



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

FENYYLIPYRIDYYLIOKSIIMIN METALLIKOMPLEKSIT

Meeri Ollikainen

Pro gradu -tutkielma
Kemian laitos
Epäorgaaninen kemia
732/2023

FENYYLIPYRIDYYLIOKSIIMIN METALLIKOMPLEKSIT

Ollikainen, Meeri Annika 55026296

Ohjaajat: Dos. Sirpa Jääskeläinen, Dos. Pipsa Hirva

Itä-Suomen yliopisto, Luonnontieteiden, metsätieteiden ja tekniikan tiedekunta
Kemian laitos
Elokuu 2023

TIIVISTELMÄ

Oksiimit ovat monenlaisiin käyttötarkoituksiin sopivia orgaanisia yhdisteitä, joita käytetään esimerkiksi nylonin valmistuksessa, lääketieteellisyydessä, torjunta-aineissa sekä metalli-ionien analyysissä. Yksi tunnetuimmista ja vanhimmista oksiimeista on nikkelin osoituskokeissa käytettävä dimetyyliglyoksiimi. Oksiimeja valmistetaan hydroksyyliamiinin ja aldehydin tai ketonin välisellä kondensaatioreaktiolla. Oksiimit ovat rakenteeltaan muotoa $R_2C=NOH$ ja niillä esiintyy E/Z-isomeriaa.

Fenyyliipyridyylioksiimia käytetään ligandina ja sillä on useampi mahdollinen sitoutumiskohta, joista se voi koordinoitua metalliin eri tavoin riippuen reaktio-oloista. Tämän työn kirjallisuusosassa keskityttiin metalleista iridiumiin, rodiumiin ja kobolttiin, joilla on paljon samankaltaisia ominaisuuksia, koska ne kaikki kuuluvat jaksollisessa järjestelmässä ryhmään 9. Iridium ja rodium kuuluvat platinametalleihinkin ja niiden fenyyliipyridyylioksiimikomplekseja tunnetaan vain muutamia. Sen sijaan koboltin komplekseja tunnetaan enemmän.

Kokeellisessa työssä keskityttiin iridiumiin sekä rodiumiin. Vertailuksi tehtiin yksi synteesi käyttäen platina(IV)-lähtöainetta. Pyrkimyksenä oli löytää uusia rakenteita sekä kehittää synteesi tutkimusryhmässä aiemmin rakenteellisesti karakterisoidulle rodiumkompleksille $[RhCl_2(ppkoH)(ppko)]$. Työssä tehtiin yhteensä 11 erilaista synteesiä, joissa muutettiin reaktioaikaa, liuotinta sekä ligandin deprotonointiin käytettyä emästä. Analysoinnissa käytettiin IR-, 1H -NMR-, sekä UV-Vis-spektroskopiaa sekä alkuaineanalyysia, joista hyödyllisimmäksi todettiin IR-spektroskopia. Yksi uusi platinan kompleksi, $[Pt(ppko)_2]$, karakterisoitiin käyttäen röntgenkristallografiaa sekä saatiin kehiteltyä hyvä synteesi ja tehtyä spektroskooppinen analysointi rodiumkompleksille.

Avainsanat: fenyyliipyridyylioksiimi, iridium, rodium, metallikompleksit, spektroskopia

METAL COMPLEXES OF PHENYL PYRIDYL OXIME

Ollikainen, Meeri Annika 55026296

Supervisors: Dos. Sirpa Jääskeläinen, Dos. Pipsa Hirva

University of Eastern Finland, Faculty of Science, Forestry and Technology
Department of Chemistry
August 2023

ABSTRACT

Oximes are widely used organic compounds. They have applications in various fields like production of nylon, pharmaceuticals, pesticides, and metal analysis. An example of famous oxime is the dimethylglyoxime which is utilized mostly in the analysis of nickel. Oximes are produced with a condensation reaction between hydroxylamine and aldehyde or ketone. The structure of oximes is $R_2C=NOH$. The E/Z isomerism exists among oximes.

Phenyl pyridyl oxime is a common ligand. It is a polydentate ligand and therefore it has multiple donor sites from where it can bond to the central metal atom. The reaction conditions affect the form of bonding. In the literature part of this work the focus was on iridium, rhodium, and cobalt. They share similar characteristics because they all are in group 9 in the periodic table. Iridium and rhodium belong to the platinum metal group. There are not many structures discovered for the iridium or rhodium complexes with phenyl pyridyl oxime as ligand. For cobalt complexes, there are greater number of structures found.

In the practical part, the work was focused on iridium and rhodium. One synthesis was carried out with platinum(IV) for comparison. The main goal was to discover new structures and develop a synthesis for rhodium complex $[RhCl_2(ppkoH)(ppko)]$ previously discovered in the research group. There were in total eleven synthesis completed. The reaction conditions were adjusted in different reactions. The circumstances were for example reaction time, solvent and the base used to deprotonate the ligand. The analytical techniques included IR-, 1H -NMR, and UV-Vis-spectroscopy and elemental analysis. The IR-spectroscopy proved to be most useful. One new complex, $[Pt(ppko)_2]$, was discovered and structurally characterized. In addition, a convenient synthesis was developed for the rhodium complex. The complex was also completely analyzed spectroscopically.

Keywords: phenyl pyridyl oxime, iridium, rhodium, metal complexes, spectroscopy

SISÄLLYS

LYHENTEET.....	5
1. Johdanto.....	6
2. Oksiimit.....	6
2.1. Yleistä.....	6
2.2. Rakenne.....	7
2.3. Sitoutuminen.....	8
2.4. Valmistus.....	9
2.5. Käyttö.....	10
3. Pyridyylioksiimit.....	11
3.1. Rakenne.....	11
3.2. Käyttö.....	12
3.3. Koordinoituminen.....	13
4. Fenyylipyridyylioksiimit.....	14
4.1. Valmistus.....	15
4.2. Koordinoituminen.....	15
4.3. Käyttö.....	15
5. Ryhmän 9 metallit.....	15
5.1. Koboltti.....	16
5.1.1. Yleistä.....	16
5.1.2. Kompleksit.....	16
5.2. Platinametallit.....	21
5.3. Rodium.....	21
5.3.1. Yleistä.....	21
5.3.2. Kompleksit.....	22
5.4. Iridium.....	23
5.4.1. Yleistä.....	23
5.4.2. Kompleksit.....	23
5.5. Muut metallit.....	25
6. Tutkimuksen tavoitteet.....	28
7. Synteetit.....	29
7.1. Iridiumin synteetit.....	30
7.1.1. Synteesi 1.....	30
7.1.2. Synteesi 2.....	30
7.1.3. Synteesi 8.....	30
7.1.4. Synteesi 10.....	31
7.2. Rodiumin synteetit.....	32
7.2.1. Synteesi 3.....	32
7.2.2. Synteetit 4, 5 ja 6.....	33
7.2.3. Synteesi 7.....	33
7.2.4. Synteesi 11.....	33
7.3. Platinan synteesi.....	34

8.	Analyysit.....	35
8.1.	IR-spektroskopia	35
8.2.	¹ H-NMR-spektroskopia	37
8.3.	UV-Vis-spektroskopia	40
8.4.	Alkuaineanalyysi.....	41
9.	Tulokset ja johtopäätökset	42
	KIITOKSET	44
	VIITTEET	45
	LIITTEET.....	48

LYHENTEET

DMF dimetyyliformamidi

DMG dimetyyliyoksiimi

DMSO dimetyylisulfoksidi

ppko deprotonoitunut fenyyl-2-pyridyylioksiimi (fenyylipyridyylioksimaatto)

ppkoH fenyyl-2-pyridyyliketoksiimi

1. Johdanto

Tässä tutkielmassa tarkastellaan fenyylipyridyylioksiimia ligandina ja pyritään muodostamaan sille uusia iridium- ja rodiumkomplekseja. Kirjallisuusosassa tutkitaan myös kobolttia ja sen komplekseja. Oksiimiligandien metallikomplekseja on tutkittu 1960-luvusta lähtien. Niillä on monia erilaisia sovellutuksia erityisesti metallien analyyseissä. Yksi tärkeimmistä oksiimien käyttökohteista on nailonin valmistus.^{1,2}

Koboltti löydettiin jo vuonna 1735 ja sitä esiintyy hyvin laajasti eri puolilla maapalloa pieninä esiintyminä. Se kuuluu ravinnossa merkittäviin hivenaineisiin ja esimerkiksi B12-vitamiini sisältää kobolttia. Iridium ja rodium löydettiin samoihin aikoihin vuonna 1802 ja 1803. Molemmat kuuluvat platinametalleihin ja ovat ominaisuuksiltaan lähellä toisiaan. Ne ovat molemmat väriltään hopeanvalkeita ja kovia metalleja. Taulukossa 1 on koottu kaikkien kolmen metallin ominaisuuksia. Ne kaikki kuuluvat jaksollisessa järjestelmässä ryhmään 9 ja tarkasteltaessa taulukkoa huomataan, kuinka moolimassat, tiheydet ja sulamis- sekä kiehumispisteet kasvavat systemaattisesti mentäessä ryhmää alaspäin.³⁻⁶

Taulukko 1: Koboltin, rodiumin ja iridiumin ominaisuuksia⁶

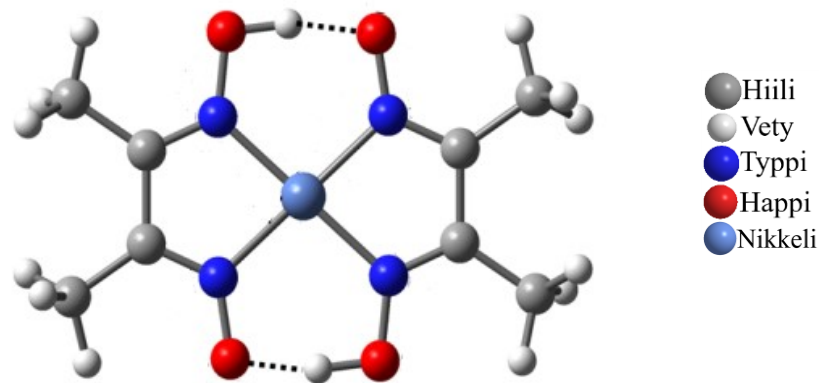
	Koboltti	Rodium	Iridium
Löydetty ³⁻⁵	1735	1803	1802
Moolimassa (g/mol)	58,93	102,91	192,22
Tiheys (cm ⁻³)	8,86	12,40	22,56
Sulamispiste (°C)	1495	1963	2446
Kiehumispiste (°C)	2927	3695	4428

2. Oksiimit

2.1. Yleistä

Oksiimit ovat laajasti käytettyjä orgaanisia yhdisteitä. Ne voidaan jakaa niiden sisältämien ryhmien mukaan hydroksioksiimeihin, oksiimieettereihin sekä oksiimiestereihin. Oksiimeja valmistetaan hydroksyyliamiinin ja aldehydin tai ketonin välisellä reaktiolla.^{7,8}

Esimerkki tunnetuista oksiimeista on dimetyyliyglyoksiimi (DMG), jota on käytetty jo vuodesta 1905 lähtien ja se on yksi ensimmäisistä metallien analysointiin käytetyistä reagensseista ja vanhimmista oksiimeista. DMG toimii kaksihampaisena ligandina ja voi muodostaa stabiileja rakenteita monien eri siirtymämetallien, kuten nikkelin, koboltin ja raudan kanssa. Sitä käytetäänkin yleisesti nikkelin osoituskokeissa, joissa se muodostaa nikkelin kanssa kirkkaanpunaisen sakan. Kuvassa 1 on esitetty nikkolidimetyyliyglyoksiimikompleksin rakenne. Nikkelin ympäristö on tasoneliö ja siihen on sitoutunut kiinni kaksi ligandia N,N-kelaatiolla. Oksiimiryhvät ovat keskenään vetysitoutuneita ja molempien ligandien toinen OH-ryhmä on deprotonoitunut.^{9,10}

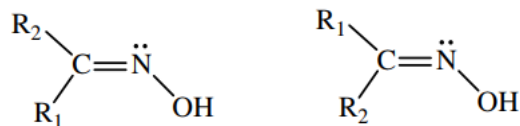


Kuva 1: Nikkelin osoituskokeissa muodostuvan nikkeli dimetyyliglyoksiimikompleksin rakenne¹⁰

Oksiimiryhmien deprotonoituessa, eli protonin irrotessa, muodostuu negatiivisesti varautunut oksimaattoryhmä, joka pystyy stabiloimaan metallien korkeampia hapetusasteita. Siirtymämetallien keskusatomien kyky aktivoida oksiimiryhmiä voi johtaa lisäreaktioihin, mikä tekee oksiimeista kiinnostavan ryhmän koordinaatio- ja synteesikemiallisesti. Yleisimmin oksimaattoryhmät muodostavat metallin kanssa yksiytimisen kompleksin, mutta myös kaksi- ja kolmeytimisiä komplekseja esiintyy.^{11–13}

