veden hajoamisreaktiossa vety- ja happimolekyyleiksi. Tällaisten kalvojen avulla pystytään tuottamaan vetyä ja happea vedestä auringonvalon avulla.⁵³ Vastaavat sovellukset voisivat olla mahdollisia myös tämän tutkielman kokeellisessa osuudessa valmistettujen ligandien avulla. Nämä ligandit voivat teoriassa kompleksoida kaksi eri metallia samaan yhdisteeseen. Tällöin kompleksit voisivat toimia yhden komponentin lähtöaineina vastaavanlaisiin muilla metalleilla paranneltujen volframioksidiohutkalvojen valmistuksessa.

Yleisesti fotokatalyyttisille kalvoille löytyy myös paljon muita sovelluksia. Tällaisia ovat muun muassa orgaanisten ilmansaasteiden poisto, bakteerien ja virusten tuhoaminen sekä fotoelektrokemialliset kennot.⁵⁴ Lisäksi näille kalvoille on myös useita

ympäristöön liittyviä sovelluksia, kuten veden puhdistus ja desinfiointi sekä vaarallisten jätteiden käsittely.⁵⁵

6 Yhteenveto

Korkean hapetusasteen volframin fenoksokompleksien kemia on kehittynyt viimeisten kolmen vuosikymmenen aikana suurin harppauksin. Varsinkin katalyyttien kehityksessä on tapahtunut paljon edistystä sekä mekanismien ymmärtämisen että katalyyttien toimivuuden alueilla. Uusia potentiaalisia sovelluksia volframin fenoksokomplekseille ovat muun muassa kromogeeniset sovellukset sekä heterogeeninen katalyyysi.

Korkean hapetusasteen volframin fenoksokompleksien homogeenisesti katalysoimat reaktiot jakautuvat suhteellisen selkeästi kahteen päätyyppiin sen mukaan kuinka monta oksoligandia kompleksi sisältää. Kompleksit jotka sisältävät korkeintaan yhden oksoligandin katalysoivat pääasiassa alkeiden metateesireaktioita. Kun kompleksi sisältää kaksi oksoligandia, se katalysoi pääasiallisesti hapetusreaktioita, kuten hapensiirto- ja epoksointireaktioita, vaikkakin myös kahden oksoligandin kompleksit voivat olla aktiivisia metateesi katalyyseissa.

Volframi(VI):n fenoksokompleksien katalyyttinen aktiivisuus ja selektiivisyys sekä katalyytin pysyvyys riippuvat voimakkaasti fenolisten ryhmien lukumäärästä sekä niiden substituenteista. Myös ligandien metalli-ionille aiheuttamat steeriset ja elektroniset vuorovaikutukset ohjaavat katalyysejä.

Yksi mielenkiintoisimmista volframikompleksien katalyyseistä on heterogeeninen katalyyysi. Se tarjoaa uusia mahdollisuuksia ja potentiaalisia käytännön sovelluksia volframikomplekseille sekä niiden katalysoimille reaktioille. Kuten edellä osoitettiin, fenoliset ligandit voivat olla tärkeässä, jopa kriittisessä roolissa volframikompleksien heterogeenisessä katalyyseissä.

Nykypäivänä sekä klassiset että tarkasti määritellyt volframin fenoksokompleksit ovat katalyyttisesti erittäin aktiivisia monissa teollisesti ja synteettisesti tärkeissä reaktioissa. Suurimpina haasteina katalyyttien kehitykselle onkin katalyytin selektiivisyyden ja eliniän parantaminen sekä katalyyttien synteettien yksinkertaistaminen ja nopeuttaminen. Katalyyttien selektiivisyyttä sekä elinikää voidaan parantaa esimerkiksi huolellisella ligandiympäristön suunnittelulla sekä kiinnittämällä katalyytti johonkin

pintaan tai kantaja-aineeseen. Myös kompleksien tai kompleksoitumisen vaatimat inertit olosuhteet muodostuvat ongelmaksi varsinkin teollisissa sovelluksissa. Yksi potentiaalinen tutkimusalue onkin katalyyttien valmistusreaktioiden sekä polymerointireaktioiden mahdollistaminen ilman erityisolosuhteita. Näiden edellä mainittujen ominaisuuksien kehittäminen ja ongelmien ratkaiseminen tarjoaa vielä paljon mahdollisuuksia ja tutkittavaa volframin korkean hapetusasteen fenoksokompleksien katalyyssissa.

Volframin fenokso- ja alkoksokomplekseja lähtöaineina elektrokromisiin ja fotokatalyyttisiin sovelluksiin tarkoitettujen ohutkalvojen valmistukseen on tutkittu toistaiseksi suhteellisen vähän. Kolmanteen yleiseen kromogeeniseen sovellukseen, termokromiaan, volframia on käytetty lähinnä lisäaineena vanadiinioksidiohutkalvoissa.

Elektrokromisten ohutkalvojen lukuisat käytännön sovellukset ovat kasvattaneet suuren mielenkiinnon tällaisten kalvojen valmistukseen ja tutkimukseen. Koska sovelluksia on useita, tarvitaan myös useita erilaisia ja eri ominaisuuksia omaavia ohutkalvoja. Volframin fenoksokompleksit saattavat tarjota mahdollisuuden ominaisuuksiltaan uniikkien ohutkalvojen valmistukseen. Ohutkalvojen ominaisuuksien sekä valmistusmenetelmien kehittäminen on volframiyhdisteiden tutkimuksen tärkeimpiä ja aktiivisimpia tutkimussuuntia.

Elektrokromisia volframioksidin ohutkalvosovelluksia on paljon kuten myös fotokatalyyttisiä sovelluksia. Volframin fenoksokomplekseilla on osoitettu olevan potentiaalia sekä elektrokromisissa että fotokatalyyttisissä sovelluksissa, vaikka tutkimus näiden kompleksien osalta on vielä alkutekijöissään.

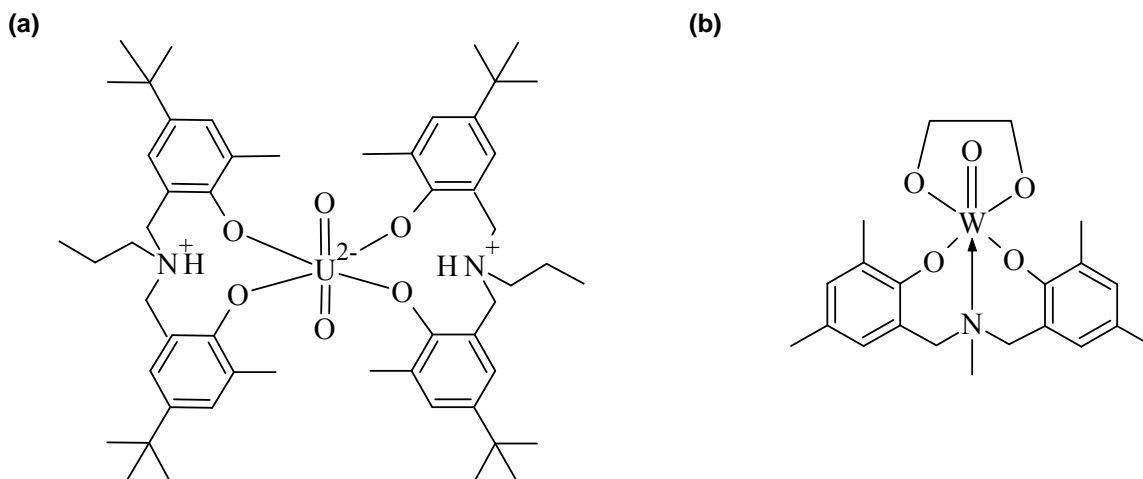
KOKEELLINEN OSA

**Eetterisiltaisten diaminotetrafenolien valmistaminen ja
käyttö metalli-ionien kompleksoinnissa**

7 Työn tarkoitus

Tarkoituksena oli valmistaa uusia diaminotetrafenolisia ligandeja, joissa amiini on eetterisiltainen 2,2'-etyleenidioksibis(etyyliamiini) (kaavio 5, s. 45). Amiinin happiatomit typpien välissä olevassa hiiliketjussa vaikuttavat ligandien konformaatioihin, elektronisiin ominaisuuksiin sekä kiteytymiseen, joten ligandeilla voidaan olettaa olevan erilaisia ominaisuuksia verrattaessa esimerkiksi vastaaviin alkyyliketjuisista amiineista valmistettuihin ligandeihin. Ligandeja valmistettiin samasta amiinista neljällä eritavoin substituoidulla fenolilla. Vastaavanlaiset bisfenoliset ligandit toimivat hyvin mm. korkean hapetusasteen volframi(VI)- ja molybdeeni(VI)-ionien kompleksoinnissa,^{20,25,31} joten metalli-ioniksi kompleksointiin valittiin volframi(VI)ioni. Lähtöaineeksi volframikomplekseihin valittiin volframi(VI):n etyleeniglykolaatti, joka on suhteellisen helppo valmistaa, kohtalaisen pysyvä normaaleissa olosuhteissa ja muodostaa samankaltaisten ligandien kanssa volframi(VI)komplekseja.²⁰

Fenolisista ligandeja käsitellään yleisesti tämän tutkielman kirjallisessa osuudessa (kappale 3). Tässä yhteydessä käsitellään hieman aminofenolien ja niiden tyypiatomien koordinoitumista. Kompleksoidessaan metalli-ioneja aminobisfenolien tyypiatomi pystyy joko koordinoitumaan (usein heikosti) metalli-ioniin tai vastaanottamaan esimerkiksi fenolisista hydroksyyliyhdistä vapautuneen protonin. Vastaanottaessaan protonin tyyppi saa positiivisen varauksen, jolloin esimerkiksi aminobisfenolisen ligandin kokonaisvaraukseksi tulee -1 . Tällöin normaalisti kolmihampaisesta aminobisfenoli-ligandista tulee kaksihampainen, koska tyyppi on kvaternäärinen eikä pysty enää koordinoitumaan. Tällä tavoin voidaan säädellä aminofenolisten ligandien koordinoitumista eri metalli-ioneihin. Esimerkkejä eritavoin koordinoitumaan kykenevistä ligandeista esitellään kuvassa 20. Kuvassa 20a molempien ligandien tyypet ovat vastaanottaneet protonin⁵⁶ kun taas kuvassa 20b tyyppi on koordinoitunut volframi-ioniin²⁵, jolloin se ei kykene ottamaan protonia vastaan. Tyyppien erilainen koordinoitumistaipumus näissä ligandeissa riippuu metalli-ionista. Volframi(VI)oksokomplekseissa tyyppi on koordinoitunut metalli-ioniin, mutta esimerkiksi uraani(VI)diokso- eli uranyylioksokomplekseissa tyyppi on usein vastaanottanut vedyn ja on varauksellinen.



Kuva 20. Esimerkkejä aminobisfenolisen tyyppin erilaisesta käyttäytymisestä kompleksoinnissa.^{25, 56}

8 Käytetyt laitteet ja reagenssit

8.1 Laitteet

Bruker AVANCE DPX 250 FT NMR

Perkin Elmer Series 200 HPLC

- Phenomex 5 μ C18 -kolonni
- UV/VIS –detektori

Büchi Rotavapor R 200 -pyöröhaidutin

Mettler Toledo FP62 -sulamispistemittari

Vario El III -alkuaineanalyysointilaite

Lämpökaappi

Ligandien ja kompleksien rakenteet määritettiin Bruker Kappa APEX II – yksikidediffraktometrillä -100, -120 tai -150°C:ssa käyttäen Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å) säteilyä. Datankäsittely suoritettiin Denzo-SMN v0.97.638–ohjelmistolla⁵⁷ ja absorptiokorjaukset tehtiin SADABS–ohjelmalla.⁵⁸ Rakenneratkaisuihin käytettiin suoria menetelmiä (SIR92⁵⁹ sekä SHELXS-97⁶⁰) ja hienonnuksut suoritettiin täyden matriisin pienimmän neliösumman tekniikalla (SHELXL-97⁶⁰), käyttäen anisotrooppisia lämpötilatekijöitä kaikille muille paitsi vetyatomeille. Hydroksyyli- ja ammonium-vedyt paikannettiin elektronitiheyskartasta, muiden vetyjen paikat määritettiin laskennallisesti.

8.1.1 Korkean erotuskyvyn nestekromatografia

Korkean erotuskyvyn nestekromatografiaa (HPLC) käytettiin ligandien H_4L^1 ja H_4L^2 valmistusreaktioiden etenemisen seuraamiseen. Laitteessa käytettiin UV-detektoria. Mittauksissa pumpun virtausmääränä on käytetty 2 ml/min, paitsi puhtaiden fenolien tapauksessa (liitteet 1 ja 2, ylimmät kromatogrammit) pumpun virtausmääränä on ollut 1 ml/min. Ajoliuksena kaikissa ajoissa käytettiin liuotinseosta jossa oli 985 ml metanolia, 20 ml vettä sekä 5 g tris(hydroksimetyyli)-aminometaania.

8.1.2 1H NMR

Kaikki näytteet mitattiin deuteroidussa trikloorimetaanissa ($CDCl_3$), 30 °C:n lämpötilassa ja 250 MHz:n taajuudella toimivalla spektrometrillä.

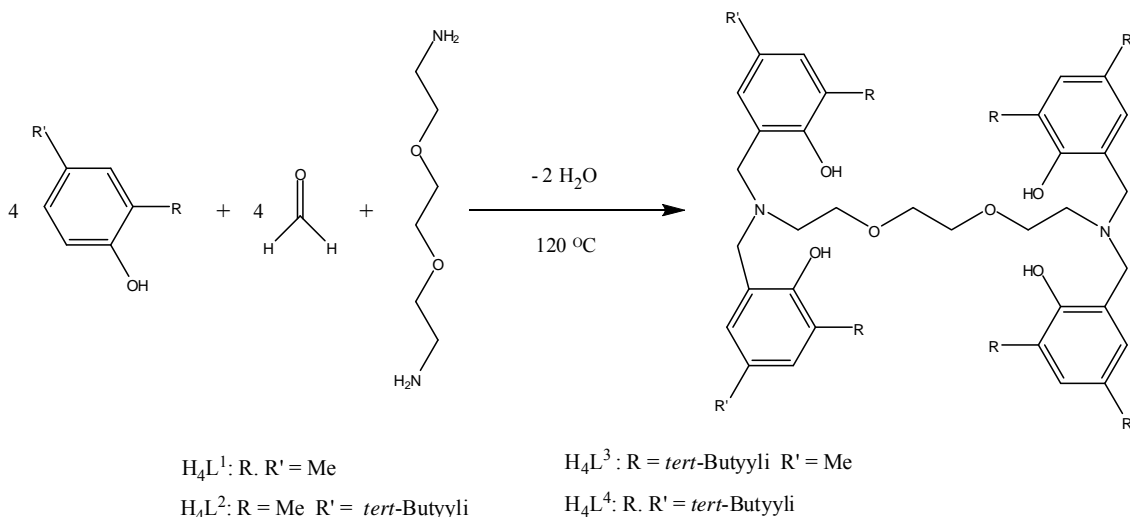
8.2 Reagenssit

2,4-dimetyylifenoli ($\geq 97\%$)	Fluka
4-tert-butyli-2-metyylifenoli ($>98\%$)	Fluka
2-tert-butyli-4-metyylifenoli ($>99\%$)	VWR
2,4-di-tert-butyylifenoli ($>98\%$)	Fluka
Paraformaldehydi	Riedel
2,2'-etyleenidioksibis(etyyliamiini) (98 %)	Sigma Aldrich
Natriumvetykarbonaatti ($>99,5\%$)	Riedel
Ammoniumvolframaatti ($>99\%$)	Fluka
Etyleeniglykoli ($>99\%$)	J.T. Baker
Kloorietanoli ($\geq 99\%$)	Fluka
Etyylijodidi (98 %)	Acros Organics
Kupari(II)bromidi ($>99\%$)	Riedel
Kupari(II)nitraatti ($>99,5\%$)	Merck
Kupari(II)asettaatti ($>99\%$)	Fluka
Kupari(II)kloridi (97 %)	Aldrich
Sinkkikloridi (98 %)	VWR
Trietyyliamiini ($>99\%$)	Riedel

9 Ligandien synteetit

Ligandien synteeseissä oletetaan tapahtuvan seuraava kokonaisreaktio (kaavio 5):

Kaavio 5. Ligandien synteeseissä tapahtuva kokonaisreaktio.



Kaikki synteetit suoritettiin punnitsemalla lähtöaineet 25 ml:n dekanterilasiin, joka asetettiin suurempaan 100 ml:n dekanterilasiin ja peitettiin kellolasilla. Reaktioastiaa lämmitettiin 5-6 h 120 °C:een lämpökaapissa, jonka jälkeen tuote eristettiin ja puhdistettiin alempana kuvatuilla tavoilla.

Ligandien H_4L^3 ja H_4L^4 synteisien seuraaminen HPLC:llä edellä mainituissa liuotinosuhteissa oli mahdotonta, koska tuote ei liuennut metanoliin. Jos tuotteen liuotti esimerkiksi tetrahydrofuraanin (THF) avulla metanoliin, ei varsinaista tuotepiikkiä ilmestynyt kromatogrammiin edes 20 minuutin ajossa, joten tuotteen voidaan olettaa jäävän kolonniin kiinni.

9.1 Ligandin H_4L^1 synteesi

22 mmol (2,69 g) 2,4-dimetyylifenolia, 22 mmol (0,66 g) paraformaldehydiä sekä 5,0 mmol (0,74 g) 2,2'-etyleenidioksibis(etyyliamiini):a punnittiin reaktioastiaan ja astiaa lämmitettiin 5 tuntia 120 °C:ssa. Tämän jälkeen oranssi, öljymäinen raakatuote liuotettiin 30 ml:aan asetonitriiliä (MeCN). Tuotteen puhdistamiseksi ligandista tehtiin hydrokloridi lisäämällä liuokseen 1,5 ml väkevää vetykloridia 10 ml:ssa asetonitriiliä. Hydrokloridin annettiin saostua huoneenlämmössä yön aikana, jonka jälkeen se

suodatettiin. Saatu sakka liuotettiin 10 ml:aan dikloorimetaania (CH_2Cl_2) johon lisättiin 3 ml:aa metanolia (MeOH) ja H_4L^1 neutraloitiin erotussuppilossa ylimäärällä natriumvetykarbonaattia (NaHCO_3), joka oli liuotettu 20 ml:aan vettä. Erotussuppiloon lisättiin vielä 10 ml:aa dikloorimetaania ja dikloorimetaanikerros erotettiin vesi-metanoli kerroksesta. Liuos (CH_2Cl_2) kuivattiin kalsiumkloridilla (CaCl_2) ja haihdutettiin kuiviin. Syntynyt sakka liuotettiin 20 ml:aan asetonitriiliä, josta tuote kiteytyi suhteellisen nopeasti.

H_4L^1 :n saanto jäi suhteellisen pieneksi, johtuen luultavasti hydrokloridimuodossa olevan ligandin liukoisuudesta veteen. Jollei neutraloituminen ole ollut täydellistä, hydrokloridimuodossa oleva ligandi liukenee hieman vesi-metanoli-seokseen, muttei juurikaan uuttoliuottimeen (CH_2Cl_2). Tällöin osa tuotteesta saattaa jäädä vesifaasiin, eikä sitä saada erotettua. Saannon parantamiseksi uutto pitäisi suorittaa useita kertoja kunnes liuos on varmasti neutraali. Myös kalsiumkloridin sekaan astian pohjalle jäi suurehko määrä kirkasta, öljymäistä tuotetta, jonka liuottaminen dikloorimetaaniin ei yrityksistä huolimatta onnistunut.

Ligandin synteesiä seurattiin korkean erotuskyvyn nestekromatografian (HPLC) avulla. Kromatogrammeista (liite 1) nähdään tuotepiikki noin 3,9 minuutin kohdalla. Lähtöainepiikki (2,4-dimetyylifenoli, 2 ml/min virtausmäärällä 1,65 min) on jo kolmen tunnin reaktioajan jälkeen erittäin pieni verrattuna tuote/sivutuote piikkeihin. Reaktio ei juuri etene viimeisen kahden tunnin aikana, kuten viimeisestä viiden tunnin kromatogrammista voidaan päätellä (tuotepiikki suhteessa lähtöainepiikkiin ei juuri kasva verrattuna kolmen tunnin kromatogrammiin).