2.2. Rakenne

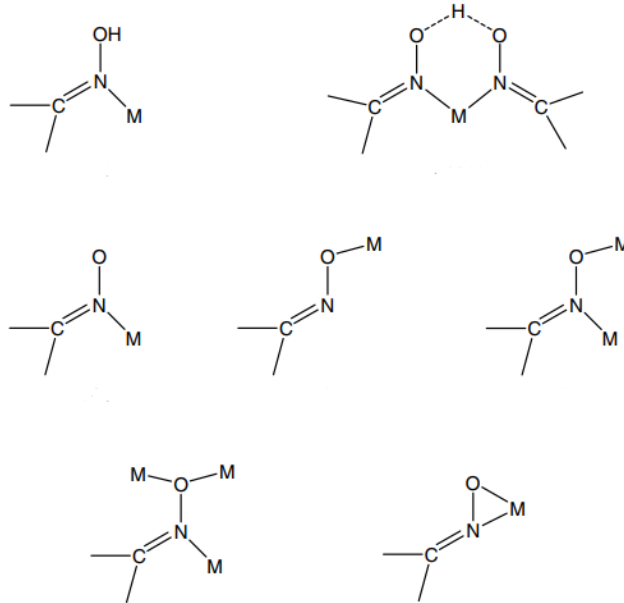
Oksiimit ovat rakenteeltaan muotoa $R_2C=NOH$. Ne kuuluvat imiineihin, jotka määritellään yhdisteiksi, jotka sisältävät hiili-typpikaksoissidoksen.¹⁴ Oksiimien $C=N$ -kaksoissidoksen ympärillä olevien ryhmien perusteella yhdiste nimetään Z- tai E-isomeeriksi (kuva 2). Jos korkeammalla prioriteetilla oleva ryhmä on samalla puolella kuin OH-ryhmä, yhdisteelle annetaan etuliite Z, ja jos vastaavasti korkeamman prioriteetin ryhmä on eri puolella, annetaan etuliite E. Yleensä puhuttaessa oksiimeista, Z-isomeeriä kutsutaan syn-muodoksi ja E-isomeeriä antimuodoksi. Yhdisteessä voi olla myös useampi oksiimiryhmä, jolloin niiden isomeerit nimetään erikseen.¹¹



Kuva 2: Oksiimiryhmien syn-, ja anti-isomeerit¹¹

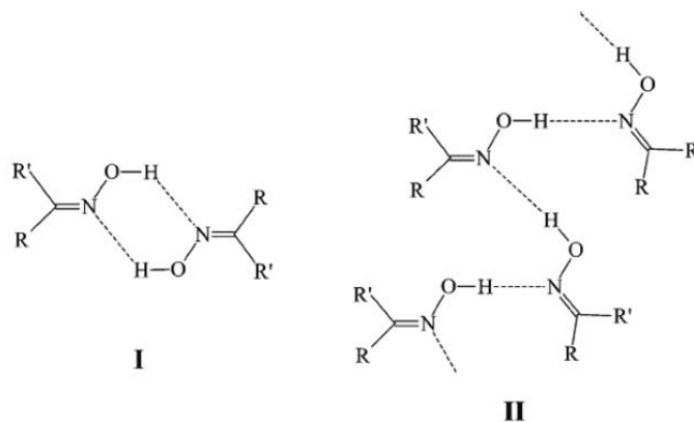
2.3. Sitoutuminen

Oksiimiryhmät voivat toimia yksi- tai useampihampaisina ligandeina. Ne voivat koordinoitua happi- tai typpiatomista tai molemmista ja muodostaa joko silloittavia rakenteita tai kelaattirenkaan. Kuvassa 3 on esitetty 7 erilaista oksiimiryhmien mahdollista koordinaatitapaa. Oksiimiryhmä voi liittyä yhdestä kolmeen metalliatomiin. Rengasmaainen rakenne voi muodostua myös vetysidosten välittämien vuorovaikutusten kautta.¹¹



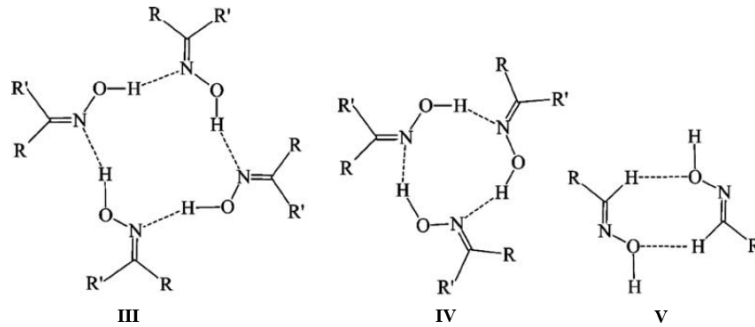
Kuva 3: Oksiimi- ja oksimaattoryhmien erilaiset koordinaatitavat metalliin¹¹

Oksiimiryhmät voivat myös muodostaa vetysidoksia typen, hapen tai vedyn kautta ja olla näin vuorovaikutuksessa keskenään tehden molekyyliyksiköiden kiderakenteita. Yleisin tapa on kahden O-H...N-vetysidoksen muodostuminen, jolloin muodostuu dimeerinen rakenne (I kuvassa 4). Vetysidokset voivat yhdistää useampiakin oksiimiryhmiä muodostaen ketjumaista rakennetta (II, kuva 4).^{11,13}



Kuva 4: Oksiimiryhmien keskinäiset vuorovaikutukset vetysidosten kautta¹¹

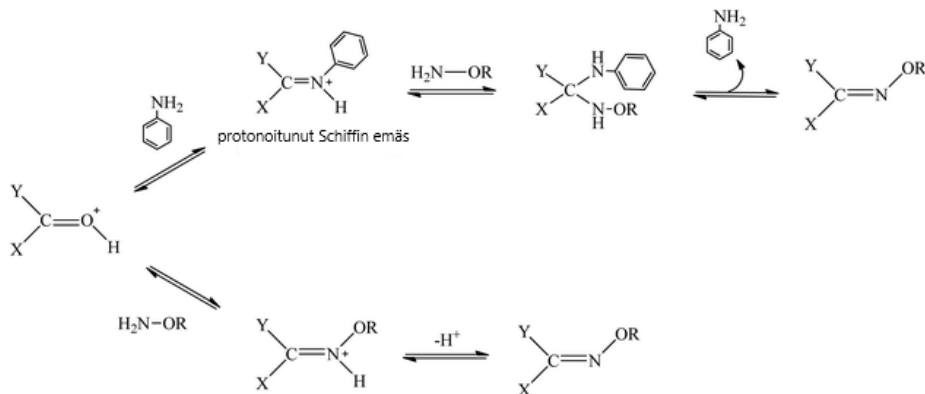
Harvinaisemmin vetysidosten kautta muodostuu tetrameerisiä (III kuvassa 5), trimeerisiä (IV kuvassa 5) sekä $O \cdots H$ -vetysidoksen kautta muodostuneita dimeerirakenteita (V, kuva 5).¹¹



Kuva 5: Harvinaisemmat vetysidosten kautta muodostuneet tetrameeri-, trimeeri- ja dimeerikiderakenteet¹¹

2.4. Valmistus

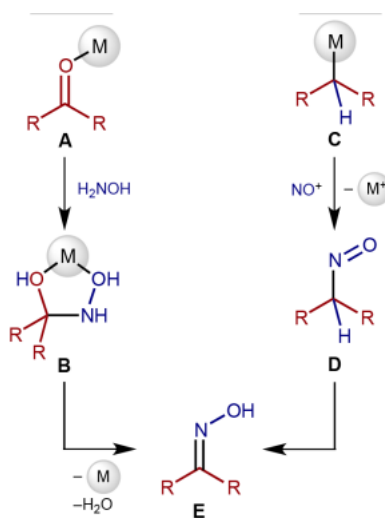
Oksiimeja valmistetaan aldehydin tai ketonin kondensaatioreaktiossa hydroksyyliamiinin kanssa. Kondensaatioreaktioissa jokin pieni molekyyli, yleensä vesi, lohkeaa välistä pois molekyylien liittyessä toisiinsa. Aldehydin reaktiosta syntyy nimen mukaisesti aldoksiimeja $RCH=NOH$, ja ketonin reaktiosta ketoksiimeja $R_2C=NOH$ ($R \neq H$). Reaktiossa voidaan käyttää katalyyttiä, esimerkiksi aniliinia, jolloin protonoituneeseen aldehydiin tai ketoniin sitoutuu ensin aniliiniryhmä ja muodostuu protonoitunut Schiffin emäs. Vasta tämän jälkeen yhdiste reagoi hydroksyyliamiinin kanssa, jota seuraa katalyytin lohkeaminen pois molekyylistä. Reaktiomekanismi on esitetty kuvassa 6. Oksiimeja saadaan valmistettua korkealla saannolla. Reaktiossa aniliini toimii happamana katalyyttinä ja nopeuttaa reaktion etenemistä huomattavasti. Lievästi happamien olojen ja matalien lämpötilojen on todettu lisäävän oksiimisidosten muodostumista. Lämpötila voi olla jopa -20°C . Aniliinin lisäksi muita hyviä katalyyttejä ovat antraniilihappo sekä *p*-aminobentsoehappo.^{2,11,14-16}



Kuva 6: Aniliinikatalysoitu oksiimien valmistus¹⁵

Harvinaisempia menetelmiä oksiimien valmistamiseksi ovat metallivälitteiset reaktiot. Kuvassa 7 on esitetty kaksi erilaista tapaa valmistaa oksiimeja hyödyntäen metallia välittäjäaineena. Vasemmalla puolella kuvassa (A-E) lähtötilanteessa molekyylissä on karboksyyli-ryhmä A, jossa on kiinni metalliatomi. Molekyyliin liitetään koordinoitunut hydroksyyliamiini, joka aiheuttaa solvolyyysireaktion ja jonka seurauksena molekyylistä lohkeaa vesimolekyyli sekä metalliatomi ja oksiimi E muodostuu.²

Toinen metallia hyödyntävä reaktioreitti on esitetty kuvassa 7 oikealla (C-E). Reaktiossa muodostuu väliaine C, johon nitrauksen seurauksena liittyy NO^+ -ioni samanaikaisesti, kun metalli lohkeaa pois. Muodostuneessa molekyylissä D tapahtuu isomeroitireaktio, jossa protonit siirtyvät ja $\text{N}=\text{O}$ -kaksoissidos aukeaa ja muodostuu OH-ryhmä sekä yksinkertainen C-N-sidos vaihtuu C=N-kaksoissidokseksi.²

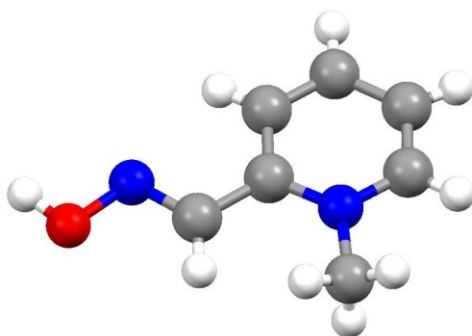


Kuva 7: Metallikatalysoitu oksiimien valmistus²

Oksiimien valmistukseen tarvittavien hydroksyyliamiinien vaikea syntetisointi on rajoittanut oksiimien käyttöä. Synteetit ovat kuitenkin kehittyneet ja on löydetty monia yksinkertaisia tapoja tuottaa hydroksyyliamiineja.¹⁵

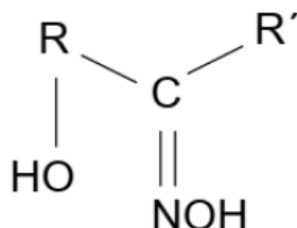
2.5. Käyttö

Oksiimeille on monia käyttökohteita eri teollisuuden aloilla. Materiaaliteollisuudessa pääasiallisin kohde on Nylon 6 -polymeerin, eli nailonin, valmistus sykloheksanonioksiimista¹⁷, mutta oksiimijohdannaisia käytetään myös polymeerien muokkaajina¹⁵, torjunta-aineissa¹⁸ sekä raskasmetallien adsorbentteina¹⁹. Monipuolisia käyttökohteita on paljon myös lääketieteellisuudessa, esimerkiksi antidoottien eli vastamyrkkyjen aktiivisena komponenttina^{20,21} sekä syöpä-,²² masennus-,^{23,24} ja allergialääkkeiden valmistuksessa²⁵. Kuvassa 8 on esitetty organofosforipohjaisten aineiden antidoottina käytetyn pralidoksiimin rakenne²¹. Ruokateollisuudessa oksiimeja käytetään makeutusaineina²⁶ ja niiden avulla voidaan myös erottaa metalleja vesiliuoksista⁷. Oksiimeista voidaan syntetisoida monenlaisia yhdisteitä ja niillä on todettu olevan vielä tutkimattomia mielenkiintoisia magneettisia ominaisuuksia²⁷. Niitä voidaan käyttää myös monenlaisiin eri metalli-ionien analyysiin, kuten konsentroiduiksi, spektrofotometriaan ja uuttamiseen.^{2,22,28,29}