Saanto: 26 % (0,89 g),

Ligandin ^1H NMR spektri on esitetty liitteessä 2.

^1H NMR (CDCl_3 , 250 MHz, 30 °C): δ 6.84 (4 H, d, $J = 2$ Hz, ArH), δ 6.64 (4 H, d, $J = 2$ Hz, ArH), δ 3.79 (4 H, s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 3.69 (12 H, m, $J = 5$ Hz, NCH_2Ar , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 2.69 (4 H, t, $J = 11$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 2.18 (24 H, d, $J = 5$ Hz, ArCH_3)

Alkuaineanalyysit: Laskettu yhdisteelle $\text{H}_4\text{L}^1 = \text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_6$ seuraavat: C, 73.65; H, 8.24; N, 4.09. Havaittu: C, 73.78; H, 8.17; N, 3.81.

9.2 Ligandin H₄L² synteesi

22 mmol (3,61 g) 4-tert-butyyl-2-metyylifenolia, 22 mmol (0.66 g) paraformaldehydia sekä 5,0 mmol (0,74 g) 2,2'-etyleenidioksibis(etyyliamiini):a punnittiin reaktioastiaan ja kuumennettiin 5 tuntia 120 °C:ssa. Tämän jälkeen tumman oranssi, (kuumana) öljymäinen raakatuote liuotettiin 40 ml:aan asetonitriiliä (MeCN) ja annettiin saostua huoneenlämmössä yön aikana, suodatettiin ja pestiin kylmällä metanolilla.

Myös tämän ligandin synteesiä seurattiin HPLC:llä (liite 3). Tuotepiikki esiintyy noin 8 minuutin ja lähtöainepiikki (4-tert-butyyl-2-metyylifenoli, 2 ml/min virtausmäärällä) 1,75 minuutin kohdalla. Tämäkään reaktio ei käytännössä etene enää kolmen tunnin reaktioajan jälkeen.

Saanto: 65 % (2,79 g)

Ligandin ¹H NMR spektri on esitetty liitteessä 4.

¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz, 30 °C): δ 7.04 (4 H, d, *J* = 2 Hz, Ar*H*), δ 6.85 (4 H, d, *J* = 2 Hz, Ar*H*), δ 3.80 (4 H, s, OCH₂CH₂O), δ 3.74 (12 H, m, *J* = 10 Hz, NCH₂Ar, OCH₂CH₂N), δ 2.73 (4 H, t, *J* = 14 Hz, OCH₂CH₂N), δ 2.20 (12 H, s, ArCH₃), δ 1.26 (36 H, s, C(CH₃)₃).

Alkuaineanalyysit: Laskettu yhdisteelle H₄L² = C₅₄H₈₀N₂O₆ seuraavat: C, 76.02; H, 9.45; N, 3.28. Havaittu: C, 76.36; H, 9.51; N, 3.24.

9.3 Ligandin H₄L³ synteesi

22 mmol (3,61 g) 4-tert-butyyl-2-metyylifenolia, 22 mmol (0.66 g) paraformaldehydia sekä 5,0 mmol (0,74 g) 2,2'-etyleenidioksibis(etyyliamiini):a punnittiin reaktioastiaan ja kuumennettiin 5,5 tuntia 120 °C:ssa. Tämän jälkeen lähes ruskea raakatuote liuotettiin 10 ml:aan dikloorimetaania ja 10 ml:aan asetonitriiliä. Seos siirrettiin isompaan dekantterilasiin ja annettiin suurimman osan dikloorimetaanista haihtua pois. Lisättiin 40 ml asetonitriiliä ja haihdutettiin liuosta hieman puhaltamalla siihen ilmaa. Luultavasti liian nopean haihtumisen vuoksi liuokseen alkoi muodostua öljyä, joka liuotettiin kuumentamalla. Tämän jälkeen liuoksen jäähtyessä alkoi saostuumaan valkoista sakkaa. Annettiin saostua yön yli, suodatettiin ja pestiin sakka kylmällä metanolilla.

Saanto: 39 % (1,67 g).

Ligandin ^1H NMR spektri on esitetty liitteessä 5.

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.31 (4 H, s, *OH*) δ 6.98 (4 H, d, $J = 2$ Hz, *ArH*), δ 6.66 (4 H, d, $J = 2$ Hz, *ArH*), δ 3.83 (4 H, s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 3.65 (12 H, m, $J = 11$ Hz, NCH_2Ar , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 2.70 (4 H, t, $J = 10$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 2.21 (12 H, s, ArCH_3), δ 1.37 (36 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Alkuaineanalyysit: Laskettu yhdisteelle $\text{H}_4\text{L}^3 = \text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_6$ seuraavat: C, 76.02; H, 9.45; N, 3.28. Havaittu: C, 76.20; H, 9.38; N, 2.91.

9.4 Ligandin H_4L^4 synteesi

22 mmol (4.54 g) 2,4-di-tert-butyylifenolia, 22 mmol (0.66 g) paraformaldehydia sekä 5 mmol (0,74 g) 2,2'-etyleenidioksibis(etyyliamiini):a punnittiin reaktioastiaan ja kuumennettiin 5,5 tuntia $120\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Tämän jälkeen lähes ruskea raakatuote liuotettiin 10 ml:aan dikloorimetaania ja 10 ml:aan asetonitriiliä. Seos siirrettiin isompaan dekanterilasiin ja annettiin suurimman osan dikloorimetaanista haihtua pois. Seokseen lisättiin 40 ml asetonitriiliä ja liuosta haihdutettiin puhaltamalla siihen ilmaa. Liuoksen hieman haihduttua alkoi saostua valkoista sakkaa. Annettiin saostua yön yli, suodatettiin ja pestiin sakka kylmällä metanolilla.

Saanto: 62 % (3,16 g),

Ligandin ^1H NMR spektri on esitetty liitteessä 6.

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.39 (4 H, s, *OH*) δ 7.20 (4 H, d, $J = 2$ Hz, *ArH*), δ 6.86 (4 H, d, $J = 2$ Hz, *ArH*), δ 3.85 (4 H, s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 3.69 (12 H, m, $J = 16$ Hz, NCH_2Ar , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 2.72 (4 H, t, $J = 10$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 1.38 (36 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), δ 1.26 (36 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Alkuaineanalyysit: Laskettu yhdisteelle $\text{H}_4\text{L}^4 = \text{C}_{66}\text{H}_{104}\text{N}_2\text{O}_6$ seuraavat: C, 77.60; H, 10.26; N, 2.74. Havaittu: C, 77.65; H, 10.24; N, 2.54.

10 Metallikompleksit

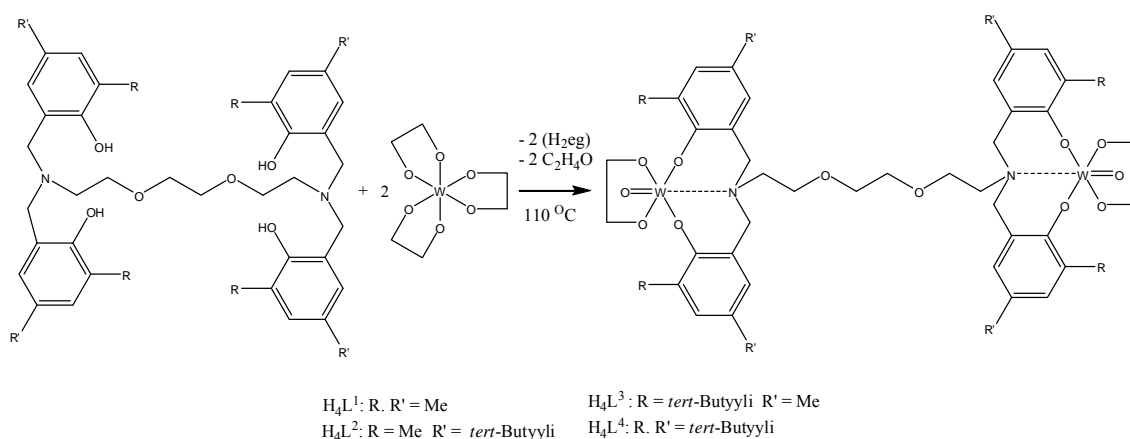
10.1 Volframi etyleeniglykolaatin [W(eg)₃] valmistaminen

Volframietyleeniglykolaattia valmistettiin kuumentamalla 5,0 g volframihappoa ja 50 ml:aa etyleeniglykolia avoimessa kolvissa 150 °C:ssa yhden tunnin ajan. Tämän jälkeen seos tislattiin kuiviin alipaineessa (etyleeniglykolin kiehumispiste n. 197 °C). Kolviin lisättiin tolueenia ja tolueenin sekä etyleeniglykolin atseotrooppia (kiehumispiste n. 111 °C) tislattiin pois kunnes etyleeniglykolia ei enää tislautunut. Tämä voidaan päätellä tisleen sameudesta. Jos tisle sisältää etyleeniglykolia on liuos samea, kun liuos on täysin kirkasta, voidaan tisleen olettaa olevan pelkkää tolueenia ja tislaus voidaan lopettaa. Valkoinen sakka suodatettiin, pestiin kylmällä tolueenilla ja kuivattiin eksikaattorissa. Tuote ei ole täysin puhdasta koska se hajoaa ilmassa muuttuen harmaaksi. Tämä johtuneet volframihapon epäpuhtaudesta tai liian lyhyestä reaktioajasta (1 h) ensimmäisessä vaiheessa.

10.2 Kompleksien [(WOeg)₂L^X] synteesit (X = 1 - 4)

Ligandien kompleksoinnissa volframi(VI)etyleeniglykolaatin kanssa oletetaan tapahtuvan seuraava kokonaisreaktio (kaavio 6).

Kaavio 6. Kompleksoinnissa tapahtuva kokonaisreaktio.



Yleisesti kompleksoinnit suoritettiin refluksimalla ligandin ja volframietyleeniglykolaatin seosta tolueenissa, jonka jälkeen tolueenin ja vapautuneen etyleeniglykolin atseotrooppia tislattiin reaktioseoksesta. Etyleeniglykolin loppuminen

voidaan huomata tisleen väristä kuten volframietyleeniglykolaatin valmistuksessa. Kompleksoinneissa refluksointia varten ei rakennettu erillistä laitteistoa, vaan refluksointi tapahtui tisluslaitteistossa. Refluksointi onnistui ilman liuoksen (ennenaikaista) tislautumista, kun öljyhauteen lämpötila oli sopiva (n 120 – 130 °C). Tislautuminen alkoi, kun tislusvälioson ympärille kiedottiin foliota ja öljyhauteen lämpötilaa nostettiin hieman.

10.2.1 Kompleksin [(WOeg)₂L¹] synteesi

0,50 mmol (0,34g) ligandia H₄L¹ sekä 1,0 mmol (0,36 g) volframi(VI)etyleeniglykolaattia punnittiin 100 ml:n isokaulaiseen kolviin. Kolviin lisättiin 60 ml toluenia ja kolvi asetettiin tisluslaitteistoon. Keltainen väri ilmestyi lähes välittömästi lämmityksen alettua ja väri muuttui oranssiksi reaktion edetessä. Reaktiota seurattiin ohutlevykromatografialla (TLC), jonka mukaan reaktioseos sisälsi päätuotetta (R_f ~ 0,7) ja vain hieman yhtä sivutuotetta (R_f ~0,4). Ajoliuoksena TLC:ssä käytettiin dikloorimetaani – metanoli seosta (95:5). Tunnin refluksoinnin jälkeen toluenin ja vapautuneen etyleeniglykolin atseotroopin tislus aloitettiin. Atseotrooppia tislattiin kunnes tisle oli täysin kirkasta (noin 40 ml). Tislauksen jälkeen liuoksesta suodatettiin reagoimaton aines pois ja liuos haihdutettiin kuiviin. Kuiviin haihdutetusta, hieman öljymäisestä sakasta mitatun ¹H NMR:n mukaan sakka sisälsi oikeaa kompleksia, mutta myös jonkin verran sivutuotteita. Uudelleenkiteytyskokeissa kompleksin huomattiin hajoavan tai polymerisoituvan kaikissa tutkituissa liuoksissa.

Kompleksin ¹H NMR spektri on esitetty liitteessä 7.

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.01(4 H, d, *J* = 4 Hz, Ar*H*), δ 6.71 (4 H, d, *J* = 2 Hz, Ar*H*), δ 5.18 (4 H, m, *J* = 36 Hz WOCH₂), δ 4.92 (4 H, m, *J* = 36 Hz WOCH₂), δ 3.88 (8 H, m, *J* = 25 Hz, NCH₂Ar) δ 3.70 (4 H, m, *J* = 10 Hz, OCH₂CH₂N), δ 3.61 (4 H, s, OCH₂CH₂O), δ 2.90 (4 H, t, *J* = 18 Hz, OCH₂CH₂N), δ 2.39 (12 H, s, ArCH₃), δ 2.72 (12 H, s, ArCH₃)

Muita tunnistettuja siirtymiä spektrissä:

- Tolueneeni, δ 7.25 (2 H, d, *J* = 5 Hz, Ar*H*), δ 7.17 (3 H, d, *J* = 8 Hz, Ar*H*), δ 2.36 (3 H, s, ArCH₃)

- Vapaa ligandi, δ 6.85 (1 H, s, ArH), δ 6.67 (~1 H, s, ArH), δ 2.18 (~6 H, s, ArCH₃)
- Etyleeniglykoli, δ 3.75 (4 H, s, HOCH₂CH₂OH)
- Vesi, δ 1.45 (~1 H, s, H₂O)

10.2.2 Kompleksin [(WOeg)₂L²] synteesi

0,50 mmol (0,427 g) ligandia H₄L² sekä 1,0 mmol (0,364 g) volframi(VI)etyleeniglykolaattia punnittiin 100 ml:n isokaulaiseen kolviin. Kolviin lisättiin 60 ml tolueenia ja kolvi asetettiin tisluslaitteistoon. Keltainen väri ilmestyi lähes välittömästi lämmityksen alettua ja väri muuttui oranssiksi reaktion edetessä. Reaktiota seurattiin ohutlevykromatografiolla, jonka mukaan reaktioseos sisälsi päätuotetta (R_f ~ 0,8) ja vain hieman yhtä sivutuotetta (R_f ~0,6). Ajoliuksena TLC:ssä käytettiin dikloorimetaani-metanoli seosta (20:1). Tunnin refluksionin jälkeen tolueenin ja vapautuneen etyleeniglykolin atseotroopin tislauksella aloitettiin. Atseotrooppia tislattiin kunnes tisle oli täysin kirkasta (noin 50 ml). Tislauksen aikana kolviin lisättiin tolueenia siten, että tislauksen lopussa liuoksen kokonaistilavuus oli noin 30 ml. Tislauksen jälkeen liuoksesta suodatettiin reagoimaton aines pois ja liuos haihdutettiin pyöröhaihduttimella kuiviin. ¹H NMR:n mukaan syntynyt öljymäinen sakka sisälsi oikeaa kompleksia, mutta myös jonkin verran sivutuotteita. Spektrissä integraalit eivät ole täysin oikeita suhteessa todelliseen protonien määrään, johtuen huonosta resoluutiosta sekä sivutuotteesta ja liuottimesta sakan seassa. Uudelleenkitetykskoikeissa kompleksin huomattiin hajoavan tai polymerisoituvan kaikissa liuoksissa.

Kompleksin ¹H NMR spektri on esitetty liitteessä 8.

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.22 (4 H, d, $J = 2$ Hz, ArH), δ 6.92 (4 H, d, $J = 2$ Hz, ArH), δ 5.18 (4 H, m, $J = 36$ Hz WOCH₂), δ 4.94 (4 H, m, $J = 36$ Hz WOCH₂), δ 3.91 (8 H, m, $J = 40$ Hz, NCH₂Ar) δ 3.75 (4 H, t, $J = 3$ Hz, OCH₂CH₂N), δ 3.56 (4 H, s, OCH₂CH₂O), δ 2.90 (4 H, t, $J = 18$ Hz, OCH₂CH₂N), δ 2.42 (12 H, s, ArCH₃), δ 1.26 (36 H, s, C(CH₃)₃)

Muita tunnistettuja siirtymiä spektrissä:

- Tolueeni, δ 7.25 (2 H, m, $J = 5$ Hz, ArH), δ 7.18 (3 H, m, $J = 12$ Hz, ArH), δ 2.36 (3 H, s, ArCH₃)

- Vesi, δ 1.53 (~20 H, s, H_2O)

10.2.3 Kompleksin $[(WOeg)_2L^3]$ synteesi

0,50 mmol (0,427 g) ligandia H_4L^3 sekä 1,0 mmol (0,364 g) volframi(VI)etyleeniglykolaattia punnittiin 100 ml:n isokaulaiseen kolviin. Kolviin lisättiin 60 ml tolueenia ja kolvi asetettiin tisluslaitteistoon. Keltainen väri ilmestyi lämmityksen alettua ja väri muuttui tumman oranssiksi reaktion edetessä. Reaktiota seurattiin ohutlevykromatografialla (TLC), jonka mukaan reaktioseos sisälsi päätuotetta ($R_f \sim 0,1$) ja kahta sivutuotetta ($R_f \sim 0,5$, toinen tuote pysyi paikallaan). Ajoliuoksena TLC:ssä käytettiin dikloorimetaania. Tunnin refluksionin jälkeen tolueenin ja vapautuneen etyleeniglykolin atseotrooppia alettiin tislata. Atseotrooppia tislattiin kunnes tisle oli täysin kirkasta (noin 50 ml). Tislauksen aikana kolviin lisättiin tolueenia siten, että tislauksen lopussa liuoksen kokonaistilavuus oli noin 30 ml. Tislauksen jälkeen liuksesta suodatettiin reagoimaton aines pois ja liuos haihdutettiin pyöröhaiduttimella kuiviin. Syntynyt öljyinen sakka liuotettiin 30 ml asetonitriiliä, viikon kuluttua liukseen lisättiin 10 ml metanolia mutta kompleksia ei saatu kiteytymään.

10.2.4 Kompleksin $[(WOeg)_2L^4]$ synteesi

1,0 mmol (1,021g) ligandia H_4L^4 sekä 2,0 mmol (0,728 g) volframi(VI)etyleeniglykolaattia punnittiin 100 ml:n isokaulaiseen kolviin. Kolviin lisättiin 60 ml tolueenia ja se asetettiin tisluslaitteistoon. Kolvin lämmitys aloitettiin öljyhauteella ja kompleksin $[(WOeg)_2L^4]$ muodostumisesta kertova keltainen väri ilmestyi liukseen lähes välittömästi. Tunnin refluksionin jälkeen liuoksen väri oli tumman oranssi, lähes ruskea. Tolueenin ja vapautuneen etyleeniglykolin atseotrooppia tislattiin n. 50 ml (tolueenia lisättiin tislauksen aikana siten, että reaktioseoksen kokonaistilavuus tislauksen lopussa oli noin 30 ml). Seos haihdutettiin kuiviin pyöröhaiduttimella ja syntynyt sakka liuotettiin 20 ml:aan MeCN + 10 ml:aan MeOH. Liuokseen jäi hieman liukenematon todella tummaa sakkaa, joka suodatettiin imulla pois. Sakka sisälsi luultavasti reagoimattomia lähtöaineita. Yön aikana liuksesta kiteytyi 310 mg oranssia kiteistä kompleksia ja hieman keltaista sakkaa, kiteet erotettiin sakasta. 25 mg kiteistä kompleksia liuotettiin 5 ml:aan MeCN josta kiteytyi lähes vuorokaudessa yksikidediffraktioon sopivia kiteitä. Alkuaineanalyysissä huomataan

typen kohdalla epätarkkuutta. Tämä johtuu kidehiuottimena olevasta asetonitriilistä, joka poistui osittain kuivattaessa kiteitä vakuumeihsikaattorissa.

Saanto: 20 % (0,31 g)

Alkuaineanalyysi: Laskettu yhdisteelle $[(\text{WOeg})_2\text{L}^4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} = \text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{W}_2$ seuraavat: C, 54.88; H, 7.10; N, 3,46. Havaittu: C, 54.91; H, 6.97; N, 2.91 .

Kompleksin ^1H NMR spektri on esitetty liitteessä 9.

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.37 (4 H, d, $J = 3$ Hz, ArH), δ 6.95 (4 H, d, $J = 3$ Hz, ArH), δ 5.18 (4 H, m, $J = 36$ Hz WOCH_2), δ 4.94 (4 H, m, $J = 36$ Hz WOCH_2), δ 3.95 (8 H, m, $J = 50$ Hz, NCH_2Ar) δ 3.78 (4 H, t, $J = 20$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 3.59 (4 H, s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 2.97 (4 H, t, $J = 25$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), δ 1.49 (36 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), δ 1.27 (36 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Muita tunnistettuja siirtymiä spektrissä:

- Asetonitriili, δ 2.00 (3 H, s, CH_3CN)
- Vesi, δ 1.54 (~5 H, s, H_2O)

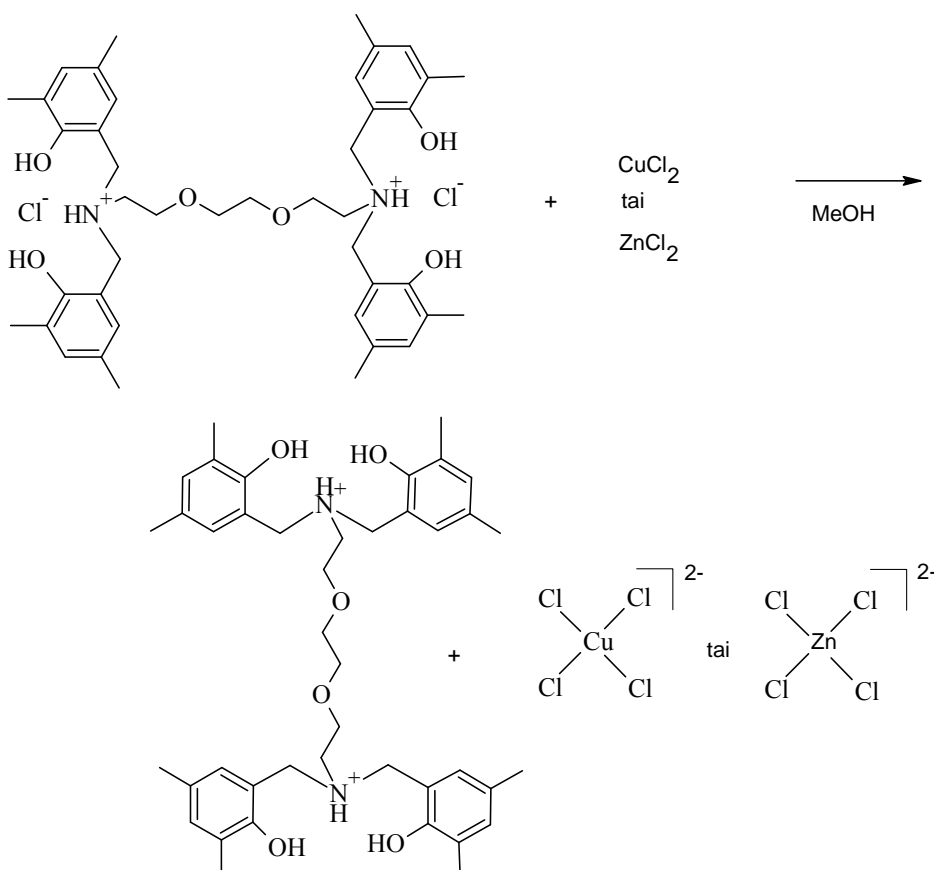
10.3 Anioniset tetrahalokompleksit

Ligandista H_4L^1 valmistetulla hydrokloridilla ($\text{H}_4\text{L}^1 \cdot 2 \text{HCl}$) valmistettiin myös kaksi anionista tetrahalokompleksia kupari- ja sinkkikloridien (CuCl_2 ja ZnCl_2) toimiessa anionien vastaanottajina. Yhdisteet valmistettiin liuottamalla $\text{H}_4\text{L}^1 \cdot 2 \text{HCl}$:a metanoliin ja lisäämällä metanoliliuoksessa olevaa metallisuolaa ligandi-metallisuola moolisuhteissa 1:1 tai 1:2 (kaavio 7). Molemmassa tapauksissa kiteytyi sama anioninen tetrahalokompleksi. Kupraatti(II)- ja sinkkaatti(II)anionit muodostuivat metallisuoloista saadessaan ylimääräiset kloridi-ionit ligandilta.

Taulukossa 1 on esitetty tetrahalokompleksien valmistuksessa käytetyt ainemäärät. 1:1 moolisuhteessa $[\text{H}_6\text{L}^1][\text{ZnCl}_4]$ -kompleksi kiteytyi huoneenlämmössä, 1:2 suhteessa sama $[\text{H}_6\text{L}^1][\text{ZnCl}_4]$ -kompleksi kiteytyi vasta jääkaapissa. $[\text{H}_6\text{L}^1][\text{CuCl}_4]$ -kompleksi kiteytyi molempien moolisuhteiden tapauksessa pakastimessa noin vuorokauden aikana.

Taulukko 1. Anionisten tetrahalokompleksien valmistuksessa käytetyt ainemäärät

Metallisuola	Suhde	V(liuotin)	n(MCl ₂)	m(MCl ₂)	n(H ₄ L ¹⁺ 2 HCl)	m(H ₄ L ¹⁺ 2 HCl)
ZnCl ₂	1:1	3 ml	0,2 mmol	0,027 g	0,2 mmol	0,15 g
ZnCl ₂	1:2	3 ml	0,4 mmol	0,054 g	0,2 mmol	0,15 g
CuCl ₂	1:1	6 ml	0,2 mmol	0,027 g	0,2 mmol	0,15 g
CuCl ₂	1:2	3 ml	0,4 mmol	0,054 g	0,2 mmol	0,15 g

Kaavio 7. Anionisten tetrahalokompleksien valmistus.

11 Tulosten tarkastelu

Tutkielman kokeellisen osuuden aikana on pystytty syntetisoimaan neljä uutta ligandia. Ligandien synteesit ovat yksinkertaisia, suhteellisen nopeita eivätkä vaadi mitään erikoisolosuhteita. Ligandien puhdistaminen uudelleenkiteytyksellä on suoraviivaista ja yksikidediffraktioon sopivia kiteitä saadaan kiteytettyä helposti. Valmistettuja ligandeja on käytetty onnistuneesti volframi(VI)ionin kompleksointiin sekä anionisten tetrahalometallaattien valmistukseen. Kaikkien ligandien voidaan osoittaa kompleksoivan volframi(VI):n oksoonia (¹H NMR sekä värireaktiot) ja yhdestä

kompleksista onnistuttiin myös kasvattamaan sopiva kide yksikidediffraktioon, joten kompleksin rakenne saatiin varmistettua. Seuraavissa kappaleissa tarkastellaan ligandien ja kompleksien synteesejä tarkemmin. Kappaleissa esitellään myös ligandien ja H_4L^4 – ligandin volframikompleksin sekä tetrahalometallaattien kiderakenteet.

Kaikkien mitattujen rakenteiden kidedatat ja hienonnusparametrit on esitetty liitteissä 10–16.

11.1 Ligandit

Kaikki kokeellisen osuuden ligandien synteetit on suoritettu samoilla menetelmillä ja ainemäärillä. Luultavimmin ligandien valmistusmenetelmä on jokseenkin skaalautuva eli ainemäärien kasvattaminen ei vaikuta reaktioaikoihin suuresti, mutta jonkinasteista reaktionopeuden hidastumista voi esiintyä. Koska synteetit ovat nopeita ja saannot suhteellisen hyviä, ei ainemäärien kasvattamisen vaikutuksiin synteeseissä paneuduttu tarkemmin. Myöskään reaktion välituotteiden selvittämiseen tai reaktioajan tarkkaan optimointiin ei keskitytty, koska jo alustavien tulosten valossa synteesi oli riittävän tehokas, jolloin hyöty edellä mainittuihin asioihin keskittymisestä olisi ollut suhteellisen pieni.

Eräs ongelma ligandien synteeseissä on reaktioastian valinta. Koska kyseessä on liuotinvapaa reaktio, reagoivien komponenttien väliset kontaktit reaktioseoksessa ovat äärimmäisen tärkeitä. Jos reaktioastiaksi valitaan liian suuri astia, suhteessa ainemääriin, on tuloksena luultavimmin reaktion hidastuminen. Näissä synteeseissä (amiinin ainemäärä 5 mmol) reaktioastiana käytettiin 25 ml:n dekantterilasiasia, joka sopii kyseisiin ainemääriin suhteellisen hyvin. Tällöin reaktioseosta on astiassa fenolista riippuen 1-4 cm:n syvyydeltä, joka riittää reaktion tapahtumiseen varsin riittävällä nopeudella ja saannolla. Ongelmaksi pienessä dekantterilasissa muodostuu tuotteet poistaminen reaktioastiasta. 25 ml:n tilavuus ei kaikkien ligandien tapauksessa riittänyt tuotteen liuottamiseksi uudelleenkiteytysliuottimeen, mutta tuotteen liuottaminen pienissä osissa ja lämmityksen avulla, ratkaisee ongelman.

Reaktiossa syntyvän veden poistaminen reaktioastiasta on myös tärkeää, koska veden on huomattu hidastavan reaktiota. Tästä syystä reaktiota ei tehdä täysin suljetussa astiassa. Reaktiota ei myöskään pidä suorittaa täysin avoimessa astiassa, koska tällöin

formaldehydiä pääsisi haihtumaan liian suurina määriä ja reaktionopeus sekä saanto luultavasti laskisivat.

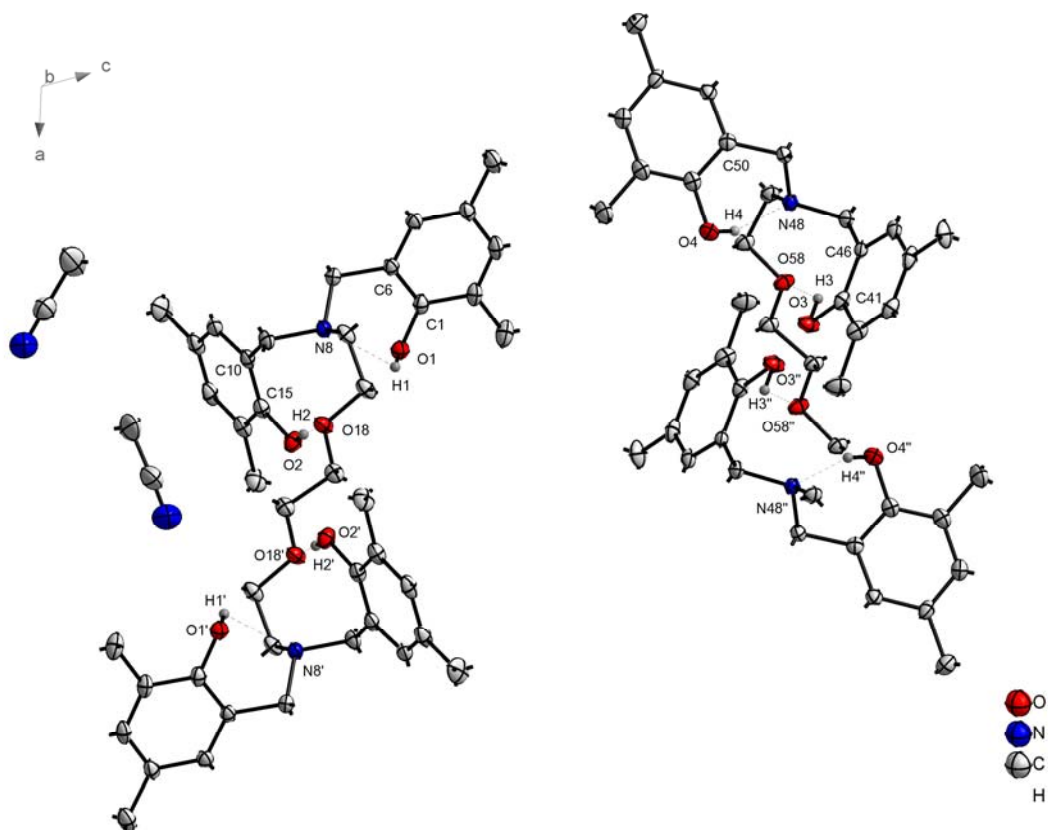
Kaikki ligandit ovat hyvin liukoisia kloorattuihin hiilivetyihin, THF:ään, etyyliasetaatettiin, asetoniin sekä eetteriin ja jokseenkin liukoisia (lämmittäen) asetonitriiliin ja tolueniin (suuremman molekyylipainon ligandit täysin liukoisia). Ligandit eivät juuri (H_4L^1 :tä lukuun ottamatta) liukene metanoliin tai etanoliin. Ligandin H_4L^1 saanto oli melko heikko, mikä johtunee puhdistusmenetelmän vajavuudesta.

11.1.2 Yleisesti ligandien kiderakenteista

Ligandien kiteytymistä ja kiderakennetta ohjaavat ligandien molekyylin sisäiset vetysidokset. Vetysidokset ovat kaikissa rakenteissa samantyyppiset. Kaksi fenolista hydroksyyliä on sitoutunut typeen ja kaksi eetterihapteen. Molekyylien välisiä (hydroksyyli) vetysidoksia rakenteissa ei ole juurikaan havaittavissa, mutta luonnollisesti lyhyen etäisyyden kontakteja vierekkäin pakkautuneisiin molekyyliin löytyy. Liuotinta on mukana H_4L^1 :n ja H_4L^4 :n kiderakenteissa, joista H_4L^4 :n tapauksessa liuottimen epäjärjestyksen ja huonon mittausdatan vuoksi on liuotin poistettu kuvasta.

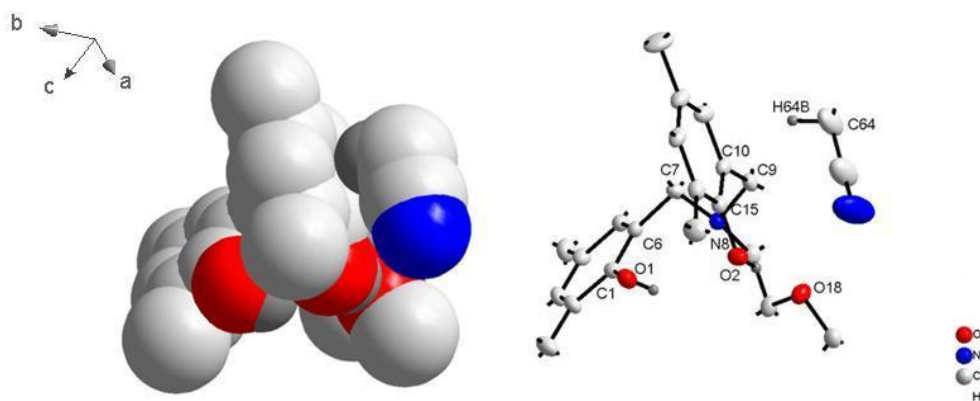
11.1.3 Ligandin H_4L^1 kiderakenne

Yksikidediffraktioon sopivat kiteet H_4L^1 – ligandista kasvatettiin asetonitriililiuoksesta, johon lisättiin 10 % dikloorimetaania. Sopiva suhde oli noin 200 mg ligandia ja 10 ml MeCN/CH₂Cl₂ – liuosta. Kiteessä asymmetrisen yksikön muodostavat kaksi puolikasta H_4L^1 –molekyyliä sekä kaksi asetonitriilimolekyyliä. Kuvassa 21 on esitetty kiteen asymmetrinen yksikkö ja sen symmetrian tuottamat osat.



Kuva 21. H_4L^1 -ligandin asetonitriliadduktin kiderakenne. Kuvasta on poistettu muut kuin hydroksyyliyhmiem vedyt kuvan selkeyttämiseksi. Termiset ellipsoidit on piirretty 30 %:n todennäköisyydellä. Symmetriaoperaatiot: ' = $(-x, -y, -z)$, '' = $(-x, 1-y, 1-z)$.

Ligandin kiderakenteeseen on kiteytynyt mukaan kaksi liuotinmolekyyliä, joista toinen muodostaa vetysidoksen läheisen fenolirenkaan π -pilven kanssa (kuva 22).

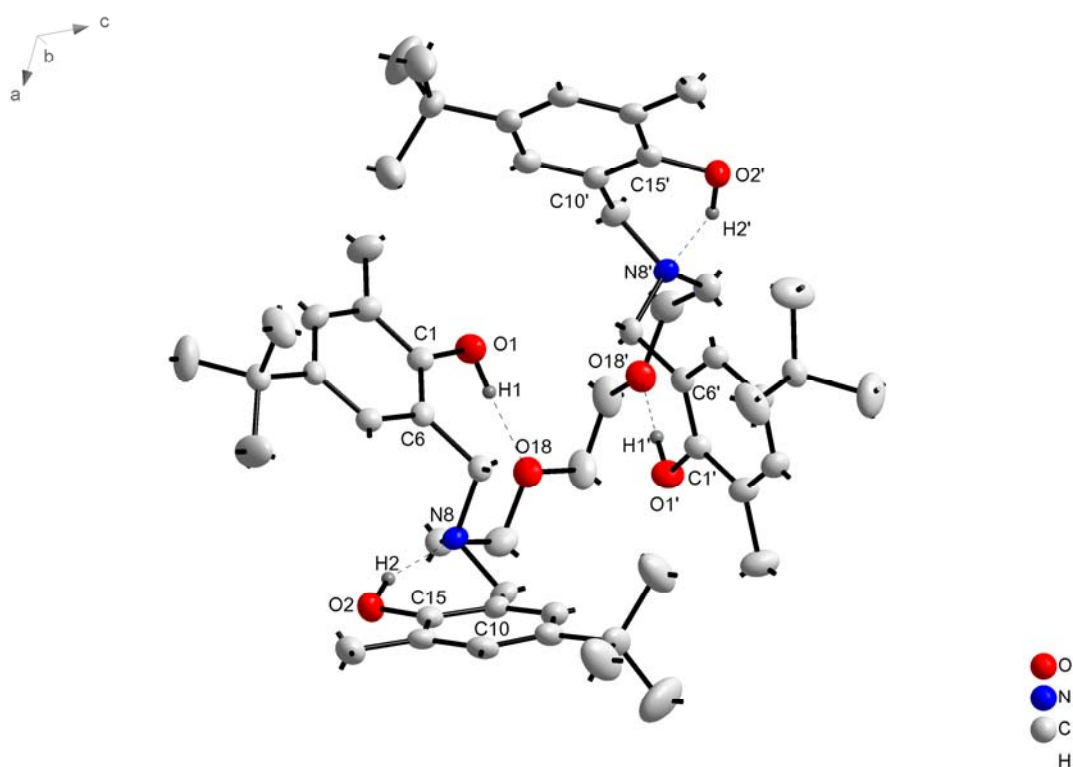


Kuva 22. Ligandin H_4L^1 ja kideluottimen (MeCN) vety- π vuorovaikutus. Vasemmalla on van der Waals säteiden summana piirretty kuva ja oikealla 30 %:n todennäköisyydellä piirretyt termiset ellipsoidit samassa asennossa. Kuvan selkeyttämiseksi kuvasta on jätetty pois osa vedyistä sekä puolet yksittäisestä molekyylistä

Nämä sidokset tukevat rakennetta ja luultavimmin mahdollistavat yhdisteen varsin helpon kiteytymisen. Toisella asetonitriilillä ei ole vetysidoksia eikä lyhyen etäisyyden vuorovaikutuksia viereisten atomien kanssa.