Kuva 8: Organofosfaattimyrkytyksissä vastamyrkkinä käytetyn pralidoksiimin rakenne²¹

β -hydroksyylioksiimit toivat oksiimien käytön teollisuuteen ja niitä käytetään erityisesti metallien erottamiseen. Ne kehitettiin, kun tarvittiin yhdiste, jolla voitaisiin erottaa kuparia. β -hydroksyylioksiimit muodostuvat, kun oksiimiin liitetään hydroksyyli-ryhmä β -asemaan, johon perustuu niiden reaktiivisuus metallien kanssa. Hydroksyyli-ryhmän vety pystyy toimimaan elektroniparin luovuttajana kationimuotoisille metalleille, jolloin muodostuu kelaattiyhdiste. Reaktio vaatii edetäkseen hyvin emäksiset olosuhteet. Kuvassa 9 on esitetty β -hydroksyylioksiimin rakenne tikkumallina. Molekyylillä voi esiintyä joko anti- tai syn- muodossa.⁷

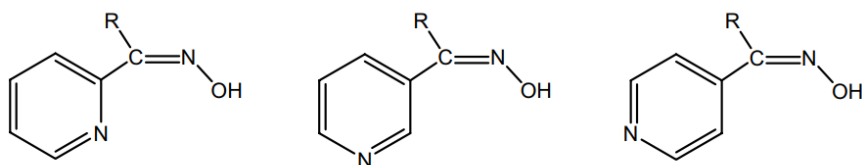


Kuva 9: β -hydroksyylioksiimin perusrakenne⁷

3. Pyridyylioksiimit

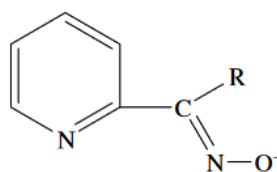
3.1. Rakenne

Yksinkertaisimpien pyridyylioksiimien (py)C(R)NOH rakenteessa pyridyyli-ryhmä on sitoutunut oksiimin hiileen. R voi olla lähtevä tai ei-lähtevä ryhmä. Oksiimiryhmä voi sitoutua hiileen 2-, 3- tai 4-hiilestä pyridyyli-arenkaan. Pyridyylioksiimiligandissa voi olla myös useampi pyridyyli- ja/tai oksiimiryhmä. 2-pyridyylioksiimien tapauksessa on kuitenkin yleisintä, että pyridyyli- ja oksiimiryhmiä on vain yksi. Kuvassa 10 on esitetty 2-, 3-, ja 4-pyridyylioksiimin rakenteet.¹¹



Kuva 10: Pyridyylioksiimin isomeerit¹¹

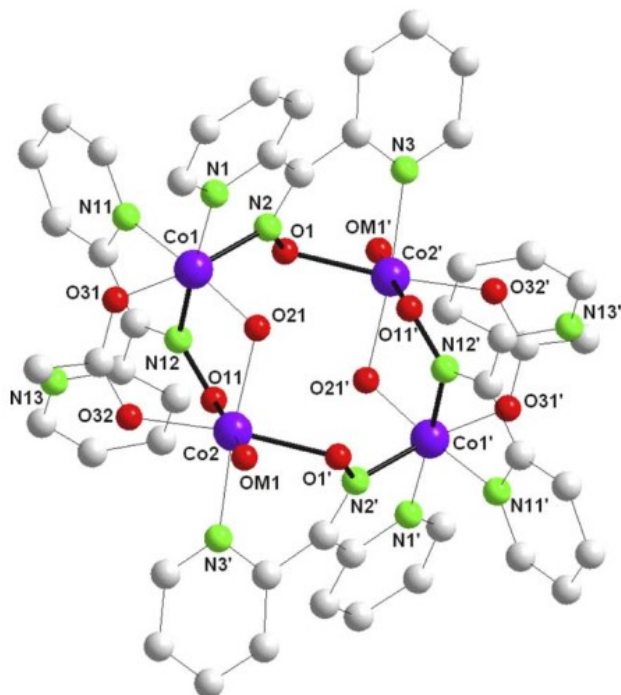
Pyridyylioksiimit voivat esiintyä myös deprotonoituneessa muodossa, jolloin niitä kutsutaan pyridyylioksimaatoksi (py)C(R)NO⁻ (ppko). Kuvassa 11 on esitetty pyridyylioksimaaton rakenne.^{11,12}



Kuva 11: 2-pyridyylioksimaaton rakenne¹¹

3.2. Käyttö

2-pyridyylioksiimeja on käytetty ligandeina jo pitkään. Niitä voidaan käyttää aikaisemmin mainittujen sovellusten lisäksi metallocruunuyhdisteiden (kuva 12) synteisiin sekä homo- ja heterometallisten sekä koordinaatiopolymeeriryhmittymien suunnittelussa. Erityisesti kuparin on todettu muodostavan fenyylipyridyylioksiimin kanssa kolmiytimisiä, rengasmaisia metallocruunurakenteita.^{1,30,31}

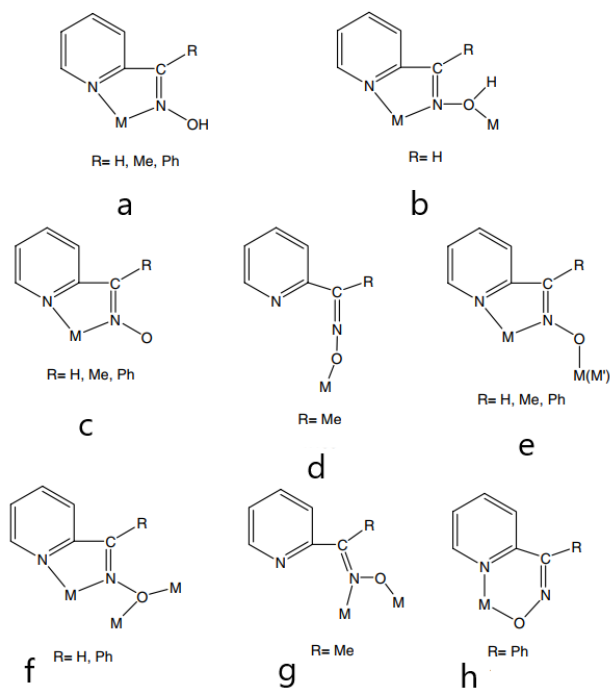


Kuva 12: Erään metallokrununyhdisteen rakenne, valkoiset pallot kuvaavat hiiliä, vedyt poistettu kuvan selkeyttämiseksi^{11,31}

Anionisten, deprotonoituneiden pyridyylioksiimien oksimaattoryhmät voivat toimia myös välittäjänä erilaisille vuorovaikutuksille. Pyridyylioksiimaatto on hyvin monikäyttöinen ja yleisesti käytetty ligandi erilaisiin tutkimustarkoituksiin erityisesti yksimolekyylisten magneettien (”single-molecule”) ja suoraketjuisten magneettien (”single-chain”) parissa.^{11,31,32}

3.3. Koordinoituminen

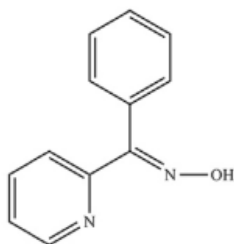
2-pyridyylioksiimien anionit voivat muodostaa sidoksen yhdestä kolmeen metalli-ionin kanssa. Pyridyylioksiimeissa on kolme eri sitoutumiskohtaa, josta ne voivat koordinoitua metalleihin eli ne ovat monihampaisia ligandeja. Useassa tapauksessa metalli muodostaa ligandin kanssa viisiatomisen kelaattirenkaan, mutta myös kuusiatominen rengas on mahdollinen. Pyridyylioksiimit voivat muodostaa myös silloittavan tai terminaalisen rakenteen. Kuvassa 13 on esitetty erilaisia koordinoitumistapoja. Kuvassa a-c sekä e ja h ovat kelaattirakenteita, d terminaalinen ja f-g silloittavia rakenteita.^{11,33,34}



Kuva 13: 2-pyridyylioksiimin koordinaatiotavat metallikomplekseissa¹¹

4. Fenyylipyridyylioksiimit

Fenyylipyridyylioksiimi tunnetaan myös nimillä fenyyl-2-pyridyylioksiimi, fenyylipyridyyliketoksiimi ja fenyyl-2-pyridyyliketonioksiimi.^{11,35,36} Tässä tutkielmassa siitä käytetään lyhennettä ppkoH ja sen deprotonoidusta oksimaattomuodosta lyhennettä ppko. Fenyylipyridyylioksiimi koostuu bentseeni- ja pyridiinirenkaasta sekä oksimiryhmästä. Sen rakenne on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14: Fenyyl-2-pyridyylioksiimin rakenne esitettyä tikkumallina³⁵

4.1. Valmistus

Fenyylipyridyylioksiimia valmistetaan sekoittamalla fenyyl-2-pyridonia ja hydroksyyliamiinihydrokloridia vesiliuoksessa kylmässä vedessä. Liuokseen lisätään erissä natriumhydroksidia ja sekoitetaan 4 h jäävedessä, jonka jälkeen liuosta pidetään 40h huoneenlämpötilassa. Liuokseen muodostuu vaaleanpunainen saostuma, joka erotetaan ja sen pH-arvo säädetään suolahapolla 5-6 välille ja saostuma suodatetaan sekä kuivataan.³⁷

4.2. Koordinoituminen

On havaittu, että yksiytimisissä yhdisteissä ligandi sitoutuu N,N-kelaatiolla sekä oksiimiryhmän että pyridiinirenkään typpi-atomeista metalliin. Moniytimisissä yhdisteissä ligandi voi sitoutua myös happiatomin kautta. Sitoutumiseen vaikuttavat eri olosuhteet, kuten käytetty metalli, vastaionit sekä mooliosuudet. Lämpötilan vaikutuksista ppkoH-ligandin muodostamiin yhdisteisiin on tehty hyvin vähän tutkimusta. Myös liuoksen pH-arvon on huomattu vaikuttavan ligandin sitoutumiskykyyn ja muodostuvan kompleksin rakenteeseen.^{1,29}

ppkoH- tai ppko-ligandi voi liittyä metalliin joko molempien typpi-atomien kautta N,N-kelaatiolla, tai vain oksiimiryhmän typpi-atomin tai happiatomin kautta. Ligandi voi myös liittyä metalliin sekä happiatomin, että typpi-atomin kautta. Kaksivalenssiset 3d-metallit suosivat sitoutumista typpi-atomeihin ja kolmivalenssiset 3d- tai 4f-metallit suosivat sitoutumista oksimaattoryhmän happiatomiin.^{11,32,34}

4.3. Käyttö

Fenyylipyridyylioksiimia käytetään useimmiten ligandina. Sen sisältävillä metallikomplekseilla on muiden ligandien komplekseihin verrattuna parempi liukoisuus, ja ne ovat mukautuvampia niiden sisältämien happamien ryhmien sekä pienen molekyyllipainon ansiosta. Fenyylipyridyylioksiimia voidaan käyttää myös esimerkiksi potentiometrisissä sekä spektrofotometrisissä kupari(II)-ionin määrityksissä.²⁹

5. Ryhmän 9 metallit

Jaksollisessa järjestelmässä ryhmään 9 kuuluvat koboltti, rodium, iridium ja meitnerium. Tässä tutkielmassa keskitytään kolmeen ensimmäiseen. Yhteistä näille kaikille on se, että ne kuuluvat siirtymämetalleihin ja omaavat siten samankaltaisia ominaisuuksia, joita jo sivuttiin johdanto-osion taulukossa 1.

5.1. Koboltti

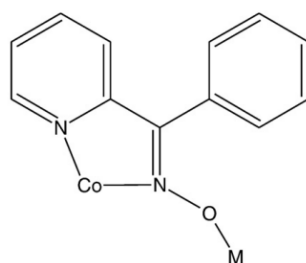
5.1.1. Yleistä

Koboltti tunnetaan sen sinertävästä väristä, jota käytetään muun muassa keramiikassa sekä lasituksissa. Kiillotettu koboltti on vaaleanhopeaista sinisellä sävyllä. Kobolttia esiintyy harvoin puhtaana mineraalina ja yleisemmin se on sekoitus eri mineraaleja. Sitä löydetään pääasiassa sivutuotteena louhittaessa esimerkiksi rautaa, nikkeliä, kuparia tai sinkkiä. Suurimmat kobolttiesiintymät löytyvät Kongosta, Kiinasta, Venäjältä sekä Kanadasta. Myös Suomessa sitä esiintyy jonkin verran.³

Koboltilla esiintyy kaksi allotrooppia, joista toinen on sivukeskeinen kuutiollinen muoto ja toinen heksagoninen tiivispakkaus. Koboltin yleisimmät hapetusasteet ovat +2 ja +3. Myös hapetusasteita +4, +1, 0 ja -1 esiintyy. Koboltin elektronikonfiguraatio on $[\text{Ar}]3d^74s^2$.³

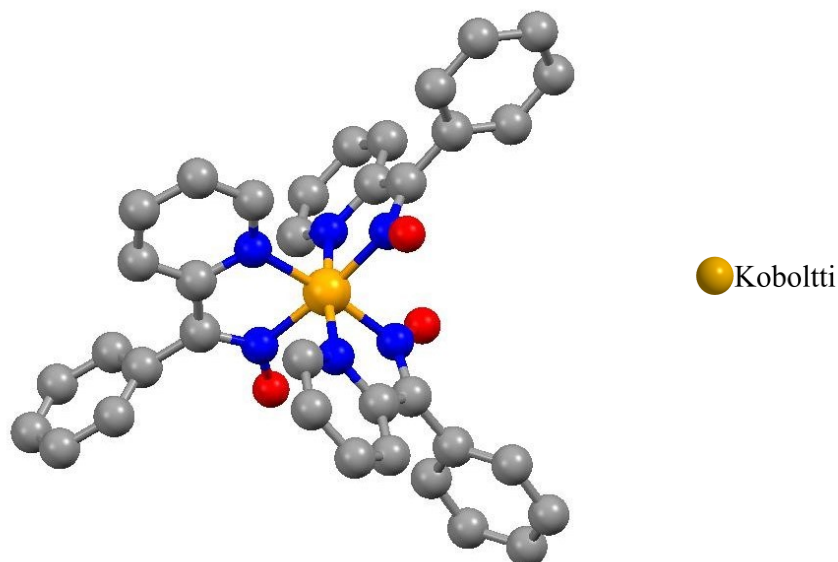
5.1.2. Kompleksit

Koboltti(II) sekä koboltti(III) ovat mielenkiintoisia koordinaatiokompleksien keskusatomeja. Oksimaattoligandien kobolttikompleksit ovat kuitenkin harvinaisia. Moniytimisillä kobolttikomplekseilla on myös huomattu olevan lupaavia magneettisia ominaisuuksia. Esimerkki moniytimiseen kobolttikompleksiin koordinoituneesta ligandista on esitetty kuvassa 15. Toinen metalli voi olla jokin pääryhmän alkuaine (kuvassa M).^{30,35,38}



Kuva 15: Esimerkki ppko-ligandin sitoutumisesta kobolttiin³⁸

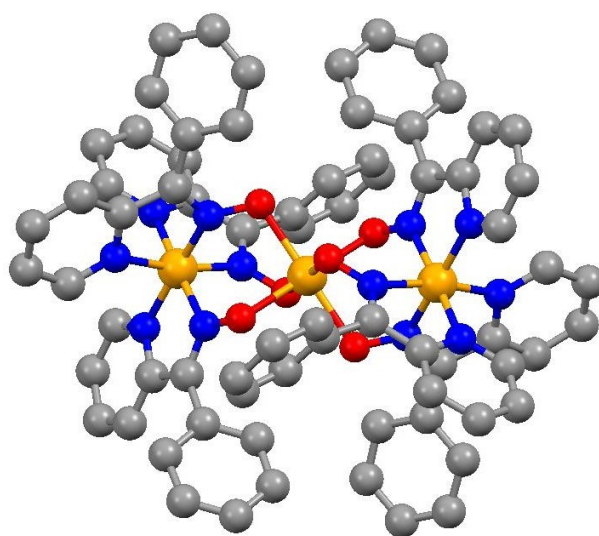
Kuvassa 16 on esitetty esimerkki yhdestä koboltin ja fenyylipyridyylioksiimiligandin muodostamasta kompleksista. Yhdisteen synteesissä käytettiin kobolttiasetaattia ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) sekä fenyylipyridyylioksiimia. Molempia reagensseja lisättiin yhtä paljon ja liuottimena käytettiin asetonitriiliä, johon oli sekoitettu dimetyyliformamidia kiteiden laadun parantamiseksi. Liuosta refluksoitettiin muutaman tunnin ajan, jonka jälkeen sen annettiin kiteytyä suljetussa kolvissa muutaman viikon ajan. Synteesissä muodostui oransseja kiteitä, joiden saanto oli noin 70%.³⁰



Kuva 16: Kolme ppko-ligandia sisältävä kompleksi $[\text{Co}(\text{ppko})_3]^{30}$

Muodostuneessa yhdisteessä kobolttiin on koordinoitunut oktaedrisesti kolme ppko-ligandia kaksihampaisesti typpi-atomeiden kautta muodostaen kolme kelaattirengasta. Ytimenä olevan koboltti-ionin hapetusluku on +3. Kaikki oksiimien OH-ryhmät ovat deprotonoituneet ja happiatomit ovat terminaalisia, mikä tekee rakenteesta mielenkiintoisen ja poikkeavan.³⁰

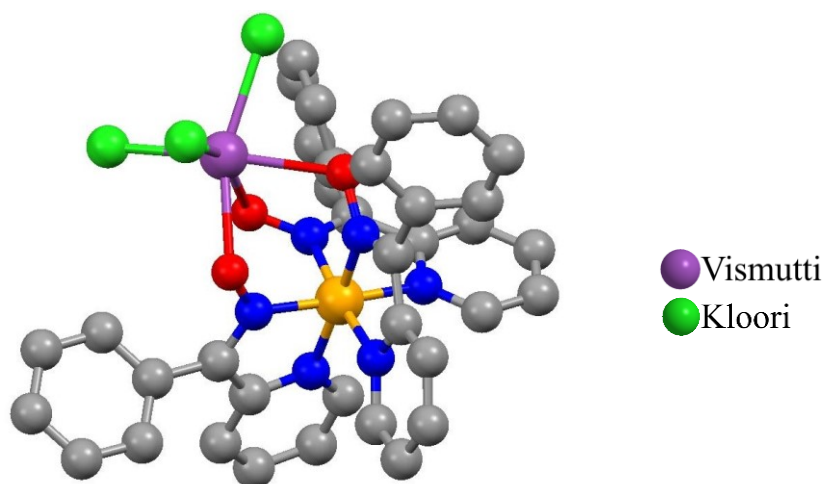
Kuvassa 17 esitetty kompleksi muodostui refluksoimalla kahden tunnin ajan kobolttikloridin ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), fenyyl-2-pyridiyylioksiimin, tetrametyyliammoniumhydroksidin (Me_4NOH) sekä ammoniumheksafluorofosfaatin (NH_4PF_6) seosta. Liuottimena käytettiin joko metanolia tai asetonitriliä ja lähtöaineita sekoitettiin 1:2:2:1 suhteessa. Liuokseen lisättiin dietyylieetteriä ja jätettiin haihtumaan, jolloin tummanpunaisten kiteiden saannoksi saatiin yli 50%.^{12,30}



Kuva 17: Kuusi ppko-ligandia sisältävä kompleksi $[\text{Co}_3\{\text{ppko}\}_6](\text{PF}_6)_2$ ³⁰

Synteesistä muodostuu lineaarinen, kolmiytiminen kationi, jonka keskimäinen koboltti-ionin ympäristö on oktaedrinen ja siihen on sitoutunut kuusi ppko-ligandia happiatomeista. Reunoilla olevien terminaalisten koboltti-ionien ympäristöt ovat myös oktaedrisia ja kobolttiatomeihin on sitoutunut kolme ligandia N,N-kelaatiolla. Keskimäinen koboltti-ioni on hapetusluvultaan +2 ja terminaaliset koboltti-ionit ovat hapetusluviltaan +3. Yhdisteessä on yhteensä kuusi fenyyl-2-pyridyylioksiimiligandia, jotka ovat sitoutuneet kolmihampaisesti molemmista typpi-atomeista sekä happiatomista. Kolme oksimaattoryhmän typpi-atomia ovat toisiinsa nähden cis-asemassa.^{12,30}

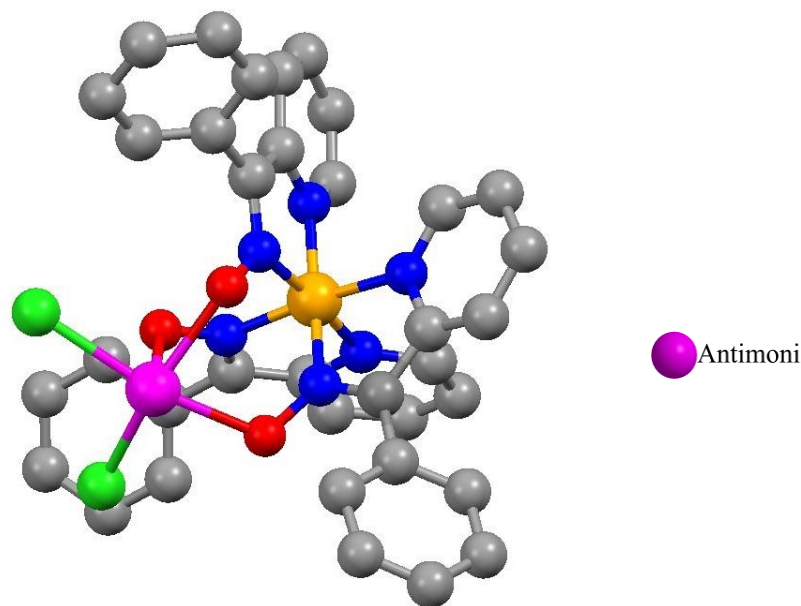
On mahdollista, että muodostuu myös useampaa kuin yhtä metallia sisältäviä heterometallisia komplekseja. Kobolttidiperklooraattia ($\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), fenyyl-2-pyridyylioksiimiligandia, natriummetoksidia (CH_3ONa), asetonitriiliä (CH_3CN) sekä vismuttitrikloridia (BiCl_3) sekoittamalla ja suodattamalla liuoksen sekä jättämällä sen haihtumaan hitaasti, saatiin syntymään kuvan 18 vismuttia ja kobolttia sisältävä kompleksi.³⁸



Kuva 18: Kaksiytiminen vismuttikobolttikompleksi $[\text{Bi}^{\text{III}}\text{Cl}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{ppko})_3]^{\text{38}}$

Vismuttitrikloridiin on liittynyt kolme ligandia deprotonoituneen hapen kautta. Vismuttiin koordinoituvat happiatomit muodostavat trigonaalisen tason. Kobolttiin on kiinnittynyt kolme ppko-ligandia N,N-kelaatiolla oktaedrisesti. Sekä vismutin että kobolttin hapetusluku on +3 ja kompleksi on neutraali. Yhdisteen IR-spektrissä on näkyvissä heikko, leveä värähdys ν_{OH} 3062cm^{-1} kohdalla, heikko, terävä värähdys $\nu_{\text{C=N}}$ 1597cm^{-1} sekä keskivahva värähdys $\nu_{\text{N-O}}$ 1210cm^{-1} kohdalla.³⁸

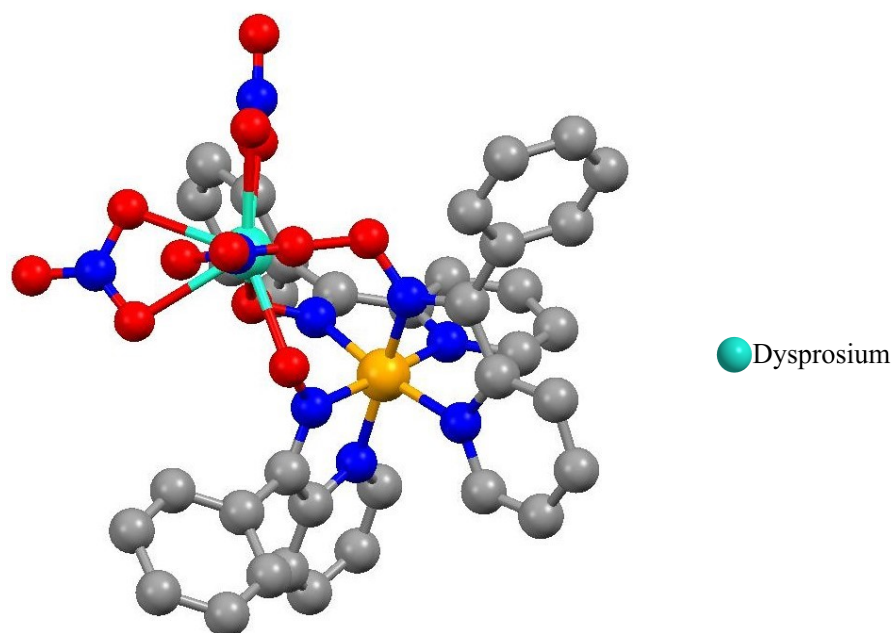
Samalla menetelmällä, mutta vaihtamalla asetonitriilin metanoliin sekä vismuttitrikloridin antimonitrikloridiin syntyi kuvan 19 antimonia ja kobolttia sisältävä kompleksi. Synteesissä syntyi paljon sivutuotteita ja puhtaan yhdisteen erottaminen oli vaikeaa.³⁸