11.1.4 Ligandin H_4L^2 kiderakenne

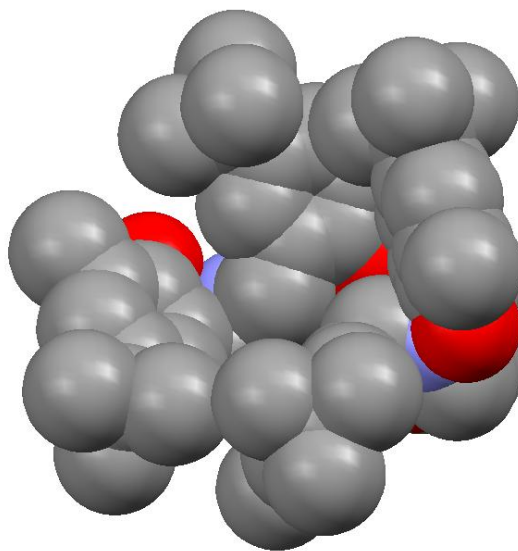
Yksikedediffraktioon sopivat kiteet H_4L^2 – ligandista kasvatettiin samoin kuin H_4L^1 – ligandista. Kiteen asymmetrisessä yksikössä on puolet yhdestä H_4L^2 –molekyylistä. Koko molekyylin rakenne on esitetty kuvassa 23.



Kuva 23. H_4L^2 -ligandin kiderakenne. Kuvasta on poistettu kaikki paitsi hydroksyyliyhdyntien vedyt kuvan selkeyttämiseksi. Termiset ellipsoidit on piirretty 30 %:n todennäköisyystasolla. Symmetriaoperaatio: $\bar{1} = (-x, y, -0.5-z)$

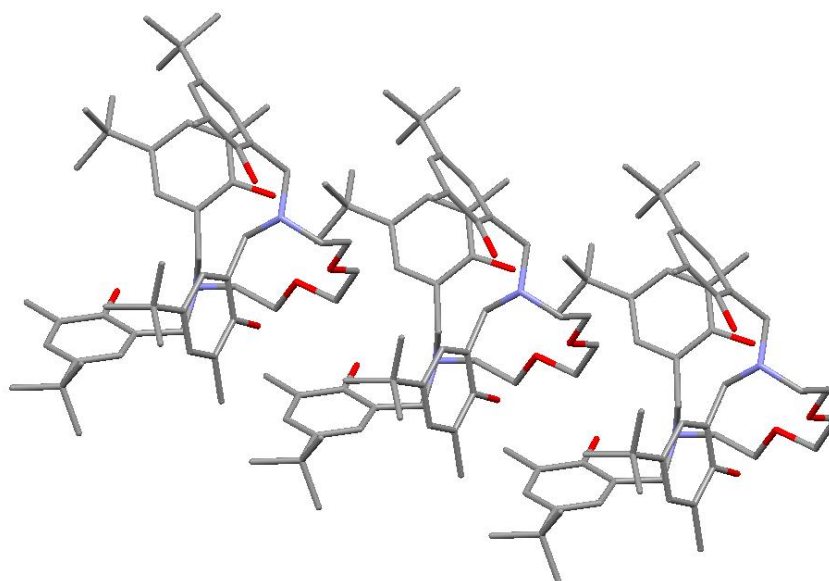
Mielenkiintoinen yksityiskohta ligandin H_4L^2 tapauksessa on fenolisten hydroksyyliyhdyntien konformaatio suhteessa tyypen ja kahden tyypin väliseen ketjuun. Kaikissa muissa rakenteissa fenolirenkaat ovat orientoituneet siten, että molemmat hydroksyyliyhdyntiet ”osoittavat” tyypin välistä ketjua kohti. H_4L^2 :n tapauksessa toinen hydroksyyliyhdyntie (ketjun molemmissa päissä) on suuntautunut ketjusta pois päin.

Vetysidokset ovat edelleen samat kuin muissa rakenteissa, mutta erilainen konformaatio aiheuttaa ligandille mielenkiintoisen ”kuppirakenteen” (kuva 24).



Kuva 24. van der Waals säteiden summana piirretty "space-fill" malli H₄L² kiderakenteesta. Kuvasta on poistettu vedyt kuvan selkeyttämiseksi.

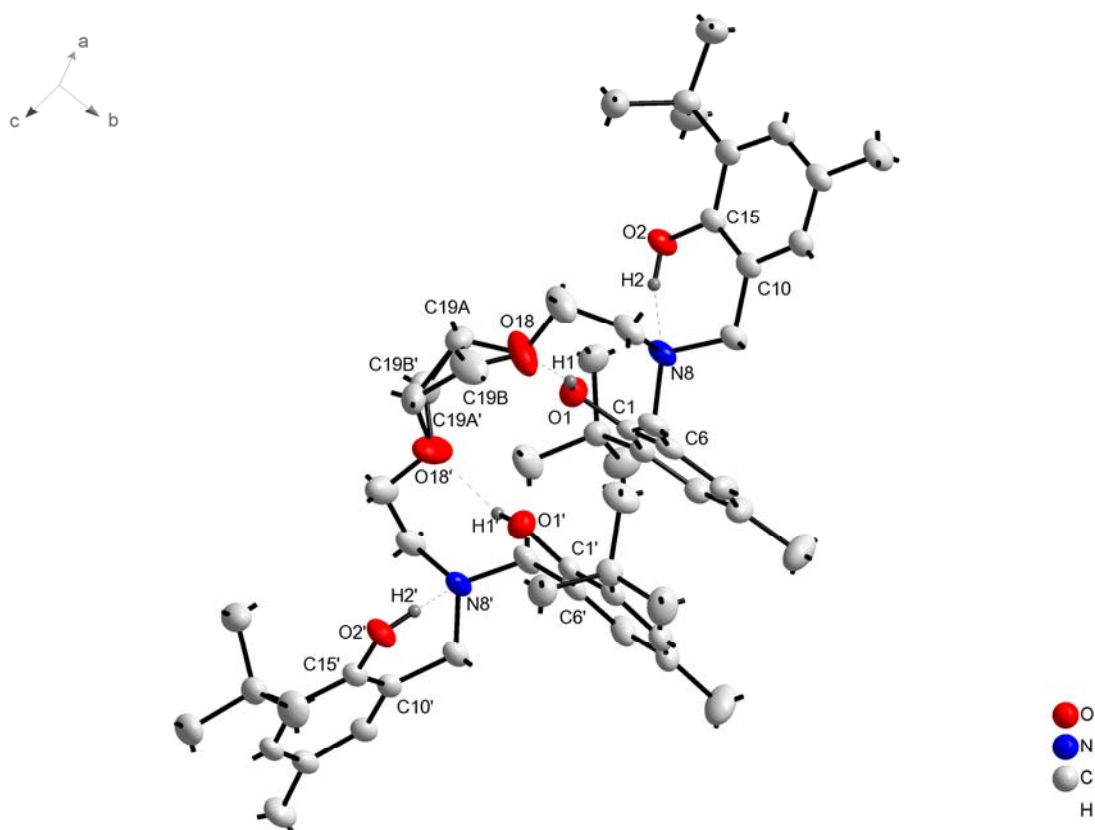
Ligandien muodostamat ”kupit” pakkautuvat sisäkkäin alkeiskopin b-akselin suuntaisesti (kuva 25). Tämä selittää sen miksi kiderakenteesta ei löydy liuotinta vaikka ”space-fill” mallin mukaan rakenteessa on tyhjää tilaa.



Kuva 25. Kupprien pakkautuminen sisäkkäin. Kuvasta on poistettu vedyt kuvan selkeyttämiseksi.

11.1.5 Ligandin H_4L^3 kiderakenne

Yksikidedifraktioon sopivat kiteet H_4L^3 – ligandista kasvatettiin samoin kuin H_4L^1 – ligandista. Kiteen asymmetrisen yksikön muodostaa puolikas H_4L^3 –molekyylistä ja koko molekyylin rakenne on esitetty kuvassa 26. Tässä rakenteessa huomataan kahden vetysidoksin eetterihappiin sitoutuneen fenolirenkaan muodostama taso. Tutkittaessa renkaiden etäisyyttä ja van der Waals -säteitä, huomataan etäisyyden olevan niin suuri (noin 3,7 Å), ettei renkaiden välillä ole (face-to-face) π - π -vuorovaikutusta.

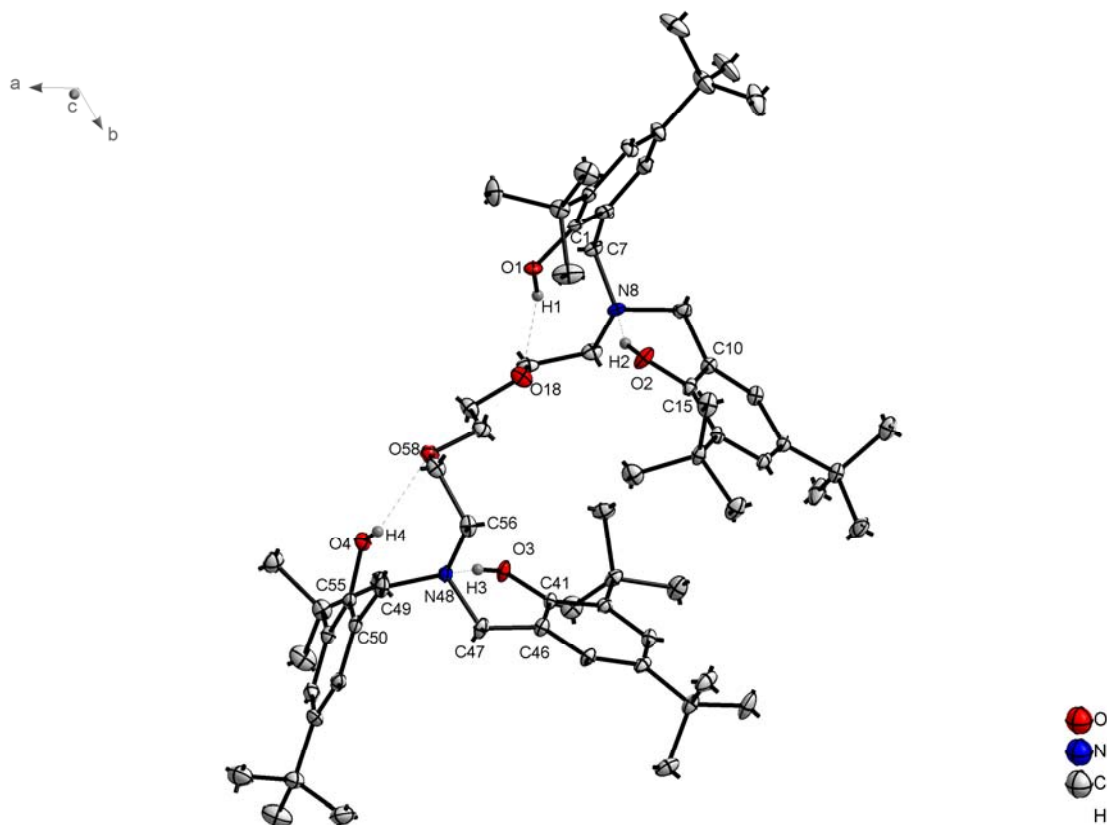


Kuva 26. H_4L^3 – ligandin kiderakenne. Kuvasta on poistettu vedyt kuvan selkeyttämiseksi. Termiset ellipsoidit on piirretty 30 %:n todennäköisyydellä. Osa OCH_2CH_2O –ketjua on epäjärjestäytynyt. Symmetriaoperaatio $' = (1-x, y, 0.5-z)$

11.1.6 Ligandin H_4L^4 kiderakenne

Yksikidediffraktioon sopivat kiteet H_4L^4 – ligandista kasvatettiin asetonitriilin ja dikloorimetaanin seoksesta (suhteessa 4:1), pienempi määrä dikloorimetaania tuottaa liian nopeasti hyvin pieniä kiteitä. Myös metanolin ja THF:n (2:1) seoksesta onnistuttiin kasvattamaan röntgendiffraktioon sopivia kiteitä. Ensin mainitusta liuotinseoksesta mitatun kiteen asymmetrisessä yksikössä on yksi kokonainen H_4L^4 –molekyyli, joka on esitetty kuvassa 27.

Myös tässä rakenteessa kaksi fenolirengasta on kohdakkain, mutta varsinaisten renkaiden välillä ei ole vuorovaikutusta. Renkaiisiin substituoidut *tert*-butyyliiryhmät aiheuttavat repulsiota toisilleen, jolloin renkaat pysyvät kauempana toisistaan ja rakenne ”suoristuu” hieman. Toisaalta *tert*-butyyliyetyjen ja fenolirenkaiden välillä on myös jonkin verran attraktiivisia vuorovaikutuksia, mutta luultavimmin edellä mainittu repulsio on voimakkaampaa. Verrattaessa ligandin H_4L^3 kiderakenteeseen huomataan että H_4L^4 :ssä tyyppien välisellä ketjulla on huomattavasti lineaarisempi konformaatio.



Kuva 27. H_4L^4 –ligandin kiderakenne. Kuvasta on poistettu vedyt kuvan selkeyttämiseksi. Termiset ellipsoidit on piirretty 30 %:n todennäköisyydellä.

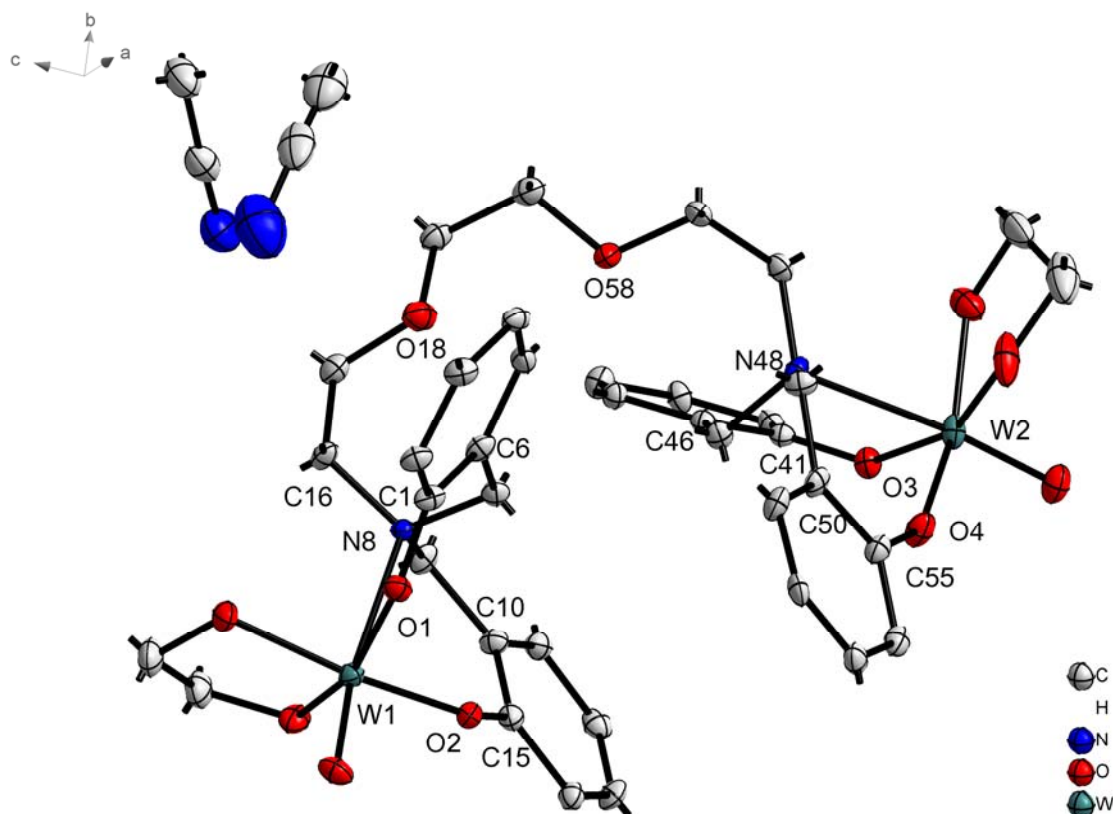
11.2 Kompleksit

Kaikki valmistetut ligandit pystyvät korvaamaan $[W(eg)_3]$ kompleksista kaksi eg^{2-} - ionia. Ligandien korvautuminen voidaan päätellä kompleksoitumisreaktiossa havaitusta väristä (intensiivisen keltainen/oranssi) sekä synteesituotteista mitatuista 1H NMR spektreistä. Intensiivisen keltainen väri on tyypillinen tällaisen ligandiympäristön omaaville volframi(VI)komplekseille. 1H NMR spektreistä voidaan löytää volframiin sitoutuneelle etyleeniglykolille tyypilliset kaksi multiplettiä 5 ppm:n kohdalta.²⁵ Molempien piikkien integraalit ovat noin 4, josta voidaan päätellä että yhdisteessä on vain kaksi etyleeniglykolimolekyyliä sitoutuneena volframiin.

Suurin ongelma (osassa) komplekseista on niiden pysymättömyys liuoksessa. Reaktion jälkeen tuote haihdutetaan kuiviin ja syntyvä öljy/sakka on vielä liukoista kloorattuihin hiilivetyihin ja asetoniin sekä jossain määrin tolueeniin ja asetonitriiliin (riippuen ligandista). Alkoholit hajottavat tai polymerisoivat pienempien, volframi- ionia steerisesti hyvin vähän suojaavien ligandien (H_4L^1 ja H_4L^2) kompleksit suhteellisen nopeasti, mutta kompleksit hajoavat/polymerisoituvat myös muissa liuottimissa (MeCN ja CH_2Cl_2). Hajoamisen tai polymerisoitumisen tuloksena syntyy liukenematonta, vaaleankeltaista sakkaa, joka saadaan liukoiseksi ainoastaan liuottamalla se ammoniakkin vesiliuoksen avulla johonkin liuottimeen. Ammoniakin avulla sakasta saadaan liukoista esimerkiksi asetonitriiliin ja kloorattuihin hiilivetyihin.

Ainoastaan H_4L^4 -ligandin volframi(VI)kompleksista pystyttiin määrittämään kiderakenne (kuva 28). Muiden kompleksien kiteyttäminen osoittautui erittäin hankalaksi. Kiderakenteesta havaittiin myös volframin okso-ryhmä, joka aiheutuu ilman kosteudesta (vedestä) tai etyleeniglykolin eliminaatioreaktiosta.²⁵

Kuten alussa todettiin, aminofenolisten ligandien typpi atomi voi käyttäytyä kompleksoinneissa kahdella erilaisella tavalla. Kuten kuvan 20b esimerkissä, myös näissä komplekseissa ligandin typpi atomi on koordinoitunut heikosti volframi(VI)ioniin (kuva 28). Tällaisissa komplekseissa tyypillinen W–N etäisyys on noin 2,5 Å.^{25,27}



Kuva 28. $[(\text{WOeg})_2\text{L}^4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ -kompleksin kiderakenne. Kuvasta on poistettu vedyt sekä fenolirenkaisiin substituoidut *tert*-butyyli ryhmät kuvan selkeyttämiseksi. Termiset ellipsoidit on piirretty 30 %:n todennäköisyystasolla.

Kiteen asymmetrisessä yksikössä on $[(\text{WOeg})_2\text{L}^4]$ -molekyyli ja siihen on kiteynyt myös kaksi asetonitriilimolekyyliä, jotka täyttävät kidehilaan jäävää tyhjää tilaa. Asetonitriilimolekyyleillä on vain hyvin heikkoja vuorovaikutuksia kompleksin kanssa.. Asetonitriilivetyjen etäisyydet lähimpiin vetysidosakseptoreihin ovat yli 2,6 Å.