Kuva 19: Kaksiytiminen antimonikobolttikompleksi $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{ppko})_3]\text{ClO}_4^-$ ³⁸

Kuvan 19 yhdiste on kaksiytimisen, kationisen kobolttiantimonikompleksin perklooraattisuola. Kuten kuvan 18 yhdisteessä, antimoniin on liittynyt ppko-ligandi happiatomien kautta. Yksi kloroligandi on lohjennut ja liittynyt sivutuotteena syntyvään $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{ppko})_3(\text{ppkoH})]$ -yhdisteeseen. Antimonin ympäristö on koordinoitunut trigonaalisena bipyramidina. Kobolttiin on liittynyt kolme ligandia samalla tavalla kuin vismutti-kobolttiyhdisteessä kuvassa 18.³⁸

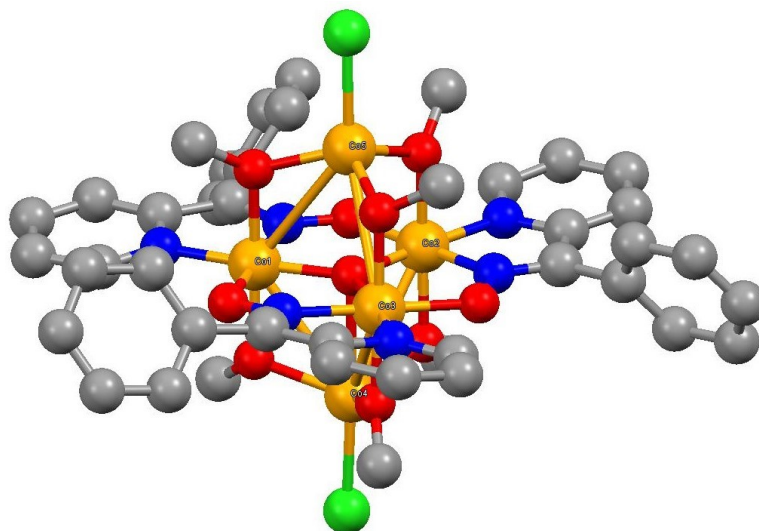
Kuvan 20 kompleksin muodostamiseksi valmistettiin 0,20 mmol kobolttidiperklooraattia $(\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ ja 0,40 mmol dysprosium(III)nitraattiheksahydraattia $(\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ sisältävä liuos, joka liuotettiin 15 ml:aan metanolia. Lisäksi valmistettiin 1,20 mmol ppkoH-ligandia ja 1,20 mmol natriummetoksidia (NaOCH_3) sisältävä liuos samaan määrään metanolia. Seokset yhdistettiin ja seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 40 minuuttia. Sekoituksen jälkeen liuos suodatettiin ja se jätettiin avoimeen kolviin haihtumaan, jolloin noin kolmen päivän kuluttua saatiin oransseja kiteitä, joiden saanto on noin 40 %.³³



Kuva 20: Dysprosiumkobolttikompleksi $[\text{CoDy}(\text{ppko})_3(\text{NO}_3)_3]^{33}$

Dysprosiumatomiin on liittynyt kolme ppko-ligandia deprotonoituneen hapen kautta. Lisäksi siihen on liittynyt kuusi muuta happiatomia, jotka ovat kiinni kolmessa kaksihampaisessa nitraattoryhmässä. Dysprosiumin ympäristön koordinaatio on kolmikärkinen trigonaalinen prisma. Koboltin ympäristö on koordinoitunut oktaedrisesti ja ligandit ovat liittyneet siihen typpi-atomeista muodostaen kelaattirenkaita. Sekä koboltin että dysprosiumin hapetusluku on +3 yhdisteessä.³³

Kun ppkoH-ligandi reagoi kobolttikloridin kanssa, muodostui kuvan 21 kompleksi. Synteesissä sekoitettiin 0,5 mmol fenyyl-2-pyridylyoksiimia ja 0,5 mmol kidevedellistä kobolttikloridia $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 20 ml metanoliliuoksessa. Katalyytiksi lisättiin 1 mmol trietyyliamiinia ja sekoitettiin kuuden tunnin ajan. Seos suodatettiin ja suodos jätettiin erottumaan. Kuuden viikon jälkeen saatiin 53 % saannolla punaisia kiteitä.³⁷



Kuva 21: Viiden koboltin muodostama trigonaalinen bipyramidi rakenne $[\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{O})_3\}_2\{\text{Co}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{ppko})_3\}\text{Cl}_2]^{37}$

Keskellä on ekvatoriaalinen $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$ -rakenne, joka on muodostunut Co1-, Co2- ja Co3-ioneista ja keskellä olevasta happiatomista ja kolme deprotonoitunutta ppko-ligandia on liittynyt siihen. Keskellä olevien kobolttien hapetusaste on +3 ja niihin on koordinoitunut oktaedrisesti molemmat oksiimin tyypiatomit muodostaen kelaattirenkaan, ja yksi happiatomi, keskellä keskusatomina oleva happiatomi sekä kaksi CH_3O^- -anionia. Kärkiasemissa oleviin kobolttiatomeihin Co4 ja Co5 on kiinnittynyt kloroligandit ja ne ovat hapetusluvultaan +2. Ne ovat koordinoituneet tetraedrisesti klooriatomiin, sekä kolmeen CH_3O^- -anionin happiatomiin. Yhdisteessä on kiinni kuusi CH_3O^- -anionia, jotka sitovat Co4 ja Co5 atomit keskellä oleviin koboltti-ioneihin. Yhdiste muodostaa trigonaalisen bipyramidikonfiguraation.³⁷

Koboltille on löydetty paljon fenyylipyridyylioksiimin metallikomplekseja verrattuna muihin tarkasteltuihin metalleihin. Sille on löydetty myös moniytimisiä ja heterometallisia komplekseja, joita ei iridiumille ja rodiumille löydy.

5.2. Platinametallit

Platinametallien ryhmään kuuluvat rutenium, rodium, palladium, osmium, iridium sekä platina. Tyypillistä ryhmän metalleille on hopeanvalkea väri sekä heikko reaktiivisuus. Yleisesti ryhmän metalleja käytetään katalyytteinä. Platinaryhmän metallit vaativat monimutkaisia käsittelyjä, jotta niitä saadaan erotettua tai tunnistettua, minkä takia niitä on tutkittu vähemmän kuin esimerkiksi kultaa ja hopeaa.³⁹⁻⁴¹

Platinaryhmän mineraaleja esiintyy hyvin hajanaisesti muiden mineraalien seassa ja niitä pyritään erottamaan lähinnä kupari- ja nikkelisulfiiteista, jolloin niiden saanto on 15–20 % luokkaa. Pääosa maailman platinametalliesiintymistä on Etelä-Afrikassa.^{39,41} Kuitenkin myös Suomesta on löydetty pieniä esiintymiä mm. Seitäperän, Kaavin sekä Kuopion kaivoksilta.⁴²

5.3. Rodium

5.3.1. Yleistä

Rodium kuuluu platinametallien ryhmään ja on väriltään hopeanvalkeaa. Se muodostaa yleensä roosanvärisiä suoloja, josta se on saanut nimensä. Rodiumia ei löydy luonnosta minkään mineraalin päämetallina, vaan pienempinä pitoisuuksina esimerkiksi sulfiittimineraaleista. Rodiumia saadaankin nikkelin ja kuparin erotuksessa sivutuotteena. Yksi rodiumia sisältävistä mineraaleista on irarsiitti.^{4,39,41}

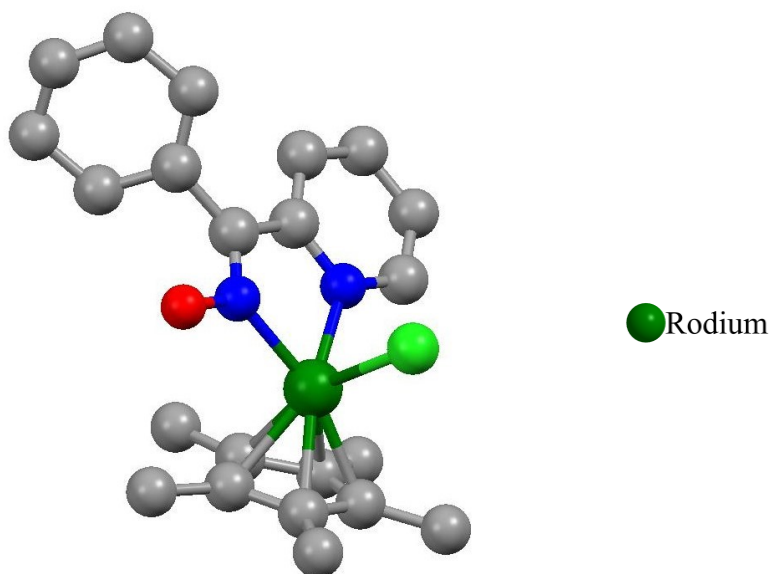
Rodiumia käytetään yleisimmin platinan kovettamiseen, mutta myös esimerkiksi optisten laitteiden heijastavien pintojen tuotannossa. Platinan ja rodiumin seosta käytetään katalyytteinä erityisen kuumissa kemiallisissa ympäristöissä ja typpihapon valmistuksessa.⁴

Luonnossa rodiumilla esiintyy vain yhtä isotooppia, ^{103}Rh . Muuten sillä on useita muita isotooppeja.⁶ Yleisimmin komplekseissa rodiumin hapetusaste on +1, +3 tai +6. Sillä on kuitenkin myös hapetusasteet +2, +4 sekä +5. Rodiumin elektronikonfiguraatio on $[\text{Kr}]4d^85s^1$.⁴

Puhdas rodium ei liukene muiden platinametallien tavoin kylläisiinkään happoihin tai edes kuningasveteen. Se saadaan liuotettua kaliumvetysulfaatin ja kuuman kylläisen rikkihapon seokseen sekä kuuman kylläisen suolahapon ja natriumperklooraatin seokseen.⁴

5.3.2. Kompleksit

Kuvan 22 yhdisteen valmistamiseksi liuotettiin 10 ml kuivaan metanoliin 0,1 mmol rodiumkloridia ($\text{RhCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), 0,2 mmol ppkoH-ligandia sekä ammoniumheksafluorofosfaattia. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä kahdeksan tuntia, jonka jälkeen liuotin haihdutettiin ja jäännös liuotettiin dikloorimetaaniin. Liuos suodatettiin seliitin läpi, suodos väkevöitiin yhdeksi millilitraksi, ylimäärä heksaania lisättiin saosteeksi ja sakka kerättiin sekä kuivattiin vakuuissa. Tuotteen saannoksi saatiin 87 % ja se muodosti keltaisia kiteitä. Muodostunut kompleksi oli kationinen ja sillä oli vastainioni PF_6 .³⁴



Kuva 22: Rodiumkompleksi $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{pyC}(\text{Ph})\text{NOH}\}\text{Cl}](\text{PF}_6)$ ³⁴

Rodiumin hapetusluku kompleksissa on +3. Siihen on sitoutunut ppkoH-ligandi typpi-atomeista, yksi kloroligandi sekä viidellä sidoksella syklopentadienylin hiiliatomit.³⁴

Rodiumin fenyylipyridiyylioksiimin kanssa muodostamia metallikomplekseja ei ole löydetty monta. Ilman fenyylirengasta olevia rakenteita löytyy muutama enemmän.