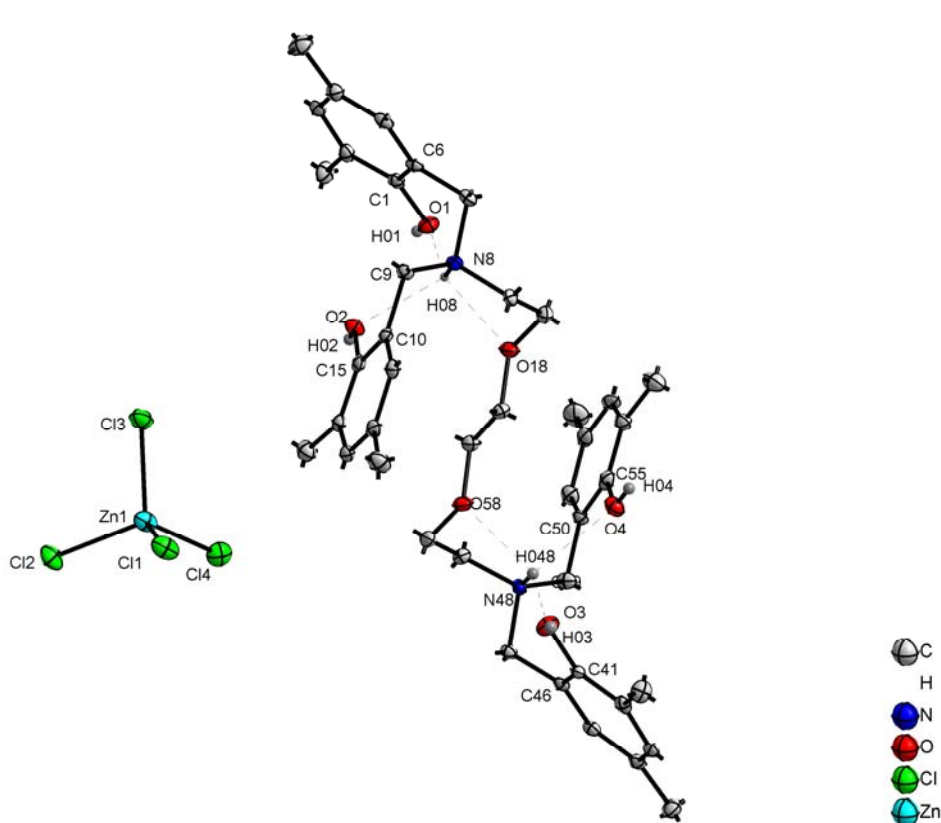
11.3 Anioniset tetrahalokompleksit

11.3.1 $[\text{H}_6\text{L}^1][\text{ZnCl}_4] \cdot 5 \text{CH}_3\text{OH}$

Anionisen sinkkisuolan valmistuksessa muodostuneet kiteet analysoitiin yksikidediffraktiolla. Mitatun kiteen asymmetrisessä yksikössä on yksi tetraklorosinkaattianioni ja yksi $[\text{H}_6\text{L}^1]^{2+}$ -kationi (kuva 29) sekä 5 metanolimolekyyliä. Kiderakenteessa sinkki(II)- ionilla on tetraedrinen koordinaatiopiiri.

$[\text{H}_6\text{L}^1]^{2+}$:n rakennetta ohjaa pääasiassa ammoniumprotonin molekyylin sisäiset vetysidokset. Kumpikin ammoniumprotoni muodostaa vetysidokset kahden

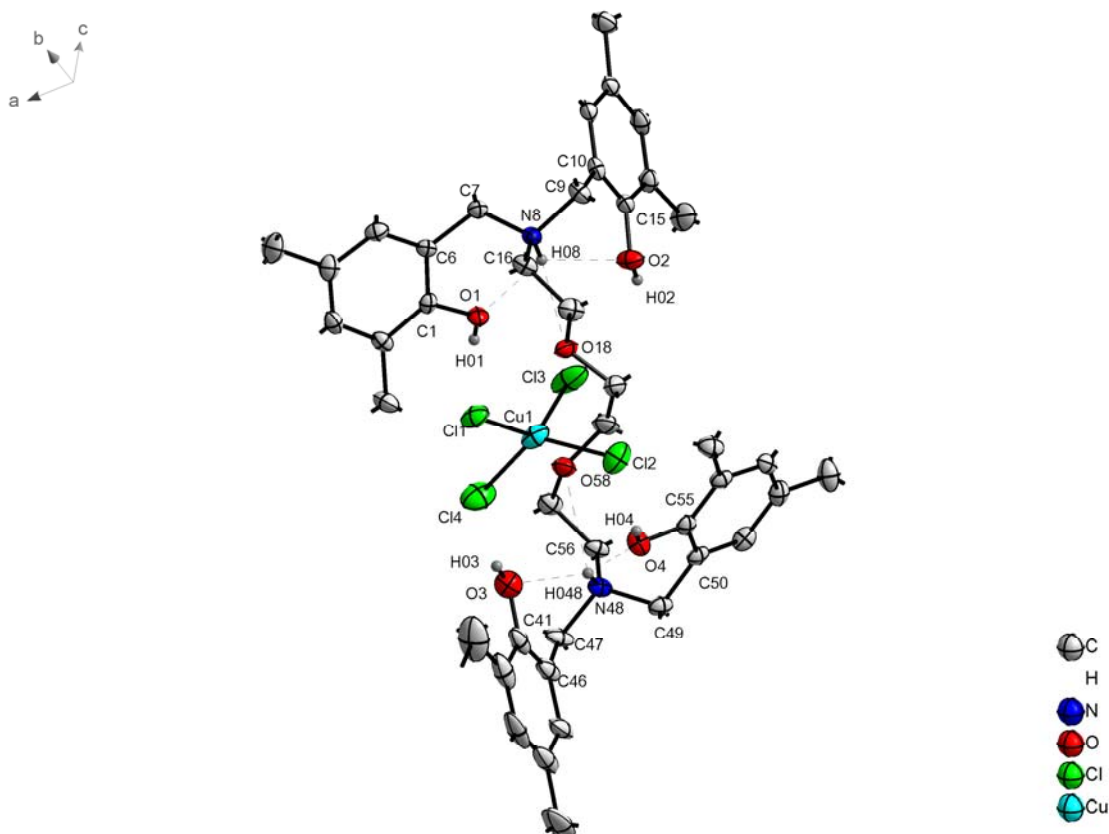
hydroksyyliiryhmän hapen sekä yhden eetterihapen kanssa. Lisäksi hydroksyyliiryhmien vedyt muodostavat molekyylien välisiä vetysidoksia liuotinmolekyylien kanssa (5 liuotinmolekyyliä jokaista asymmetristä yksikköä kohden).



Kuva 29. $[\text{H}_6\text{L}^1][\text{ZnCl}_4] \cdot 5 \text{CH}_3\text{OH}$:n rakenne ilman liuotinmolekyylejä.

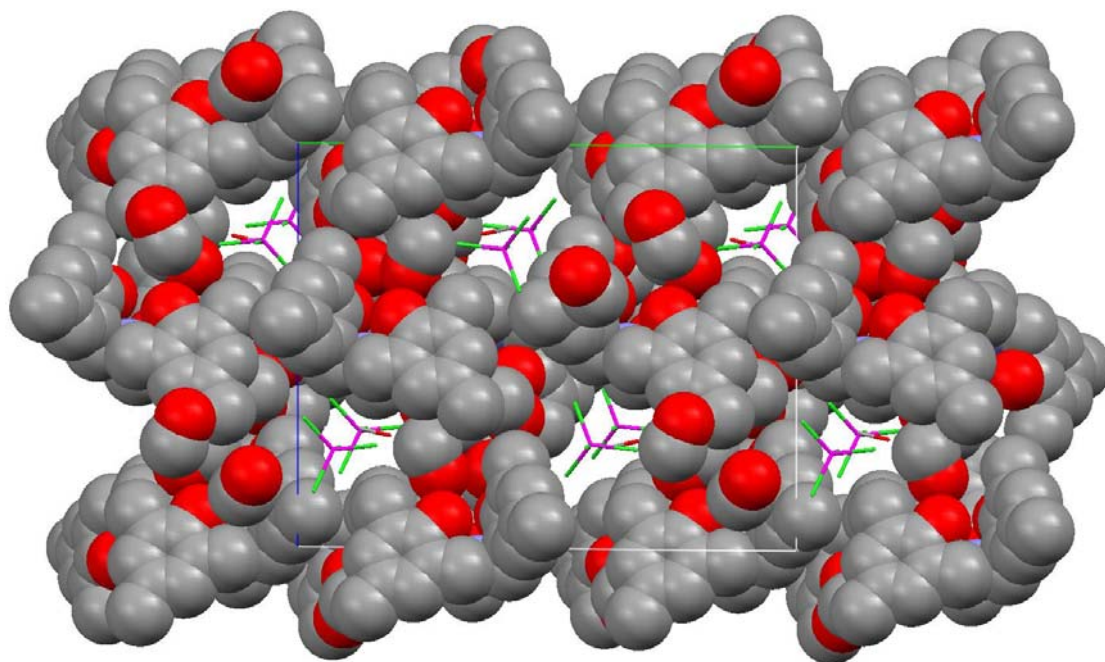
11.3.2 $[\text{H}_6\text{L}^1][\text{CuCl}_4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$

$[\text{H}_6\text{L}^1]^{2+}$:n kupraatin asymmetrinen yksikkö sisältää $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -anionin $[\text{H}_6\text{L}^1]^{2+}$ -kationin ja kaksi metanolimolekyyliä (kuva 30). Rakenteessa Cu(II)-ionilla on vääntynyt tetraedrinen rakenne. $[\text{H}_6\text{L}^1]^{2+}$ -kationilla on samanlaiset molekyylin sisäiset vetysidokset kuin yhdisteellä $[\text{H}_6\text{L}^1][\text{ZnCl}_4] \cdot 5 \text{CH}_3\text{OH}$, mutta N-H vedyt ovat samalla puolella kationia. Lisäksi kationin hydroksyylivedyt muodostavat yhden vetysidoksen anionin kanssa sekä molempien metanolimolekyylien kanssa. Näiden kahden havainnon perusteella voidaan päätellä, että anionin rakenteella on suuri merkitys koko rakenteelle näissä $[\text{H}_6\text{L}^1]^{2+}[\text{MCl}_4]^{2-}$ - yhdisteissä.



Kuva 30. $[\text{H}_6\text{L}^1][\text{CuCl}_4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$:n rakenne ilman liuotinmolekyylejä.

Nämä yhdisteet eivät varsinaisesti ole tärkeitä tämän työn kannalta, mutta rakennekemiallisesta näkökulmasta näillä yhdisteillä on sängen mielenkiintoinen pakkautuminen. Anionit muodostavat pakkautuessaan ionikanavia, joissa vuorottelevat anioni- sekä liuotinmolekyylit (kuva 31). Jos anionit saataisiin kytkettyä toisiinsa esimerkiksi kloorisilloilla, voisivat tällaiset kanavat toimia varauksen siirtäjinä.



Kuva 31. Anionisen tetraklorosinkaatti(II) ryhmien muodostamia ionikanavia. Kationit sekä osa liuotinmolekyyleistä on esitetty ”space fill” mallilla.

12 Yhteenveto

Yksi kokeellisen osuuden päätavoitteista oli valmistaa uusia tetrafenolisia ligandeja ja tämä tavoite saavutettiin suhteellisen helposti. Ligandit pystyttiin valmistamaan halutulla menetelmällä, mutta myös jokaisen ligandin kiderakenne saatiin selvitettyä. Volframi(VI)-ionin kompleksointi onnistui myös, vaikkakin kompleksien pysyvyydestä muodostui ongelma.

Valmistettujen ligandien kompleksoitumista tutkittiin myös muihin metalli-ioneihin kuin volframi(VI)-ioneihin. Pääasiallisesti ligandeja pyrittiin kompleksoimaan useisiin eri kuparisuoloihin, mutta yhtään kuparikompleksia ei onnistuttu kiteyttämään. Vanadiini(IV)-, uraani(VI)- tai molybdeeni(VI)-ioneja kompleksoitaessa muodostui lähes poikkeuksetta todella huonoliukoinen sakka. Mahdollisesti kyseessä voi olla sama hajoamis- tai polymerisoitumisreaktio, joka tapahtuu volframi(VI)komplekseilla liuoksessa. Ligandeista valmistettiin myös vetykloridin avulla hydroklorideja, jotka toimivat kationeina anionisissa tetrahalometallaattikomplekseissa.

Kokeellisen osuuden aikana pyrittiin myös kvaternärisoimaan Menshutkinin reaktiolla aminobisfenolisten ligandien tyypiatomeja. Tämä ei kuitenkaan onnistunut toivotusti, sillä yhtään kvaternäärisen tyypen omaavaa ligandia ei onnistuttu eristämään. Luultavasti tällaisten molekyylien tyypiatomit eivät pysty kvaternärisoitumaan Menshutkinin reaktiolla.

Tutkielman kokeellisessa osuudessa onnistuttiin tavoitteiden mukaisesti valmistamaan halutut ligandit ja kompleksit. Kompleksien pysymättömyys liuoksessa on suurin ongelma ja tulevaisuudessa on tavoitteena selvittää mistä pysymättömyys johtuu ja mikä on syntyvä kompleksin polymeroitumistuote. Luultavasti polymeroituminen voidaan estää ainoastaan valitsemalla sopivat lähtöaineet kompleksointeihin, kuten tässä työssä valmistettujen volframi(VI)kompleksien lähtöaineena käytetty volframi(VI) etyleeniglykolaatti. Tällaisten yhdisteiden avulla voidaan kompleksointi suorittaa ligandin vaihtoreaktiolla, jolloin polymeroitumisen todennäköisyys laskee.

13 Kirjallisuusluettelo

1. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell and A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, 1. PAINOS, Academic Press, London, 2001, ss. 445-686.
2. W. B. Cross, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, P. A. Williams, M. F. Mahon and K. C. Molloy, Tungsten Oxide Coatings from the Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition of $W(OAr)_6$ ($Ar = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_3F_2-3,4$); Photocatalytically Active γ - WO_3 Films, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2786-2796.
3. W. B. Cross, I. P. Parkin, A. J. P. White and D. D. Williams, Synthesis and characterisation of tungsten(VI) oxo-salicylate complexes for use in the chemical vapour deposition of self-cleaning films, *Dalton Trans.*, **2005** 1287-1293.
4. F. Verpoort, A. R. Bossuyt, L. Verdonck and B. Coussens, Catalytic activity of supported tungsten phenoxide complexes in olefin metathesis; XPS characterization; application of molecular modelling to surface organometallic chemistry, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 115, 207-218.
5. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. PAINOS, Butterworth Heineman, Oxford, 1997, ss. 1002-1039.
6. R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2. PAINOS, Wiley, Chichester, 1994, ss. 4240-4268.

7. Z. Dori, *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 1981, ss. 239-307.
8. L. E. Bevers, P.-L. Hagedoorn and W. R. Hagen, The bioinorganic chemistry of tungsten, *Coord. Chem. Rev.*, *In Press, Corrected Proof*, .
9. A. Lehtonen and R. Sillanpää, Preparation and crystal structures of new phenoxide derivatives of tungsten(VI) oxytetrachloride, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 349-352.
10. R. Breslow, S. Belvedere, L. Gershell and D. Leung, The chelate effect in binding, catalysis, and chemotherapy, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 333-342.
11. F. J. Gomez, *Aryloxy Tungsten-based Classical Catalytic Systems and Group 14 Metal-containing Dienes in Acyclic Diene Metathesis Polymerization*, Väitöskirja, University of Florida, Florida, 2000.
12. R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, Molybdenum and Tungsten Imido Alkylidene Complexes as Efficient Olefin-Metathesis Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4592-4633.
13. A. Lehtonen and R. Sillanpää, New practical tungsten(VI) based catalyst systems for ring opening metathesis polymerisation, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 267-268.
14. F. Lefebvre, M. Leconte, S. Pagano, A. Mutch and J.-M. Basset, Aryloxy complexes and cyclometallated aryloxy alkylidene complexes of tungsten (VI). Application to the metathesis of functionalized olefins, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 3209-3226.
15. H. Arzoumanian, Molybdenum-oxo chemistry in various aspects of oxygen atom transfer processes, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 191-202.
16. F. Bottomley and L. Sutin, Organometallic compounds containing oxygen atoms, *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, *28*, 339-396.
17. J. Kress, M. Wesolek, J. P. Le Ny and J. A. Osborn, Molecular Complexes of Efficient Metathesis of Olefins. The Oxo-ligand as a Catalyst-Cocatalyst Bridge and the Nature of the Active Species, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1039-1040.
18. R. R. Schrock, The alkoxide ligand in olefin and acetylene metathesis reactions, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 3177-3195.
19. A. Lehtonen and R. Sillanpää, Bisdiolatotungsten(VI) phenoxide-based catalytic systems for ring opening metathesis polymerization, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*, 108-110.

20. A. Lehtonen and R. Sillanpää, Mononuclear tungsten(VI) complexes with bis(phenolato) ligands: syntheses, characterisations and activity in ROMP reaction, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 1017-1022.
21. F. Quignard, M. Leconte and J.-M. Basset, Aryloxo ligands in metathesis of olefins and olefinic esters: catalytic behaviour of $W(OAr)_2Cl_4$ complexes associated with alkyl-tin or alkyl-lead cocatalysts; alkylation of $W(OAr)_2Cl_4$ by $SnMe_4$, $Sn(n-Bu)_4$, $Pb(n-Bu)_4$, $MgNp_2$: synthesis of $W(OAr)_2Cl_2(CHCMe_3)(OR_2)$ and $W(OAr)_2Cl(CHCMe_3)(CH_2CMe_3)(OR_2)$, *J. Mol. Catal.*, **1986**, *36*, 13-29.
22. H. Li, Z. Wang, Y. Wang and B. He, Ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene catalyzed by a polymer-supported tungsten catalyst, *React. Funct. Polym.*, **1997**, *33*, 193-200.
23. W. C. P. Tsang, K. C. Hultsch, J. B. Alexander, P. J. Bonitatebus, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, Alkylidene and Metalacyclic Complexes of Tungsten that Contain a Chiral Biphenoxide Ligand. Synthesis, Asymmetric Ring-Closing Metathesis, and Mechanistic Investigations, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2652-2666.
24. M. B. O'Donoghue, R. R. Schrock, A. M. LaPointe and W. M. Davis, Preparation of Well-Defined, Metathetically Active Oxo Alkylidene Complexes of Tungsten, *Organometallics*. **1996**, *15*, 1334-1336.
25. A. Lehtonen and R. Sillanpää, Tungsten(VI) Complexes with Aminobis(phenolato) [O,N,O] Donor Ligands, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6501-6506.
26. A. Harada, H. Yasuda, Y. Nakayama and Y. Takashima, Synthesis of novel oxo complexes of tungsten and molybdenum with various chalcogen-bridged chelating bis(aryloxo) ligands and their catalytic behavior for ring-opening metathesis polymerization, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *651*, 114-123.
27. A. Lehtonen and R. Sillanpää, Synthesis and structure of stable cis-dimethyl complex of oxotungsten(VI), *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 2361-2364.
28. S. Hayano, Y. Takeyama, Y. Tsunogae and I. Igarashi, Hydrogenated Ring-Opened Poly(endo-dicyclopentadiene)s Made via Stereoselective ROMP Catalyzed by Tungsten Complexes: Crystalline Tactic Polymers and Amorphous Atactic Polymer, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4663-4670.
29. W. A. Nugent, J. Feldman and J. C. Calabrese, Practical catalyst for cyclic metathesis. Synthesis of functional and/or enantiopure cycloalkenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8992-8998.
30. A. Lehtonen and R. Sillanpää, Dioxomolybdenum(VI) complexes with tri- and tetradentate aminobis(phenolate)s, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 257-265.

31. A. Lehtonen, M. Wasberg and R. Sillanpää, Dioxomolybdenum(VI) and -tungsten(VI) complexes with tetradentate aminobis(phenol)s, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 767-775.
32. Y. -L Wong, Y. Yan, E. S. H. Chan, Q. Yang, T. C. W. Mak and D. K. P. Ng, cis-Dioxo-tungsten(VI) and -molybdenum(VI) complexes with N₂O₂ tetradentate ligands: synthesis, structure, electrochemistry and oxo-transfer properties, *Dalton Trans.*, **1998**, 3057-3064.
33. Y. -L. Wong, J. -F. Ma, W. -F. Law, Y. Yan, W.-T. Wong, Z.-Y. Zhang, T. C. W. Mak, D. K. P. Ng, Synthesis, Electrochemistry, and Oxygen-Atom Transfer Reactions of Dioxotungsten(VI) and -molybdenum(VI) Complexes with N₂O₂ and N₂S₂ Tetradentate Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 313-321.
34. Y. -L. Wong, A. R. Cowley and J. R. Dilworth, Synthesis, structures, electrochemistry and properties of dioxo-molybdenum(VI) and -tungsten(VI) complexes with novel asymmetric N₂OS, and partially symmetric N₂S₂, NOS₂ N-capped tripodal ligands, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 4358-4372.
35. Y. -L Wong, D. K. P. Ng and H. K. Lee, New Chloro, μ -Oxo, and Alkyl Derivatives of Dioxomolybdenum(VI) and -Tungsten(VI) Complexes Chelated with N₂O Tridentate Ligands: Synthesis and Catalytic Activities toward Olefin Epoxidation, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5276-5285.
36. X. -Y. Wang, H. -C. Shi, C. Sun and Z. -G. Zhang, Asymmetric epoxidation of cis-1-propenylphosphonic acid (CPPA) catalyzed by chiral tungsten(VI) and molybdenum(VI) complexes, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 10993-10998.
37. I. Montinho, V. Boev, A. M. Fonseca, C. J. R. Silva and I. C. Neves, Tungsten hydride complex as a template in organic-inorganic hybrid materials, *Solid State Sci.*, **2003**, *5*, 519-523.
38. H. Beerens, F. Verpoort and L. Verdonck, A new ROMP W-initiator as model for W-carbosilane dendrimers for the synthesis of starpolymers, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *159*, 197-201.
39. N. Merle, M. Taoufik, M. Nayer, A. Baudouin, E. Le Roux, R. M. Gauvin, F. Lefebvre, J. Thivolle-Cazat and J. -M. Basset, Development of a well-defined silica-supported tungstenocarbene complex as efficient heterogeneous catalyst for alkyne metathesis, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 1733-1737.
40. E. LeRoux, M. Taoufik, M. Chabanas, D. Alcor, A. Baudouin, C. Coperet, J. Thivolle-Cazat, J. -M Basset, A. Lesage, S. Hediger and L. Emsley, Well-Defined Surface Tungstenocarbene Complexes through the Reaction of [W(\equiv CtBu)(CH₂tBu)₃] with Silica, *Organometallics*. **2005**, *24*, 4274-4279.

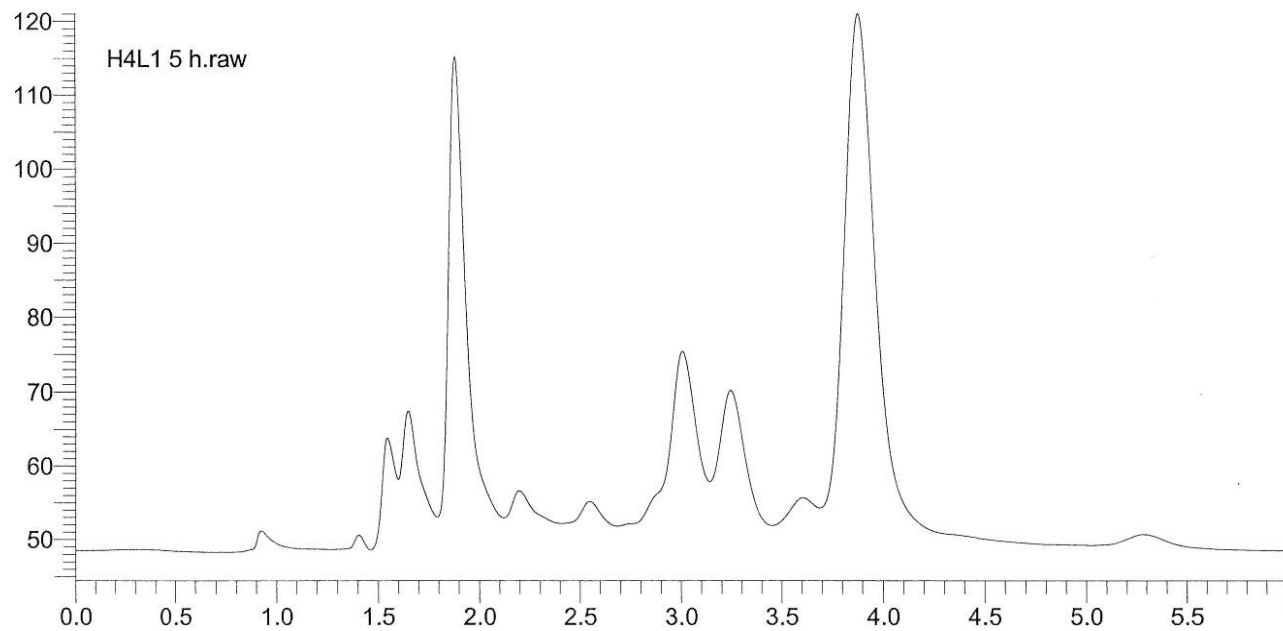
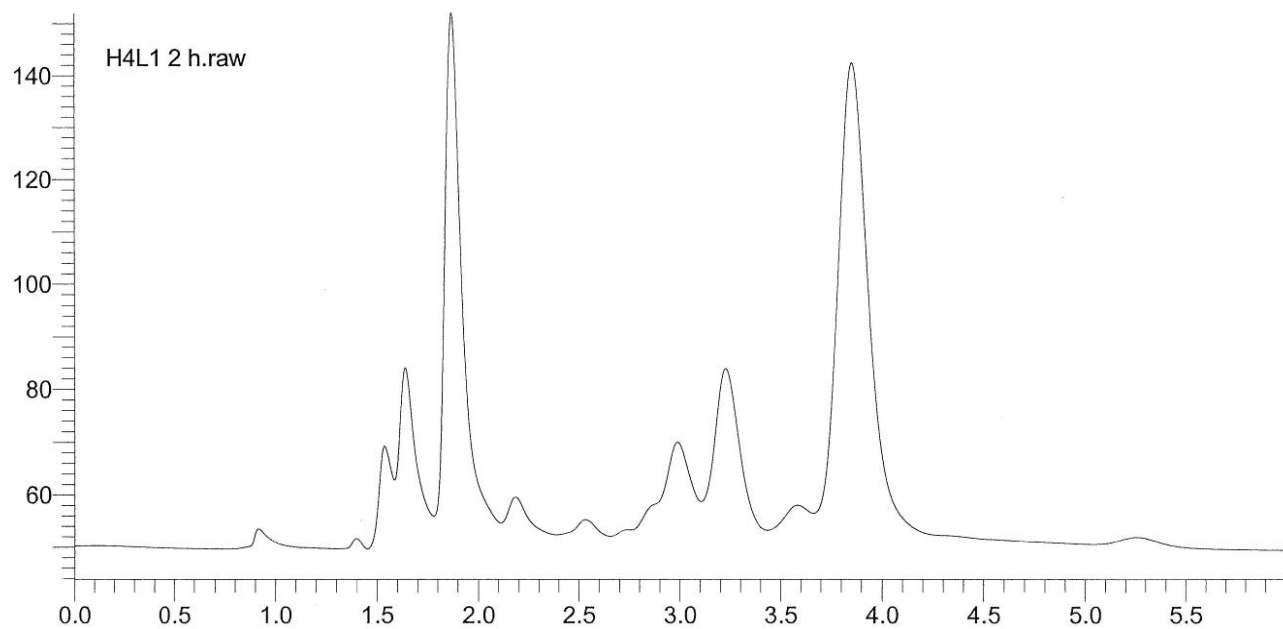
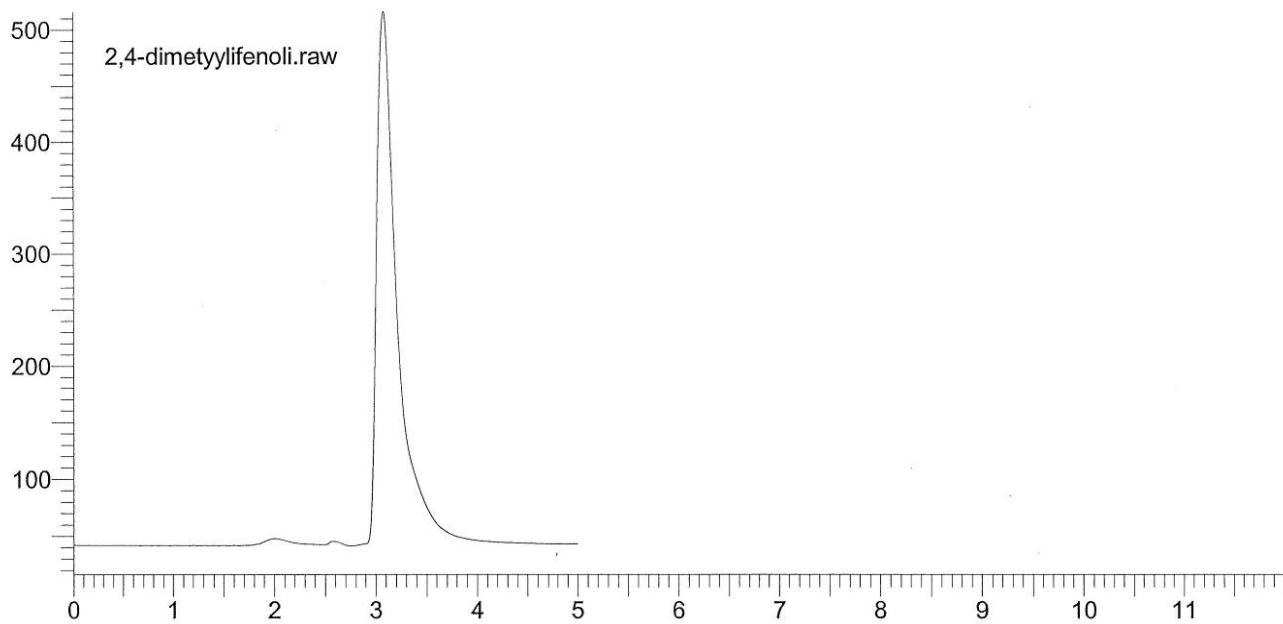
41. A. Watcharenwong, W. Chanmanee, N.R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul and K. Rajeshwar, Anodic growth of nanoporous WO₃ films: Morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, *612*, 112-120.
42. C. Sekhar Rout, M. Hegde and C. N. R. Rao, H₂S sensors based on tungsten oxide nanostructures, *Sens. Actuators, B*, **2008**, *128*, 488-493.
43. A. C. Dillon, A. H. Mahan, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones and S-H Lee, Metal oxide nano-particles for improved electrochromic and lithium-ion battery technologies, *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 794-797.
44. E. Widenkvist, R. A. Quinlan, B. C. Holloway, H. Grennberg and U. Jansson, Synthesis of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 3750-3753.
45. C. G. Granqvist, Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *60*, 201-262.
46. O. Pyper, R. Schöllhorn, J. J. T. M. Donkers and L. H. M. Krings, Nanocrystalline structure of WO₃ thin films prepared by the sol-gel technique, *Mater. Res. Bull.*, **1998**, *33*, 1095-1101.
47. M. Basato, E. Brescacin, E. Tondello, Amorphous WO₃ Films via "Wet" CVD of a W^{VI} Oxoalkoxide Precursor, *Chem. Vap. Deposition*, **2001**, *7*, 219-224.
48. U. Riaz, Low-temperature atmospheric-pressure chemical vapor deposition of tungsten oxide thin films, *Thin Solid Films*, **1993**, *235*, 15-16.
49. D. V. Baxter, M. H. Chisholm, S. Doherty and N. E. Gruhn, Chemical vapour deposition of electrochromic tungsten oxide films employing volatile tungsten(VI) oxo alkoxide/-diketonate complexes, *Chem. Comm.*, **1996** 1129-1130.
50. J. M. Bell, I. L. Skryabin and A. J. Koplick, Large area electrochromic films - preparation and performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, *68*, 239-247.
51. G. Palmisiano, V. Augugliaro, M. Pagliaro and L. Palmisano, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, *Chem. Comm.*, **2007** 3425-3437.
52. S. O'Neill, I.P. Parkin, J.H. Clark, A. Mills, N. Elliott, Photocatalytically Active γ -WO₃ Films from Atmospheric Pressure CVD of WOCl₄ with Ethyl Acetate or Ethanol, *Chem. Vap. Deposition*, **2004**, *10*, 136-141.

53. D. W. Hwang, J. Kim, T. J. Park and J. S. Lee, Mg-Doped WO₃ as a Novel Photocatalyst for Visible Light-Induced Water Splitting, *Catal. Lett.*, **2002**, *80*, 53-57.
54. A. Mills and S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., A*, **1997**, *108*, 1-35.
55. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 69-96.
56. H. Sopo, K. Goljahanpoor and R. Sillanpää, Aminoalkylbis(phenolate) [O,N,O] donor ligands for uranyl(VI) ion coordination: Syntheses, structures, and extraction studies, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 3397-3408.
57. Z. Otwinowski and W. Minor, *Methods in Enzymology: Part A*, vol 276 Academic Press, 1997, ss. 307-326.
58. G. M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Germany, **2002**.
59. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, Early finding of preferred orientation: a new method, *J. Appl. Cryst.*, **1994**, *27*, 1045-1050.
60. G. M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Cryst. A*, **2008**, *64*, 112-122.

Liitteet

- | | |
|---------|---|
| LIITE 1 | Ligandin H ₄ L ¹ –synteesin seurannan HPLC kromatogrammit |
| LIITE 2 | Ligandin H ₄ L ¹ - ¹ H NMR spektri |
| LIITE 3 | Ligandin H ₄ L ² –synteesin seurannan HPLC kromatogrammit |
| LIITE 4 | Ligandin H ₄ L ² - ¹ H NMR spektri |
| LIITE 5 | Ligandin H ₄ L ³ - ¹ H NMR spektri |
| LIITE 6 | Ligandin H ₄ L ⁴ - ¹ H NMR spektri |
| LIITE 7 | Kompleksin [(WOeg) ₂ L ¹]- ¹ H NMR spektri |
| LIITE 8 | Kompleksin [(WOeg) ₂ L ²]- ¹ H NMR spektri |
| LIITE 9 | Kompleksin [(WOeg) ₂ L ⁴]- ¹ H NMR spektri |

- LIITE 10 Ligandin H_4L^1 –kidedata ja hienonnuksparametrit
- LIITE 11 Ligandin H_4L^2 –kidedata ja hienonnuksparametrit
- LIITE 12 Ligandin H_4L^3 –kidedata ja hienonnuksparametrit
- LIITE 13 Ligandin H_4L^4 –kidedata ja hienonnuksparametrit
- LIITE 14 Kompleksin $[(WOeg)_2L^4]$ –kidedata ja hienonnuksparametrit
- LIITE 15 Tetraklorosinkaatti(II):n –kidedata ja hienonnuksparametrit
- LIITE 16 Tetraklorokupraatti(II):n –kidedata ja hienonnuksparametrit



H4L1

¹H NMR at 250 MHz
in CDCl₃ at 30 C

Mikko Hänninen 29.7.2008

Current Data Parameters
NAME L1
EXPNO 41
PROCNO 3

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20080729
Time 15.08
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDC13
NS 16
DS 0
SWH 3742.515 Hz
FIDRES 0.114212 Hz
AQ 4.3778548 sec
RG 512
DW 133.600 usec
DE 6.00 usec
TE 304.2 K
D1 1.0000000 sec
MCREST 0.0000000 sec
MCWRK 0.0150000 sec

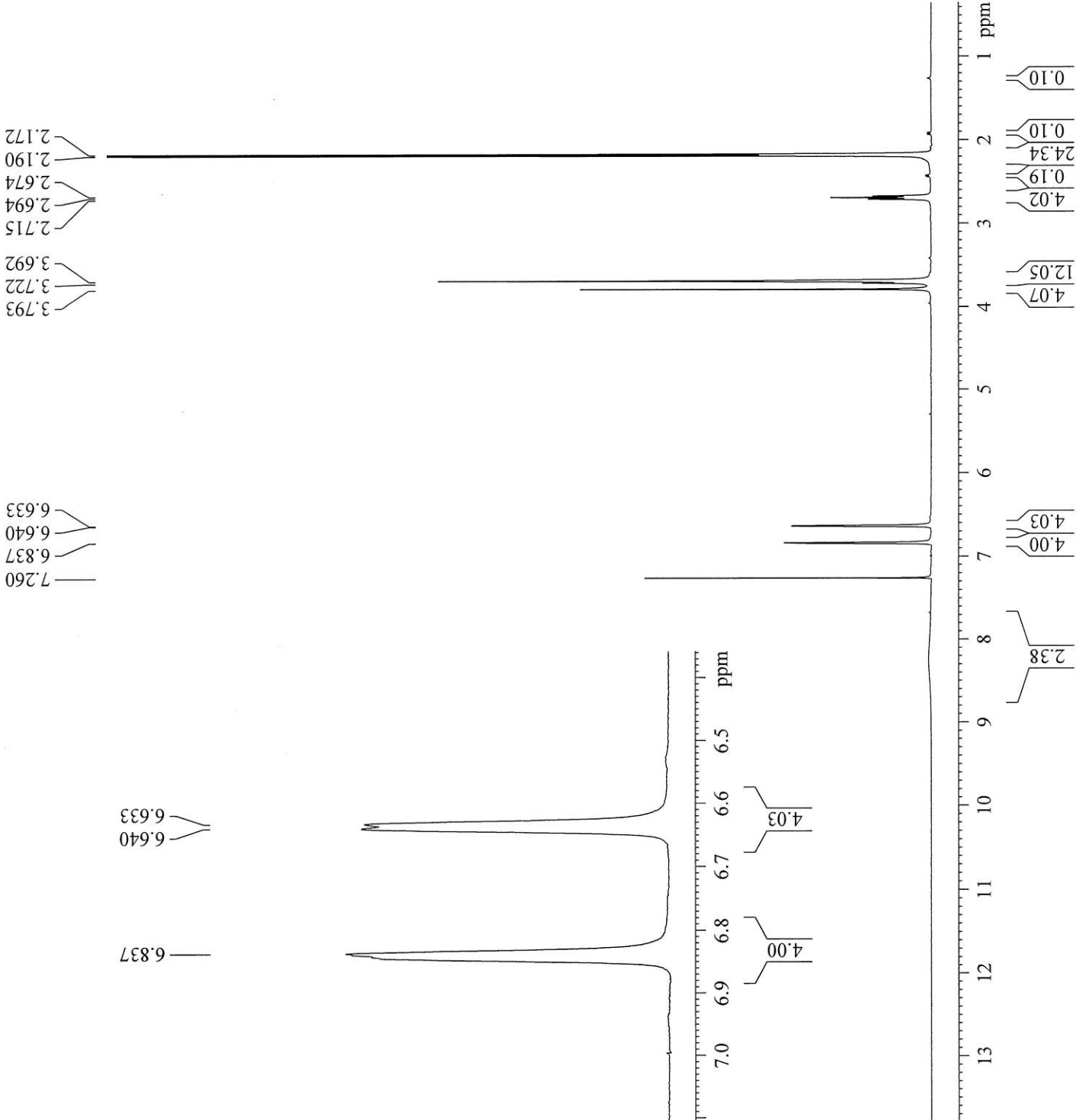
==== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 5.20 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 250.1317509 MHz