5.4. Iridium

5.4.1. Yleistä

Iridiumin katsotaan kuuluvan platinametalleihin samoin kuin rodiumin ja omaavan samat platinaryhmän ominaisuudet. Väriltään se on hopeanvalkea kuten rodium. Se on hyvin tiheä ja harvinainen metalli. Iridium on nimetty kreikkalaisen sateenkaaren jumalatar Iriksen mukaan. Nimi johtuu iridiumin muodostamien suolojen monivärisyydestä.^{5,39,41}

Puhtaalla iridiumilla on harvoja käyttötarkoituksia, mutta sen ja platinan metalliseos on monikäyttöinen ja siitä voidaan valmistaa esimerkiksi kirurgisia neuloja ja nastoja. Myös kansainvälinen kilogramman standardimalli on valmistettu 90 % platinan ja 10 % iridiumin seoksesta.⁵

Iridium ei liukene kuningasveteen tai happoihin edes lämmitettäessä. Sen on todettu kuitenkin liukenevan väkevään, 125–150°C kloorivetyhappoon, johon on sekoitettu natriumperklooraattia. Metallin stabiiliuden sekä sen harvinaisuuden ja korkean hinnan vuoksi sen liukoisuudesta on tehty hyvin vähän tutkimusta.^{5,43}

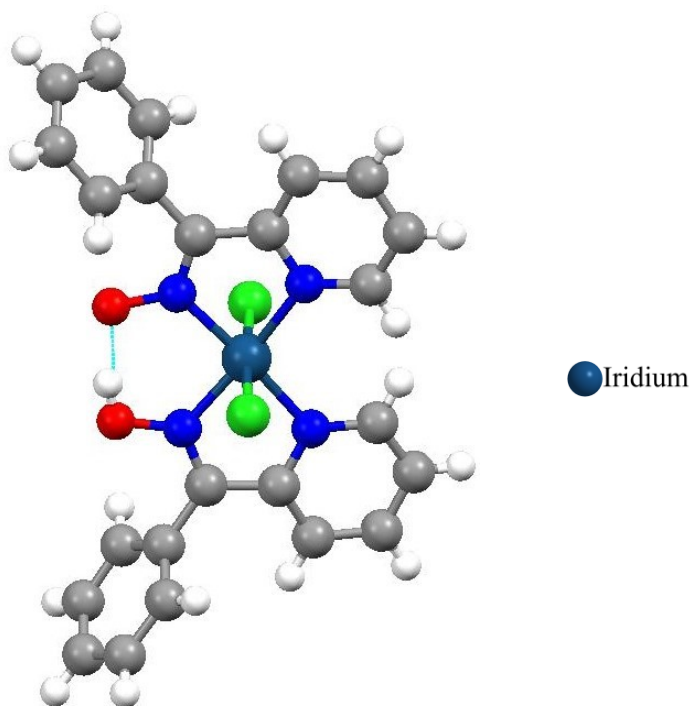
Kuten rodiumia, myöskään iridiumia ei löydy minkään mineraalin päämetallina ja sitä saadaan pääasiassa nikkelin ja kuparin tuotannon sivutuotteena. Tärkein iridiumin lähde on iridosmiinimineraali. Iridiumia löytyy myös irarsiittimineraalista sekä osmiridiumista. Iridiumia on löydetty eniten Etelä-Afrikasta, Myanmarista, Venäjältä, Australiasta, Brasiliasta sekä Yhdysvalloista. Myös Suomessa on pieniä esiintymiä.^{39,41,42}

Luonnossa iridiumista esiintyy kahta isotooppia; ¹⁹¹Ir ja ¹⁹³Ir. Iridium voi olla hapetusasteeltaan -3 ja +9 väliltä^{44,45}. Komplekseissa hapetusaste on yleisimmin +1, +3 tai +4, mutta niitä on kuitenkin havaittu kaikilla muilla hapetusasteilla paitsi +2. Iridiumin elektronikonfiguraatio on [Xe]4f¹⁴5d⁹.^{5,42,45,46}

5.4.2. Kompleksit

Reaktio-olot kuten liuotin, reaktioaika ja lämpötila vaikuttavat kompleksien muodostumiseen. Iridiumin komplekseja eri oksiimiligandien kanssa on löydetty yhteensä 11 tähän mennessä. Fenyylipyridyyliksiimin kanssa niitä ei ole juurikaan.³⁵

Kun iridium(III)kloridi (IrCl₃·H₂O) reagoi fenyylipyridyylitetoksiimin kanssa metanoliliuoksessa muodostui kuvan 23 kompleksi. Emäksenä reaktiossa käytettiin natriummetoksidia (MeONa). Synteesissä punnittiin aluksi 0,5 mmol iridium(III)kloridia, 0,5 mmol fenyylipyridyylitetoksiimia, 1,5 mmol natriummetoksidia ja lisättiin 20 ml metanolia ja sekoitettiin noin tunnin ajan. Liuos suodatettiin ja liuotinta haihdutettiin hitaasti. Kolmen päivän jälkeen saatiin tummanpunaisia neulamaisia kiteitä, joiden saannoksi saatiin noin 46 %.³⁵

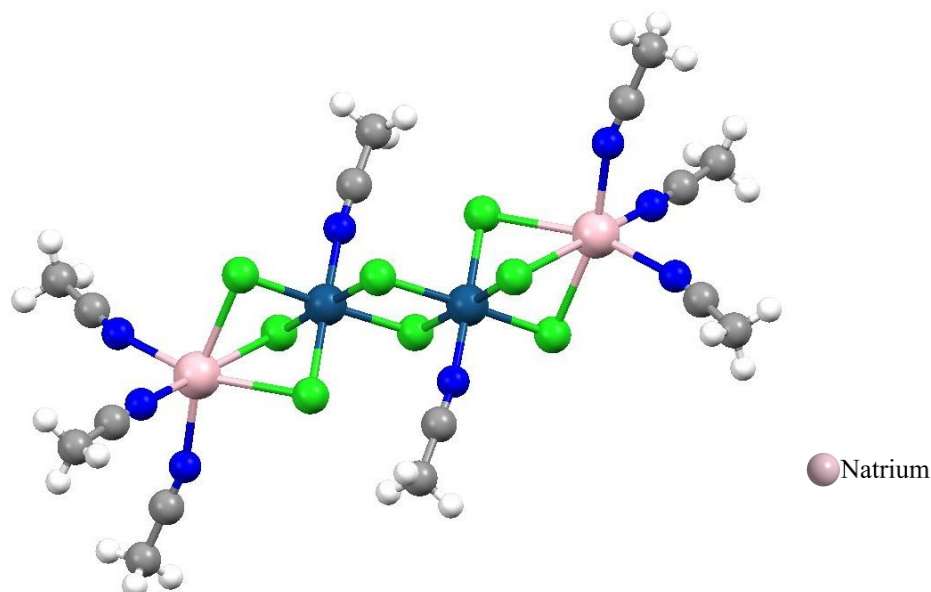


Kuva 23: Iridiumin kompleksi $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppko})(\text{ppkoH})\text{Cl}_2]^{35}$

Iridium(III)kloridista muodostuneessa kuvan 23 yksiytimisessä kompleksissa keskusatomin ympäristö on oktaedrinen ja iridiumin hapetusluku on +3. Kloroligandit ovat liittyneet trans-asetassa toisiinsa nähden ja fenyyl-2-pyridyylioksiimiligandeja on sitoutunut kaksi, joista molemmat ovat sitoutuneet kaksihampaisesti typpi-atomeista renkaasta sekä oksiiimista muodostaen viisiatomisen kelaattirenkaan. Protonoidun ligandin ja deprotonoituneen hydroksyyli-ryhmän välillä on vetysidos.³⁵

Yhdisteen ominaisuuksia tutkittaessa, on voitu todistaa sen olevan diamagneettinen. Lisäksi IR-spektrin avulla voitiin todistaa ppko/ppkoH-ligandin läsnäolo kompleksissa. Ligandi muodostaa IR-spektriin OH-ryhmän värähdyksellä ν_{OH} heikon värähdyksen 3083 cm^{-1} kohdalle. Typen sidokset muodostavat keskivahvat värähdykset $\nu_{\text{C=N}}$ 1464 cm^{-1} sekä $\nu_{\text{N-O}}$ 1130 cm^{-1} kohdalle.³⁵

Käyttämällä samaa synteesiä ja samoja määriä reagensseja, mutta vaihtamalla metanolin asetonitriiliin (CH_3CN), saatiin muodostettua kuvan 24 yhdiste. Kiteet olivat tummanpunaisia ja kuutiomaisia, ja niiden seassa oli keltaista epäpuhtautta, joka esti esimerkiksi spektrien mittaamisen.³⁵



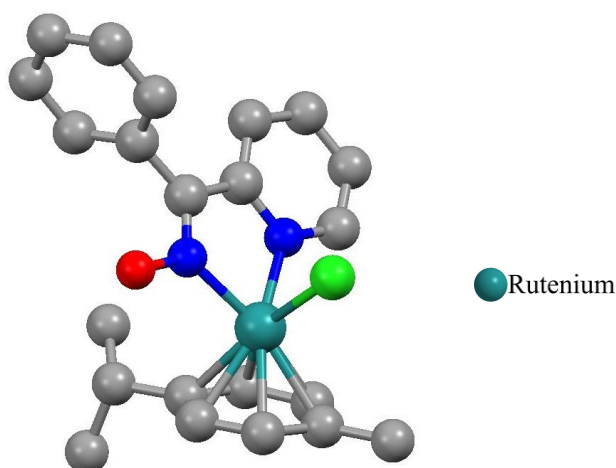
Kuva 24: $[\text{Na}_2\text{Ir}^{\text{III}}_2\text{Cl}_8(\text{CH}_3\text{CN})_8]$ -yhdisteen rakenne³⁵

Kuvan 24 yhdiste on reaktiossa muodostunut iridiumin ja natriumin aggregaatti. Natriumien ja iridiumien välillä on trikloorisilta ja iridiumien välillä dikloorisilta. Iridiumin hapetusluku yhdisteessä on +3. Liuottimena käytetty asetonitriili on koordinoitunut syanoryhmän, -CN, kautta jokaiseen natriumioniin.³⁵

Kuvan 23 ja 24 yhdisteiden synteeseistä voidaan todeta, että käyttämällä metanolia liuottimena muodostuu kelaattirengas ja asetonitriiliä käytettäessä silloitettu rakenne. Samoin kuin rodiumilla, iridiumin fenyylipyridiyylioksiimin kanssa muodostuneita komplekseja ei ole löydetty monta.

5.5. Muut metallit

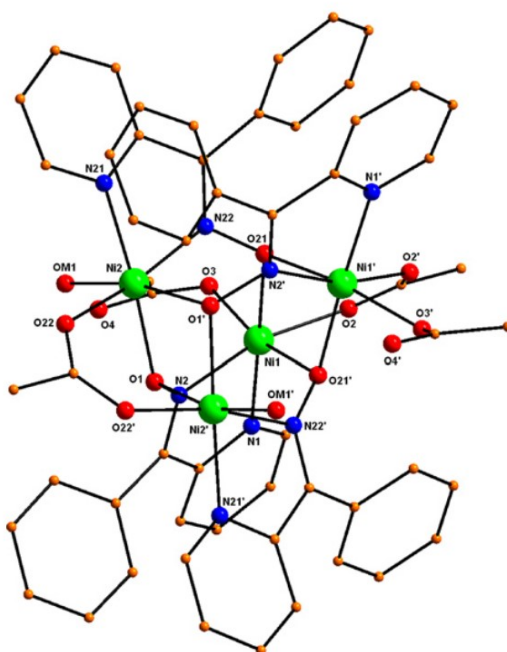
Kuvan 25 kompleksi saatiin valmistettua samalla tavalla kuin kappaleessa 5.3.2. esitetty kuvan 22 rodiumkompleksi. Metallina siinä käytettiin rodiumkloridin sijaan ruteniumkloridia ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Saannoksi saatiin 78 % ja myös sen kiteet olivat keltaisia. Muodostunut kompleksi on kationinen ja sen vastinioni on PF_6 .³⁴



Kuva 25: Ruteniumkompleksi [(p-symeeni)Ru{pyC(Ph)NOH}Cl](PF₆)³⁴

Kompleksin rakenne on hyvin samanlainen kuin rodiumkompleksilla, mutta keskusatomi on vaihtunut ruteniumiksi. Sen hapetusluku on +3 ja siihen on sitoutunut ligandi molemmista typpi-atomeista muodostaen viisiatomisen kelaattirenkaan, viidellä sidoksella syklopentadienyylirenkas hiilistä sekä yksi kloroligandi.³⁴

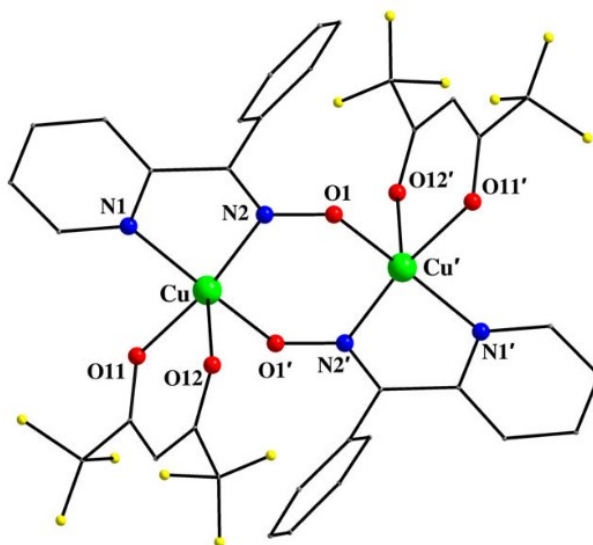
Kuvissa 26, 27 ja 28 on esitetty erilaisia muita fenyylipyridiyylioksiimin sisältäviä komplekseja nikkelille, kuparille ja mangaanille sekä nikkelille. Kuvan 26 neliytiminen nikkelikompleksi muodostettiin sekoittamalla Ni(CH₃COO)·4 H₂O ja ppko-ligandia dietyylietterissä moolisuhteella 1:1. Tuotteen metanolissa muodostamat kiteet olivat violetteja ja saantoprosentti oli 65 %.¹²