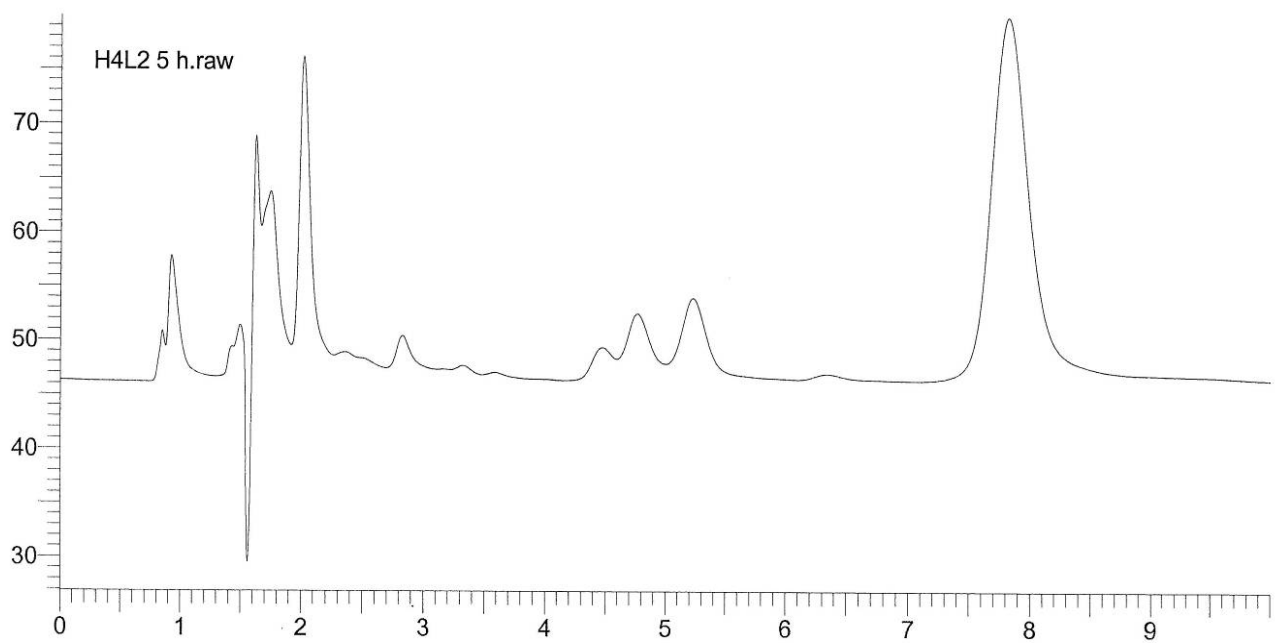
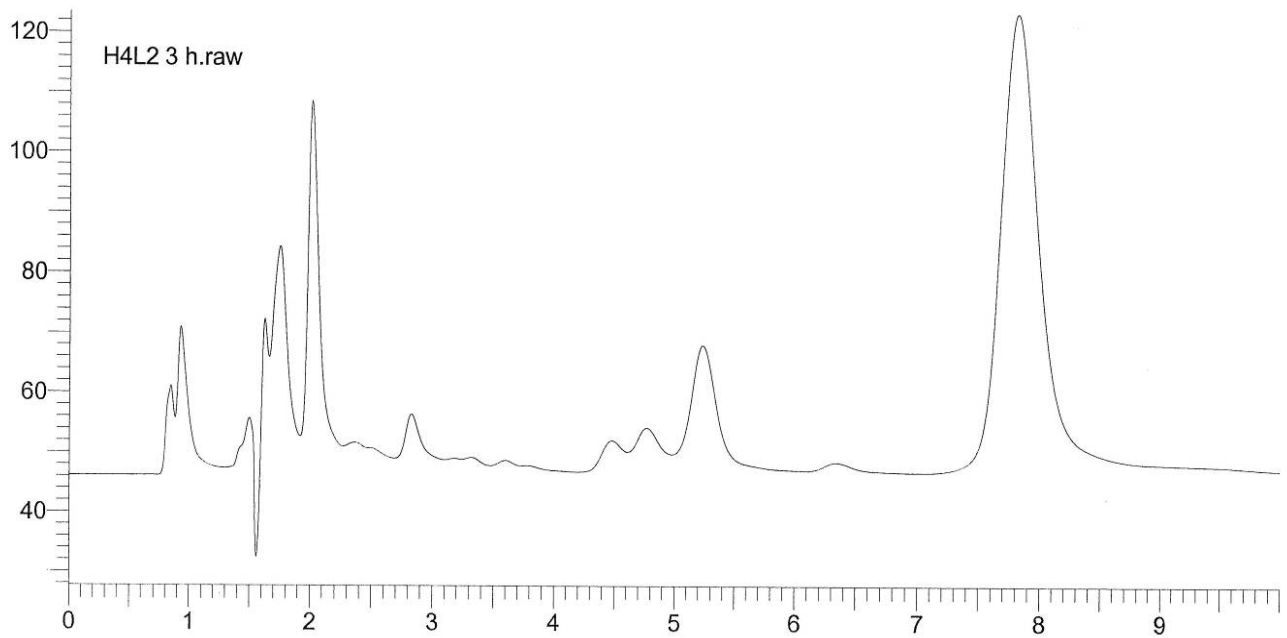
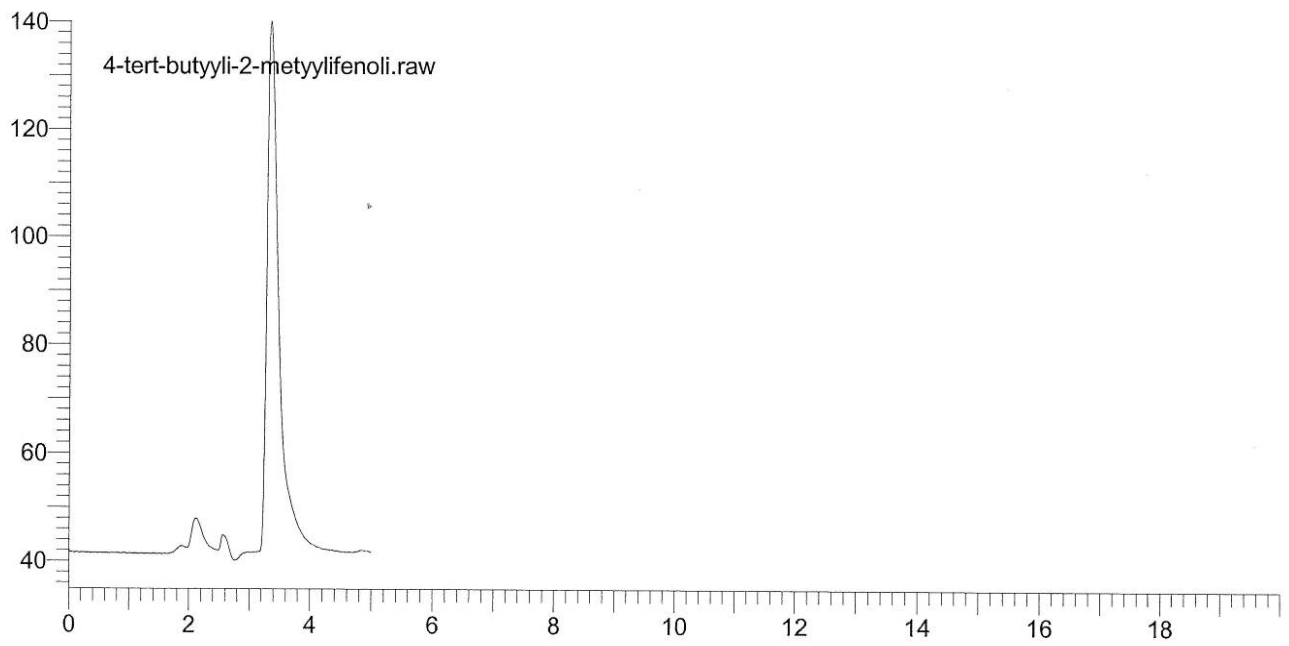
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 250.1300010 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz

3.793
3.722
3.692
2.715
2.694
2.674
2.190
2.172

7.260
6.837
6.640
6.633

6.837
6.640
6.633





H4L2
 1H NMR at 250 MHz
 in CDCl3 at 30 C
 Mikko Hänninen 27.6.2008

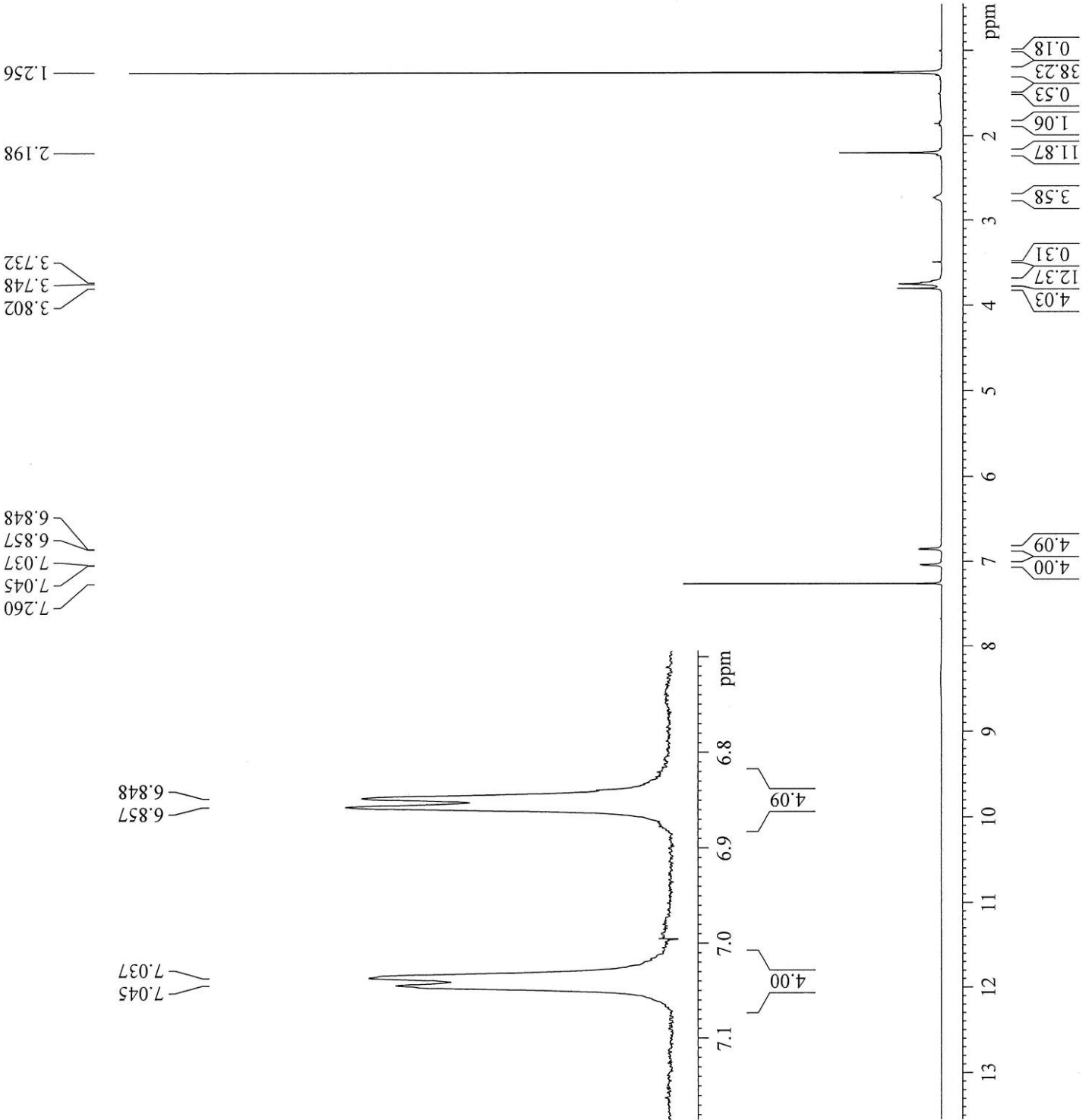
Current Data Parameters
 NAME L1
 EXPNO 31
 PROCNO 3

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20080627
 Time 12.45
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 0
 SWH 3742.515 Hz
 FIDRES 0.114212 Hz
 AQ 4.3778548 sec
 RG 1149.4
 DW 133.600 usec
 DE 6.00 usec
 TE 303.2 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRK 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 5.20 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 250.1317509 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300011 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.10 Hz



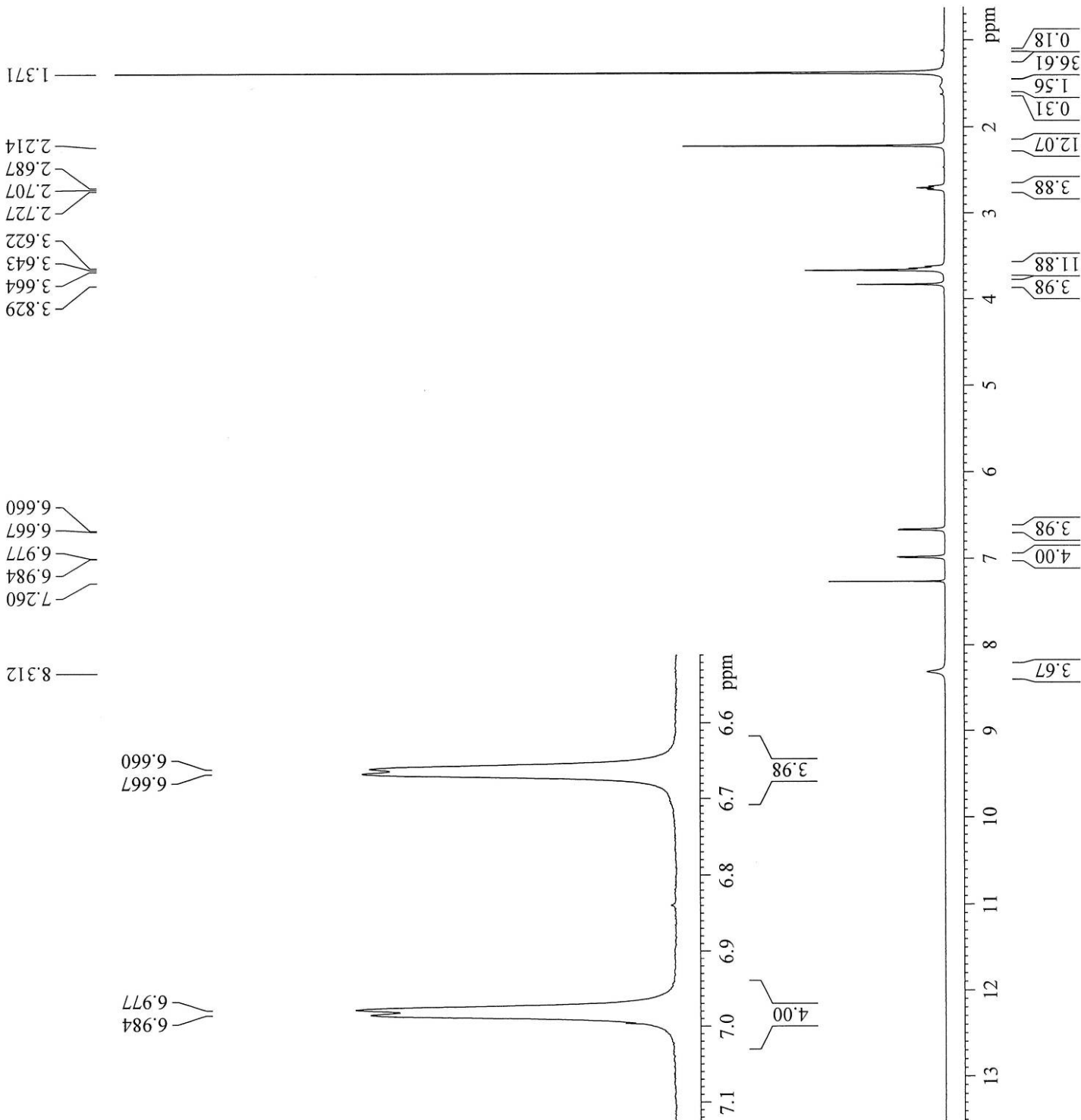
H4L3
1H NMR at 250 MHz
in CDCl3 at 30 C
Mikko Hänninen 15.7.2008

Current Data Parameters
 NAME L3
 EXPNO 38
 PROCNO 3

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20080717
 Time_ 14.50
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 0
 SWH 3742.515 Hz
 FIDRES 0.114212 Hz
 AQ 4.3778548 sec
 RG 456.1
 DW 133.600 usec
 DE 6.00 usec
 TE 304.2 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRK 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 5.20 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 250.1317509 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300010 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.10 Hz



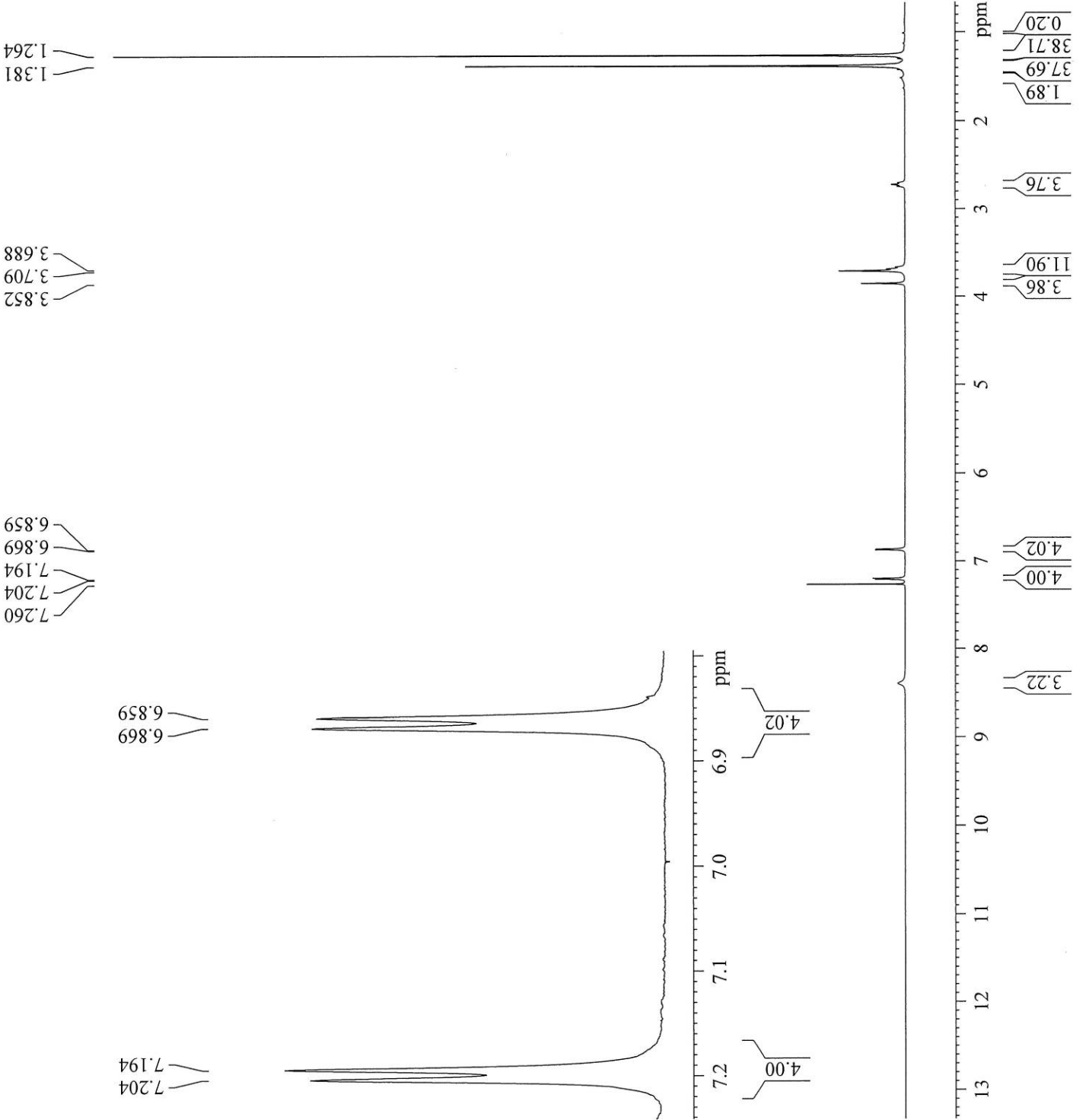
H4L4
 1H NMR at 250 MHz
 in CDCl3 at 30 C
 Mikko Hänninen 27.6.2008

Current Data Parameters
 NAME L3
 EXPNO 32
 PROCNO 3

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20080627
 Time_ 12.54
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 0
 SWH 3742.515 Hz
 FIDRES 0.114212 Hz
 AQ 4.3778548 sec
 RG 406.4
 DW 133.600 usec
 DE 6.00 usec
 TE 303.2 K
 D1 1.0000000 sec
 MCREST 0.0000000 sec
 MCWRK 0.0150000 sec

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 5.20 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 250.1317509 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300011 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.10 Hz



[(WOeg)2L1]
 1H NMR at 250 MHz
 in CDCl3 at 30 C
 Mikko Hänninen 22.8.2008

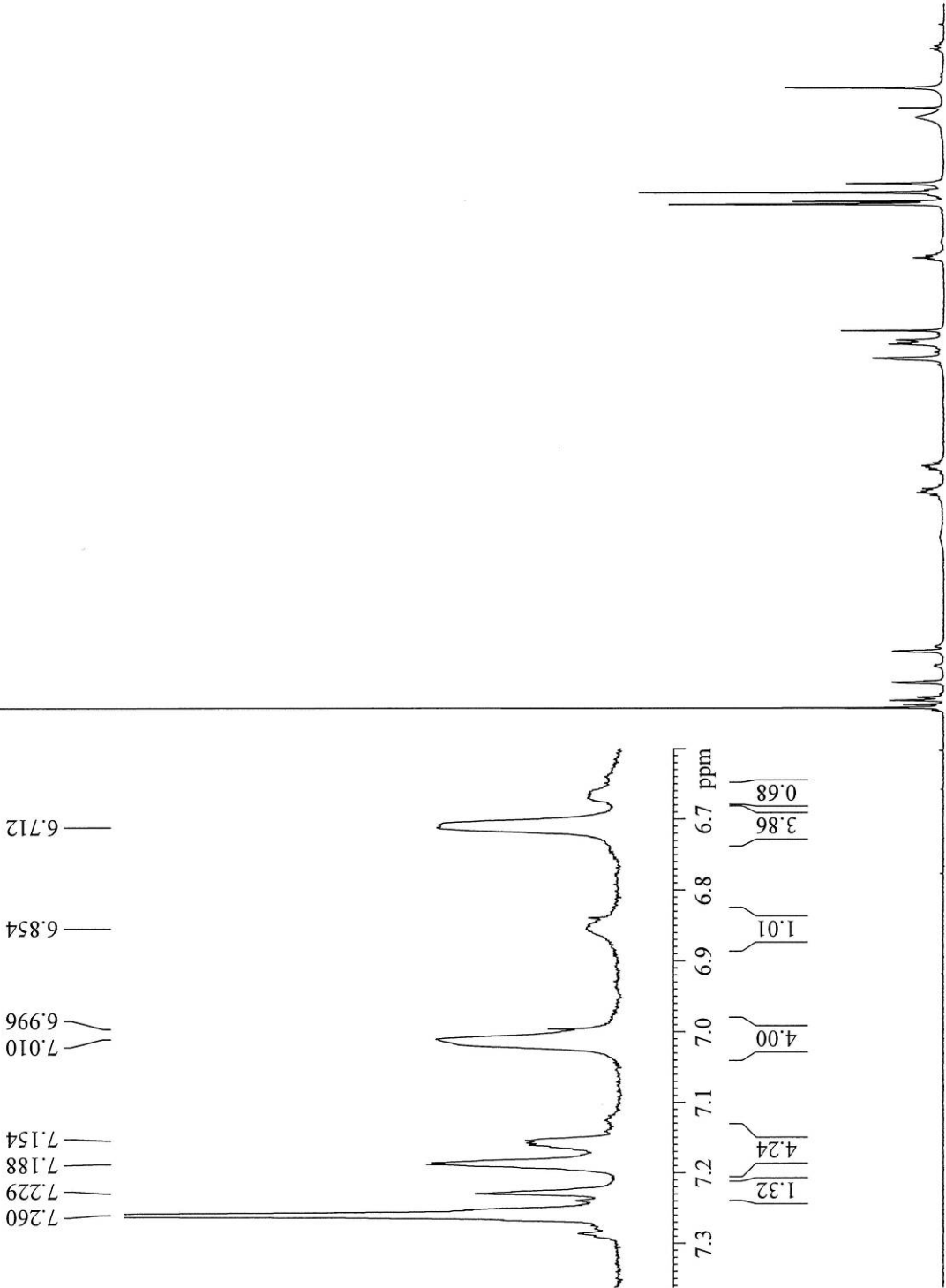
Current Data Parameters
 NAME [WO(eg)]2L1
 EXPNO 48
 PROCNO 3

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20080822
 Time_ 8.54
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 0
 SWH 3742.515 Hz
 FIDRES 0.114212 Hz
 AQ 4.3778548 sec
 RG 812.7
 DW 133.600 usec
 DE 6.00 usec
 TE 303.2 K
 D1 1.0000000 sec
 MCREST 0.0000000 sec
 MCWRK 0.0150000 sec

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 5.20 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 250.1317509 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300010 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.10 Hz

7.260
7.229
7.188
7.154
7.100
6.996
6.854
6.712
5.204
5.178
5.143
4.958
4.920
3.878
3.745
3.730
3.703
3.613
2.908
2.888
2.385
2.357
2.272
2.184
1.542
1.453
1.259
0.883



1.32
4.24
4.00
1.01
3.86
0.68
2.00
4.30
3.74
6.87
8.54
3.20
3.81
16.14
13.14
5.83
7.45
1.33
7.29
1.91
0.11

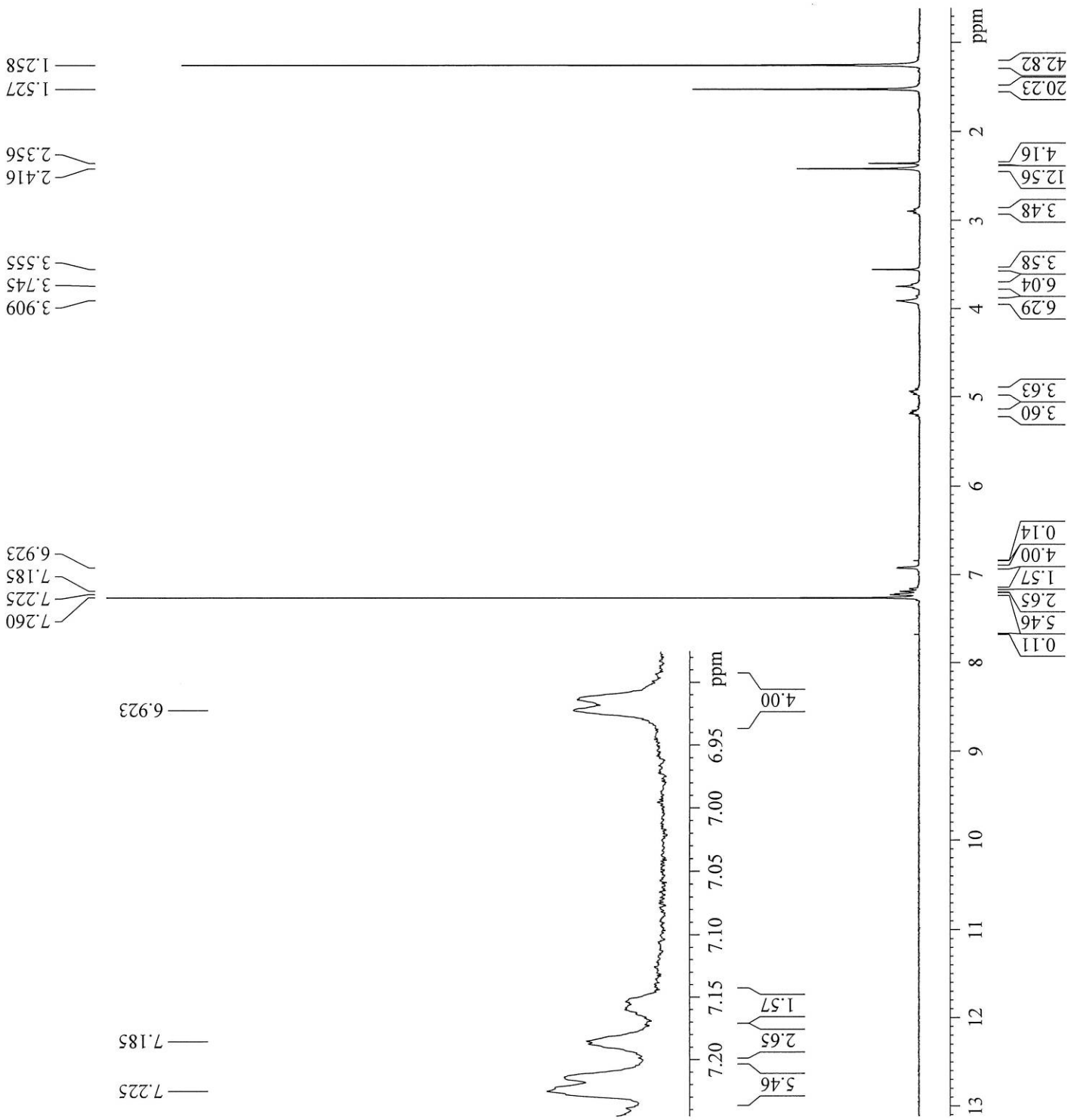
[(WOeg)2L2]
 1H NMR at 250 MHz
 in CDCl3 at 30 C
 Mikko Hänninen 7.7.2008

Current Data Parameters
 NAME L2
 EXPNO 35
 PROCNO 3

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20080707
 Time 13.28
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 0
 SWH 3742.515 Hz
 FIDRES 0.114212 Hz
 AQ 4.3778548 sec
 RG 2298.8
 DW 133.600 usec
 DE 6.00 usec
 TE 304.2 K
 D1 1.0000000 sec
 MCREST 0.0000000 sec
 MCWRK 0.0150000 sec

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 5.20 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 250.1317509 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300011 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.10 Hz



[(WOeg) 2L4]
 1H NMR at 250 MHz
 in CDCl3 at 30 C
 Mikko Hänninen 15.7.2008

Current Data Parameters
 NAME L3
 EXPNO 37
 PROCNO 3

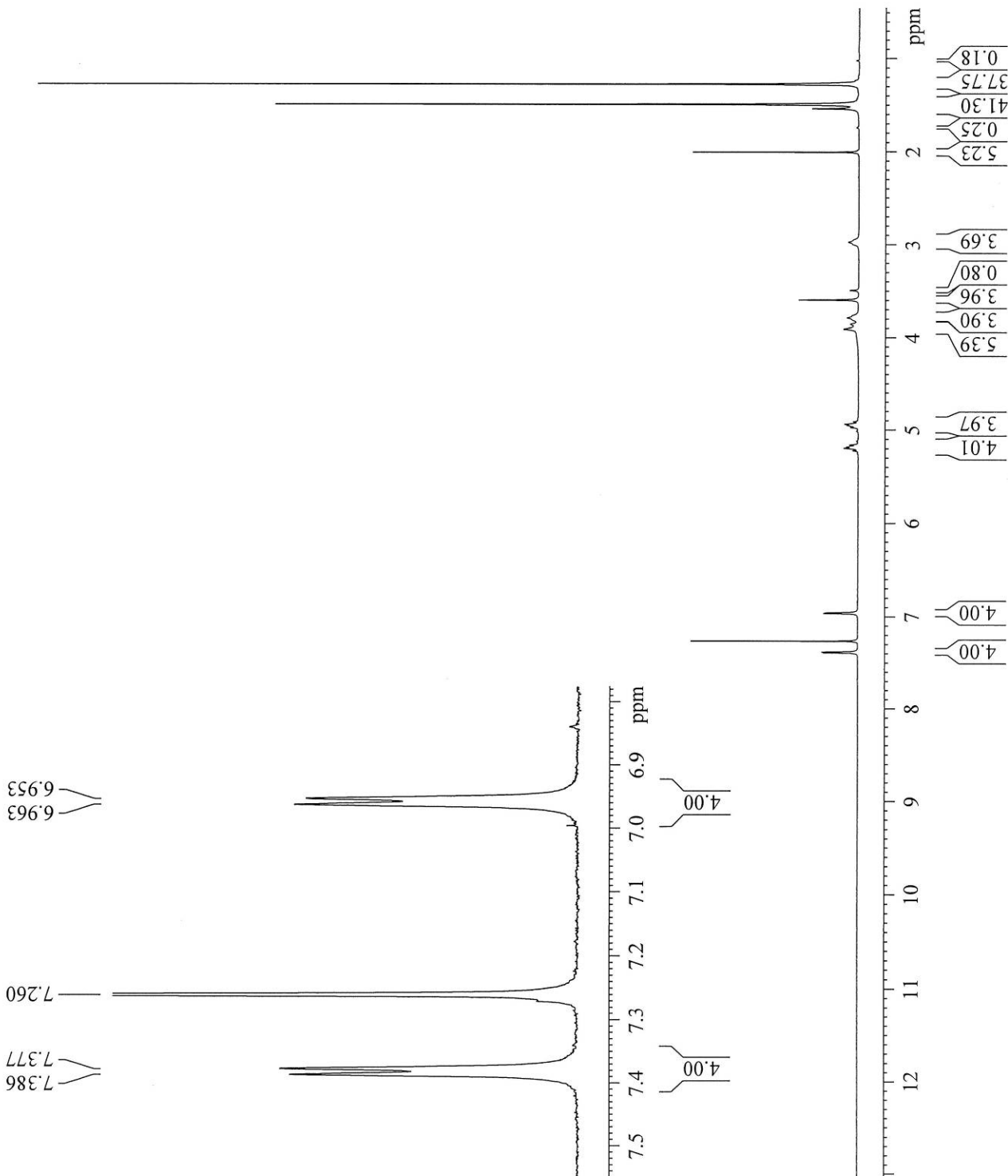
F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20080715
 Time_ 14.29
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 0
 SWH 3742.515 Hz
 FIDRES 0.114212 Hz
 AQ 4.3778548 sec
 RG 724.1
 DW 133.600 usec
 DE 6.00 usec
 TE 303.2 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRK 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 5.20 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 250.1317509 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300010 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.10 Hz

1.272
 1.488
 1.536
 2.003
 3.593
 3.906
 6.953
 6.963
 7.260
 7.377
 7.386



H₄L¹Crystal data and structure refinement for H₄L¹

Identification code	H ₄ L ¹	
Empirical formula	C ₄₆ H ₆₂ N ₄ O ₆	
Formula weight	767.00	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/a	
Unit cell dimensions	a = 16.2476(4) Å	α = 90°.
	b = 11.8888(4) Å	β = 108.632(2)°.
	c = 24.3323(7) Å	γ = 90°.
Volume	4453.8(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.144 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.076 mm ⁻¹	
F(000)	1656	
Crystal size	0.60 x 0.48 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.67 to 28.72°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 11, -31 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	35471	
Independent reflections	11457 [R(int) = 0.1298]	
Completeness to theta = 28.72°	99.4 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9940 and 0.9561	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11457 / 0 / 531	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1606, wR2 = 0.4337	
R indices (all data)	R1 = 0.2300, wR2 = 0.4759	
Largest diff. peak and hole	0.580 and -0.502 e.Å ⁻³	

H₄L²Crystal data and structure refinement for H₄L²

Identification code	H ₄ L ²	
Empirical formula	C ₅₄ H ₈₀ N ₂ O ₆	
Formula weight	853.20	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 26.531(5) Å	α = 90°.
	b = 8.0890(16) Å	β = 114.46(3)°.
	c = 25.787(5) Å	γ = 90°.
Volume	5037.6(17) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.125 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹	
F(000)	1864	
Crystal size	0.36 x 0.32 x 0.32 mm ³	
Theta range for data collection	1.69 to 28.77°.	
Index ranges	-35 ≤ h ≤ 35, -10 ≤ k ≤ 10, -25 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	22107	
Independent reflections	6500 [R(int) = 0.0665]	
Completeness to theta = 28.77°	99.3 %	
Max. and min. transmission	0.9774 and 0.9746	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6500 / 0 / 297	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0796, wR2 = 0.1860	
R indices (all data)	R1 = 0.1446, wR2 = 0.2127	
Largest diff. peak and hole	0.398 and -0.296 e.Å ⁻³	

H₄L³Crystal data and structure refinement for H₄L³.

Identification code	H ₄ L ³	
Empirical formula	C ₅₄ H ₈₀ Cl ₁₀ N ₂ O ₆	
Formula weight	853.20	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	C2/c	
Space group	Monoclinic	
Unit cell dimensions	a = 14.993(5) Å	α = 90°.
	b = 17.182(5) Å	β = 104.334(5)°.
	c = 20.278(5) Å	γ = 90°.
Volume	5061(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.120 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹	
F(000)	1864	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	1.93 to 28.68°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 20, -22 ≤ k ≤ 23, -27 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	28548	
Independent reflections	6460 [R(int) = 0.0839]	
Completeness to theta = 28.68°	98.8 %	
Max. and min. transmission	0.9858 and 0.9858	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6460 / 2 / 314	
Goodness-of-fit on F ²	1.016	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0694, wR2 = 0.1387	
R indices (all data)	R1 = 0.1605, wR2 = 0.1679	
Largest diff. peak and hole	0.354 and -0.251 e.Å ⁻³	

H₄L⁴Crystal data and structure refinement for H₄L⁴.

Identification code	H ₄ L ⁴	
Empirical formula	C72 H107 Cl10 N4 O6	
Formula weight	1124.62	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 14.905 Å	α = 107.98°.
	b = 14.915 Å	β = 105.97°.
	c = 18.447 Å	γ = 106.39°.
Volume	3434.4 Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.088 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.068 mm ⁻¹	
F(000)	1230	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	2.10 to 28.67°.	
Index ranges	-19<=h<=20, -20<=k<=20, -24<=l<=24	
Reflections collected	57606	
Independent reflections	17606 [R(int) = 0.1313]	
Completeness to theta = 28.67°	99.5 %	
Max. and min. transmission	0.9865 and 0.9865	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17606 / 0 / 780	
Goodness-of-fit on F ²	1.084	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1306, wR2 = 0.2577	
R indices (all data)	R1 = 0.2304, wR2 = 0.3032	
Largest diff. peak and hole	0.795 and -0.546 e.Å ⁻³	

[(WOeg)₂L⁴]Crystal data and structure refinement for [(WOeg)₂L⁴].

Identification code	[(WOeg) ₂ L ⁴]	
Empirical formula	C74 H114 N4 O12 W2	
Formula weight	1619.39	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 11.146 Å	α = 90°.
	b = 23.796 Å	β = 106.75°.
	c = 14.599 Å	γ = 90°.
Volume	3707.9 Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.450 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.160 mm ⁻¹	
F(000)	1660	
Crystal size	0.48 x 0.30 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	1.69 to 28.67°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 32, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	27894	
Independent reflections	17148 [R(int) = 0.0402]	
Completeness to theta = 28.67°	99.7 %	
Max. and min. transmission	0.5706 and 0.3123	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17148 / 1 / 886	
Goodness-of-fit on F ²	1.052	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1449	
R indices (all data)	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1553	
Absolute structure parameter	0.893(11)	
Largest diff. peak and hole	1.847 and -1.497 e.Å ⁻³	

H₆L¹ [ZnCl₄]Crystal data and structure refinement for H₆L¹ [ZnCl₄] · 5 CH₃OH.

Identification code	H ₆ L ¹ [ZnCl ₄]	
Empirical formula	C ₄₇ H ₇₈ Cl ₄ N ₂ O ₁₁ Zn	
Formula weight	1054.28	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.265(2) Å	α = 90°.
	b = 24.461(5) Å	β = 90.80(3)°.
	c = 19.756(4) Å	γ = 90°.
Volume	5443.4(19) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.286 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.702 mm ⁻¹	
F(000)	2240	
Crystal size	0.20 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.22 to 28.69°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 10, -32 ≤ k ≤ 28, -24 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	48104	
Independent reflections	13894 [R(int) = 0.1178]	
Completeness to theta = 28.69°	98.8 %	
Max. and min. transmission	0.9331 and 0.8723	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13894 / 0 / 640	
Goodness-of-fit on F ²	0.958	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0787, wR2 = 0.1511	
R indices (all data)	R1 = 0.2073, wR2 = 0.1922	
Largest diff. peak and hole	1.191 and -0.419 e.Å ⁻³	

H₆L¹ [CuCl₄]Crystal data and structure refinement for H₆L¹ [CuCl₄] · 2 CH₃OH.

Identification code	H ₆ L ¹ [CuCl ₄]	
Empirical formula	C ₄₄ H ₆₆ Cl ₄ Cu N ₂ O ₈	
Formula weight	956.33	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 12.922(3) Å	α = 90°.
	b = 21.800(4) Å	β = 99.90(3)°.
	c = 17.239(3) Å	γ = 90°.
Volume	4783.8(17) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.328 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.731 mm ⁻¹	
F(000)	2020	
Crystal size	0.20 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.46 to 28.67°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -29<=k<=29, -22<=l<=23	
Reflections collected	77220	
Independent reflections	12308 [R(int) = 0.1236]	
Completeness to theta = 28.67°	99.7 %	
Max. and min. transmission	0.9305 and 0.8676	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12308 / 0 / 574	
Goodness-of-fit on F ²	1.024	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0711, wR2 = 0.1432	
R indices (all data)	R1 = 0.1518, wR2 = 0.1728	
Largest diff. peak and hole	0.792 and -0.586 e.Å ⁻³	