Kuva 26: Nikkelin moniytiminen kompleksi [Ni₄(O₂CMe)₄{(py)C(Ph)NO}₄(MeOH)₂]¹²

Muodostuneessa kompleksissa on neljä nikkeliatomia ja niiden kaikkien hapetusaste on +2 ja ympäristö oktaedrinen. Jokaiseen neljään metalliatomiin on liittynyt deprotonoitunut ligandi N,N-kelaatiolla muodostaen viisiatomisen renkaan. Kaksi asetaattiryhmää yhdistävät nikkeliatomit toisiinsa muodostaen rengasrakenteita ja loput kaksi ovat sitoutuneet yksihampaisesti, terminaalaisesti Ni1- ja Ni1'-atomeihin. Ni2- ja Ni2'-atomeihin ovat liittyneet metanoliryhmät.¹²

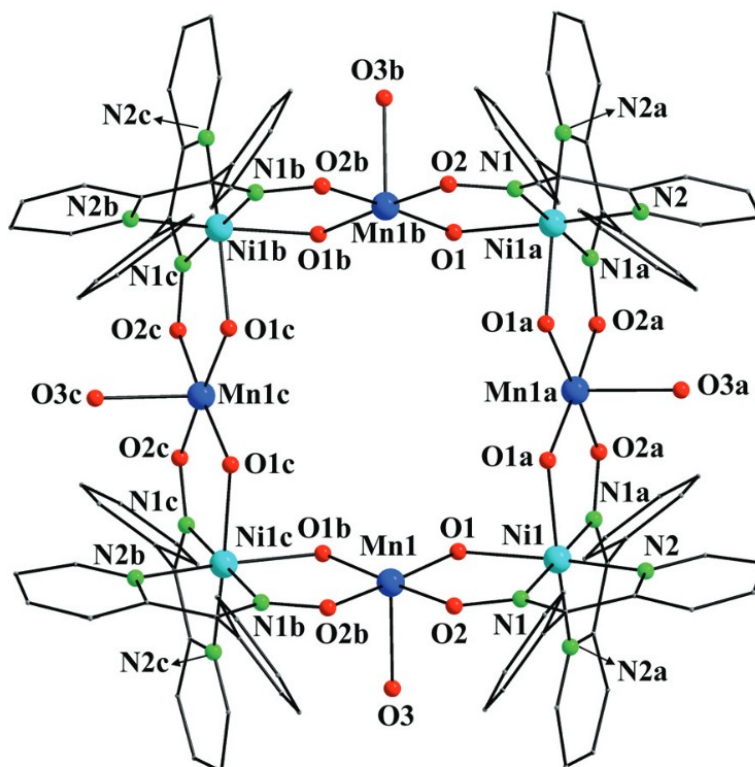
Kuvan 27 kaksiytiminen kuparikompleksi on muodostettu kuparikloridin, $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ppko-ligandin sekä natriumheksafluoroasetyyliasetonaatin välisellä reaktiolla 1:1:2 moolisuhteilla. Liuottimena käytettiin dikloorimetaania ja seos muodosti suspension, joka suodatettiin. Muodostuneet kiteet olivat tummanvihreitä ja saanto oli 80 %.³⁶



Kuva 27: Kuparin kaksiytiminen kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{hfac})_2(\text{ppko})_2]$ ³⁶

Kiteistä saatu rakenne on kaksiytiminen ja molempien kupariatomien hapetusaste on +2. Kaksi ppko-ligandia on liittynyt N,N-kelaatiolla metalliatomeihin ja molempiin on liittynyt myös kaksihampaiset kelaattirenkaan muodostavat heksafluoroasetyyliasetonaattiligandit. Oksimaattoryhmät muodostavat silloittavan rakenteen kupariatomien välille.³⁶

Kuvassa 28 on esitetty kaksimetallinen metalkruunuyhdiste. Sen synteesi on kaksiosainen ja ensin muodostuu vain mangaania sisältävä välituote. Mangaani(II)perklooraattihydraattia, ppko-ligandia sekä trietyyliamiinia sekoitettiin moolisuhteella 1:1:1. Liuottimena käytettiin metanolia ja muodostui tummanruskea liuos, joka haihdutettiin huoneenlämmössä. Välituotteeksi saatiin ruskeita kiteitä 80 % saannolla. Kiteet liuotettiin dikloorimetaaniin ja lisättiin nikkeli(II)perklooraattia. Liuosta sekoitettiin yön yli ja muodostui tummanpunainen saostuma, joka liuotettiin asetonitriiliin ja josta kahden faasin kiteytyksellä dietyylieetterin kanssa saatiin muodostumaan punaisia kiteitä 45 % saannolla.³²



Kuva 28: Mangaanin ja nikkelin $[Mn_4Ni^4(OH)_8(ppko)_8(H_2O)_4](ClO_4)_4$ -metallokruunuyhdiste³²

Rakenteessa mangaani- ja nikkeliatomit ovat muodostaneet rengasmaisen metallokruunuyhdisteen. Jokaiseen mangaaniin on liittynyt oksoligandi sekä kaksi ppko-ligandia deprotonoituneista happiatomeista. Nikkeliatomeihin ppko-ligandit ovat liittyneet tyypiatomeiden kautta muodostaen kelaattirenkaita. Yhdisteessä on yhteensä kahdeksan fenyylipyridyylioksiimiligandia ja kaikki niistä ovat deprotonoituneet.³²

6. Tutkimuksen tavoitteet

Tavoitteena kokeellisessa työssä oli muodostaa fenyylipyridyylioksiimin metallikomplekseja ja saada niille rakenne määritettyä. Käytettäviksi metalliyhdisteiksi valittiin rodium, iridium sekä platina. Tutkimusryhmässä on aikaisemmin saatu rakenteellisesti karakterisoitua oktaedrinen $[RhCl_2(ppkoH)(ppko)]$, mutta sille puuttui tarkka synteesi ja spektroskooppinen analysointi. Työn tarkoituksena oli toistaa synteesi ja suorittaa täydellinen karakterisointi. Vertailuna iridium- ja rodiumsynteseille tehtiin yksi synteesi platina(IV)-lähtöaineella, koska se muodostaa tyypillisesti oktaedrisiä rakenteita. Työssä vertailtiin eri reaktio-olojen vaikutuksia lopputulokseen esimerkiksi muuttamalla reaktioaikaa, liuotinta, ligandin deprotonointiin käytettyä emäksistä apuainetta sekä lähtöaineiden suhdetta.

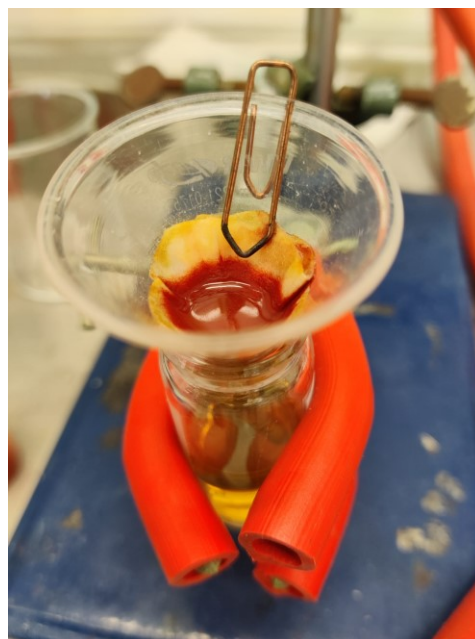
7. Synteetit

Kaikki synteetit suoritettiin samalla peruseriaatteella; metalliyhdiste ja ppkoH-ligandi sekä mahdollinen emäs liuotettiin mahdollisimman pieneen määrään samaa liuotinta. Kuvassa 29 esitetty lähtöaineiden liuotus. Emäksinä käytettiin natriummetoksidia (MeONa), natriumnitraattia (NaNO₃) sekä trietyyliamiinia (NEt₃), joiden tarkoituksena oli deprotonoida ligandi. Osassa synteeseistä käytettiin fenyylipyridyylioksiimiligandia suoraan purkista ja osassa erikseen kuivattua ligandia. Liitteessä 1 on taulukoitu synteeseissä käytetyt reagenssit sekä niiden perustiedot.

Liuokset yhdistettiin huoneenlämmössä lisäämällä ligandiliuos ja käytettäessä emästä, sen liuos pisaroittain metalliliuokseen koko ajan sekoittaen. Seos jätettiin eri pituisiksi ajoiksi reagoimaan sekoituksessa huoneenlämmössä ja sen jälkeen mahdollinen saostuma suodatettiin erilleen (kuva 30). Jos saostumaa ei muodostunut, suodos haihdutettiin kuiviin vakuumissa käyttäen Schlenk-linjastoa. Saostuma kuivattiin eksikaattorissa suodatinpaperin päällä, josta se siirrettiin analyysipulloon ja tarvittaessa vielä kuivattiin vakuumissa. Kuivalle tuotteelle suoritettiin erilaisia analyysejä. Kiteiden muodostamiseksi tuotetta liuotettiin eri liuottimiin ja vietiin jääkaappiin sekä pakastimeen kiteytymään. Mahdollisista muodostuneista kiteistä pyrittiin karakterisoimaan rakenne käyttäen röntgenkristallografiaa. Liitteessä 2 on esitetty kooste synteeseistä.



Kuva 29: Lähtöaineiden liuotus sekoituksessa



Kuva 30: Saostuman ja suodoksen erottelu käyttäen suodatinpaperia

7.1. Iridiumin synteetit

7.1.1. Synteesi 1

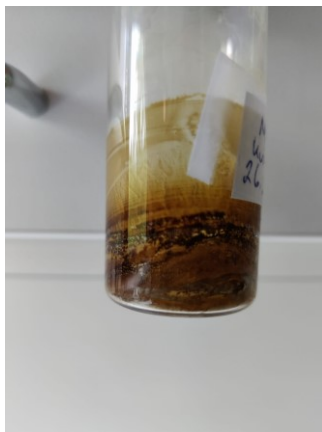
Ensimmäiseksi punnittiin 52,7 mg iridiumkloridia (IrCl_3) ja 33,4 mg ppkoH-ligandia. Iridiumkloridi liuotettiin 3 ml:aan asetonitriiliä ja ligandi 2 ml:aan asetonitriiliä. Ligandiliuos lisättiin pisaroittain metalliliuokseen koko ajan sekoittaen, jolloin muodostui vaaleaa saostumaa. Joukkoon lisättiin myös noin 0,3 ml trietyyliamiinia sekä noin 25 mg natriummetoksidia ja saostuma liukeni. Seosta sekoitettiin yön yli ja seuraavana päivänä se suodatettiin ja haihdutettiin keltaruskeasta suodoksesta liuotin vakuuissa. Suodatinpaperiin jäi hieman vihertävää saostumaa, joka oli todennäköisesti lähtöainetta. Tuote punnittiin ja sille mitattiin IR-spektri.

7.1.2. Synteesi 2

Synteesi 2 tehtiin kahteen kertaan. Ensimmäisellä kertaa ei punnittu tarkkaa määrää natriummetoksidia. Toisella kerralla punnittiin 62,7 mg iridiumkloridia, 81,5 mg ppkoH-ligandia sekä 23,4 mg natriummetoksidia. Liuottimena käytettiin metanolia ja iridiumkloridi liuotettiin 3 ml:aan ja ligandi sekä natriummetoksidi 2 ml:aan. Ligandiliuos lisättiin pisaroittain iridiumkloridiliuokseen ja muodostui vaaleaa saostumaa. Liuos oli väriltään vihertävän harmaa ja pohjalla oli liukenematonta iridiumkloridia. Lisättäessä MeONa-liuos, saostuma liukeni ja liuos muuttui ruskeaksi. Seoksen annettiin reagoida sekoituksessa 20 tuntia, minkä jälkeen se suodatettiin. Liuoksessa ei ollut saostumaa ja suodatuksen jälkeen se haihdutettiin kuiviin vakuuissa. Kuivan tuotteen massaksi saatiin 13,7 mg. Tuotteelle mitattiin IR-, ja NMR-spektri ja sitä laitettiin kiteytymään dimetyyliformamidiin (DMF) sekä metanoliin.

7.1.3. Synteesi 8

Synteesissä 8 punnittiin 57,9 mg iridiumkloridia, 71,6 mg kuivattua ligandia ja 19,3 mg natriummetoksidia. Iridiumkloridi liuotettiin 12 ml:aan etanolia lämpimässä vesihauteessa (30–40°C), koska se liukeni huonosti. Vettä vaihdettiin välillä sen jäähtyttyä. Puolen tunnin lämmittämisen jälkeen iridiumkloridi saatiin liukenemaan. Ligandi liuotettiin 4 ml:aan etanolia ja natriummetoksidi 6 ml:aan. Ligandiliuos lisättiin iridiumkloridiliuokseen pisaroittain koko ajan sekoittaen ja muodostui runsaasti vaaleaa saostumaa. Kuten synteesissä 2, saostuma liukeni emäksen lisäyksestä. Seoksen annettiin reagoida sekoituksessa huoneenlämmössä 19 tuntia. Tuotteeksi saatiin vaaleanruskea liuos, jossa ei ollut saostumaa. Liuotin haihdutettiin vakuuissa ja saatiin ruskeaa, eri sävyjä sisältävää tuotetta 146,7 mg. Kuvassa 31 on esitetty synteesistä saatu tuote kuivauksen jälkeen. Tuotteelle mitattiin IR-spektri.

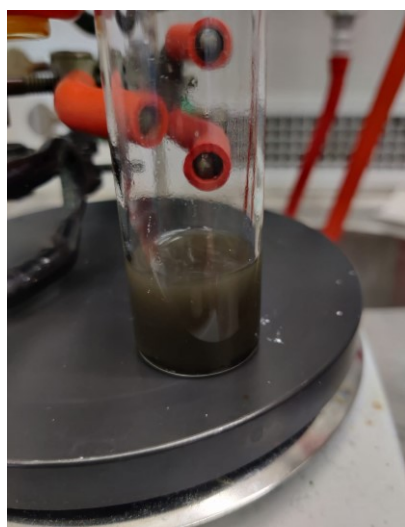


Kuva 31: Synteesin 8 tuote vakuuissa kuivauksen jälkeen

7.1.4. Synteesi 10

Synteesissä 10 käytettiin metallireagenssina ammoniumheksakloori-iridaattia $[\text{IrCl}_6][\text{NH}_4^+]_2$. Synteesissä punnittiin 49,4 mg $[\text{IrCl}_6][\text{NH}_4^+]_2$, 51,5 mg ligandia sekä 22,7 mg natriummetoksidia. Kaikki reagenssit liuotettiin 3 ml:aan etanolia ja ligandi- ja emäsluos lisättiin pisaroitain $[\text{IrCl}_6][\text{NH}_4^+]_2$ -liuokseen. Liuos oli väriltään musta ja samea, mutta se vaaleni hieman sekoituksessa (kuva 32). Liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä 24 tuntia. Lopetettaessa sekoitus, liuos oli väriltään keltavihreä. Seos suodatettiin ja saatiin vihertävänharmaata saostumaa ja tummankeltaista suodosta (kuva 33). Saostuma laitettiin kuivumaan eksikaattoriin vuorokaudeksi ja suodoksesta haihdutettiin liuotin pois vakuuissa. Jäännös suodoksesta oli keltaoranssia ja pohjalla oli hieman suodatinpaperista läpi mennyttä saostumaa. Tuotteelle mitattiin IR-spektri.

Saostuma liuotettiin dimetyyliformamidiin, jolloin siitä saatiin reagoimaton metalli pois. Liuos suodatettiin, jolloin saatiin kirkas tummanoranssi suodos, joka kaadettiin haihdutusmaljalle kuivumaan.



Kuva 32: Synteesin 10 liuos ennen reaktiota



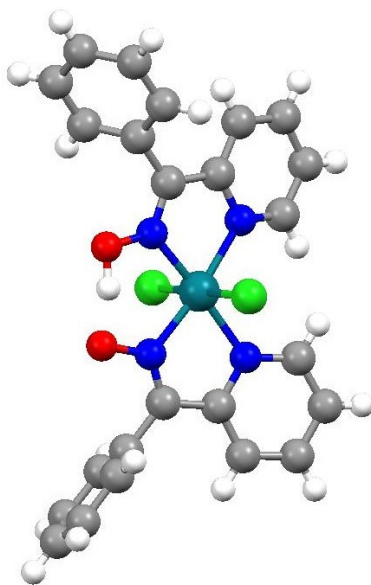
Kuva 33: Synteesin 10 saostuma ja suodos

7.2. Rodiumin synteetit

7.2.1. Synteesi 3

Synteesissä 3 punnittiin 51,4 mg rodiumkloridia ($\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) ja 81,7 mg ligandia. Rodiumkloridi liuotettiin 2 ml:aan ja ligandi 3 ml:aan etanolia. Ligandiliuos lisättiin pisaroitain rodiumkloridiliuokseen huoneenlämmössä koko ajan sekoittaen, jolloin muodostui punertava liuos, jossa oli vaaleaa saostumaa. Liuosta sekoitettiin 2 tuntia, jonka jälkeen se suodatettiin. Punaista saostumaa pestiin 2 ml:alla etanolia ja se laitettiin eksikaattoriin kuivumaan. Tuotetta saatiin yhteensä 22,0 mg. Suodos oli punaruskea ja se haihdutettiin kuiviin vakuuissa, jolloin siitä jäi jäljelle punaruskea tuote. Suodoksesta saatiin 73,9 mg tuotetta.

Saostumalle mitattiin IR- ja NMR-spektrit ja sitä laitettiin kiteytymään. Tuote liukeni asetonitriiliin sekä dimetyyliformamidiin ja analyysipullot vietiin jääkaappiin sekä pakastimeen. Myös suodokselle mitattiin IR-spektri, joka oli lähes identtinen saostuman spektrin kanssa. Myöhemmissä tarkasteluissa huomattiin, että synteeseistä 3, 7 ja 11 tuli sama tuote, jonka rakenne on esitetty kuvassa 34.



Kuva 34: Rodiumsynteeseistä saadun tuotteen kiderakenne $[\text{RhCl}_2(\text{ppkoH})(\text{ppko})]$

Saadussa rakenteessa rodiumin ympäristö on oktaedrinen ja siihen on liittynyt kaksi kloroligandia trans-asemassa toisiinsa nähden. Ligandit ovat kiinnittyneet metalliin pyridiinirenkaiden ja oksiimiryhmien tyypiatomeista ja toinen oksiimiryhmien hydroksyyleistä on deprotonoitunut. Ligandit ovat vuorovaikutuksessa toistensa kanssa $\text{OH} \cdots \text{O}$ -vetysidoksella.

7.2.2. Synteetit 4, 5 ja 6

Synteeseissä 4, 5 ja 6 käytettiin metallilähtöaineena rodiumkarbonyylikloridia $[\text{Rh}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$. Synteeseissä testattiin eri liuottimia sekä reaktioaikoja, mutta IR-spektreissä näkyvistä karbonyylivärihdyksistä havaittiin, että reaktiota ei ollut tapahtunut.

7.2.3. Synteesi 7

Synteessissä 7 punnittiin 54,2 mg rodiumkloridia, 76,4 mg kuivattua ligandia ja 26,2 mg natriummetoksidia. Rodiumkloridi liuotettiin 1 ml:aan, ligandi 4 ml:aan ja natriummetoksidi 6 ml:aan etanolia. Rodiumkloridiliuokseen lisättiin pisaroittain koko ajan sekoittaen ligandi- ja natriummetoksidiliuos, jolloin muodostui vaaleaa saostumaa. Liuos oli väriltään punertava ja samea. Seosta pidettiin sekoituksessa 18 tuntia, jonka jälkeen se suodatettiin ja muodostunutta saostumaa pestiin 2 ml:alla etanolia. Saostuma laitettiin eksikaattoriin kuivumaan 24 tunnin ajaksi. Kuiva tuote oli vaaleanruskeaa ja sitä saatiin 42,0 mg. Suodos kaadettiin haihdutusmaljalle haihtumaan.

Tuotteelle mitattiin IR- ja UV-VIS-spektri sekä tehtiin alkuaineanalyysi. Saostumaa laitettiin kiteytymään dimetyyliformamidiin ja asetoniitriiliin pakastimeen sekä dimetyylisulfoksidiin huoneenlämpöön. Synteessissä muodostui sama tuote kuin synteeseissä 3 ja 11, jonka rakenne on esitetty kuvassa 34.

7.2.4. Synteesi 11

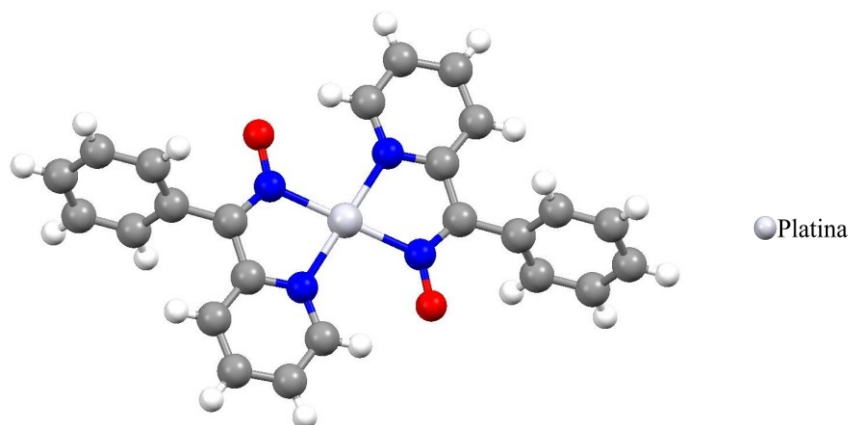
Synteessissä 11 punnittiin 1:2:2 moolisuhteessa lähtöaineita; 50,2 mg rodiumkloridia, 96,9 mg ligandia ja 46,4 mg natriumnitraattia (NaNO_3). Rodiumkloridi liuotettiin 9 ml:aan, ligandi 4 ml:aan ja natriumnitraatti 3 ml:aan dikloorimetaania. Rodiumkloridi liukeni huonosti ja osa metallista jäi pohjalle. Ligandi- sekä natriumnitraattiliuos lisättiin pisaroittain metalliliuokseen. Muodostui vaalea, keltaruskea liuos, jossa oli pohjalla rodiumkloridia. Liuoksen annettiin reagoida sekoituksessa yhteensä 96 tuntia. Reaktion aikana pohjalle jäänyt rodiumkloridi oli liuennut ja oli muodostunut punertava liuos, jossa oli saostumaa (kuva 35). Se suodatettiin erilleen, jolloin saatiin kirkkaanpunainen saostuma ja tummankeltainen suodos. Saostuma laitettiin eksikaattoriin kuivumaan viiden tunnin ajaksi ja sille mitattiin IR-spektri. Synteessin tuotteesta saatu rakenne on esitetty kuvassa 34.



Kuva 35: Synteesin 11 liuos reaktion jälkeen

7.3. Platinan synteesi

Synteesissä 9 punnittiin 55 mg kaliumheksakloroplatinaattia $K_2[PtCl_6]$, 47,6 mg fenyylipyridyliketoksiimia sekä 28,4 mg natriummetoksidia. Aineiden moolisuhde on 1:2:4. Liuottimena käytettiin etanolia ja jokainen lähtöaine liuotettiin 3 ml etanoliin. Kaliumheksakloroplatinaatti on huonosti liukeneva aine, joten siitä tehtiin suspensio. Ligandi- sekä natriummetoksidiliuos lisättiin metallin suspensioon pisaroittain koko ajan sekoittaen. Muodostui keltainen, samea liuos, joka muutti reaktion edetessä väriä oranssin sävyiseksi ja siitä takaisin keltaiseksi. Liuosta pidettiin sekoituksessa reagoimassa yhteensä 48 tuntia. Seos suodatettiin ja saatiin sameahko suodos, josta ei jäänyt juurikaan saostumaa suodatinpaperiin. Suodos haihdutettiin kuivaksi vakuuissa ja punnittiin. Tuotetta saatiin 113,4 mg. Kuiva tuote oli keltainen ja siinä oli eri sävyjä. Tuotteelle mitattiin IR- ja UV-Vis-spektri ja sille tehtiin alkuaineanalyysi. Sitä liuotettiin dimetyyliformamidiin ja vietiin pakastimeen kiteytymään. Tuotteelle saatiin muodostumaan keltaisia pieniä kiteitä, joille saatiin määritettyä kuvassa 36 esitetty rakenne yksikideröntgenkristallografialla. Odotuksena oli, että platina(IV) muodostaa oktaedrisen rakenteen, mutta niin ei kuitenkaan tapahtunut.



Kuva 36: Synteesissä 9 tuotteeksi saadun platinakompleksin kiderakenne

Rakenteessa platinan hapetusluku on +2. Lähtöaineena käytetyn kaliumheksaklooriplatinaatin hapetusluku on +4, joten reaktiossa platina on pelkistynyt, minkä seurauksena ei muodostunut odotettua oktaedristä rakennetta. Kompleksi on koordinaatioltaan tasoneliö ja platinaan on liittynyt kaksi fenyylim-2-pyridiylisimiligandia pyridiinirenkään sekä oksimiryhmän typpi-atomeista. Molemmat oksimien OH-ryhmät ovat deprotonoituneet ja ne ovat trans- asemassa.

8. Analyysit

8.1. IR-spektroskopia

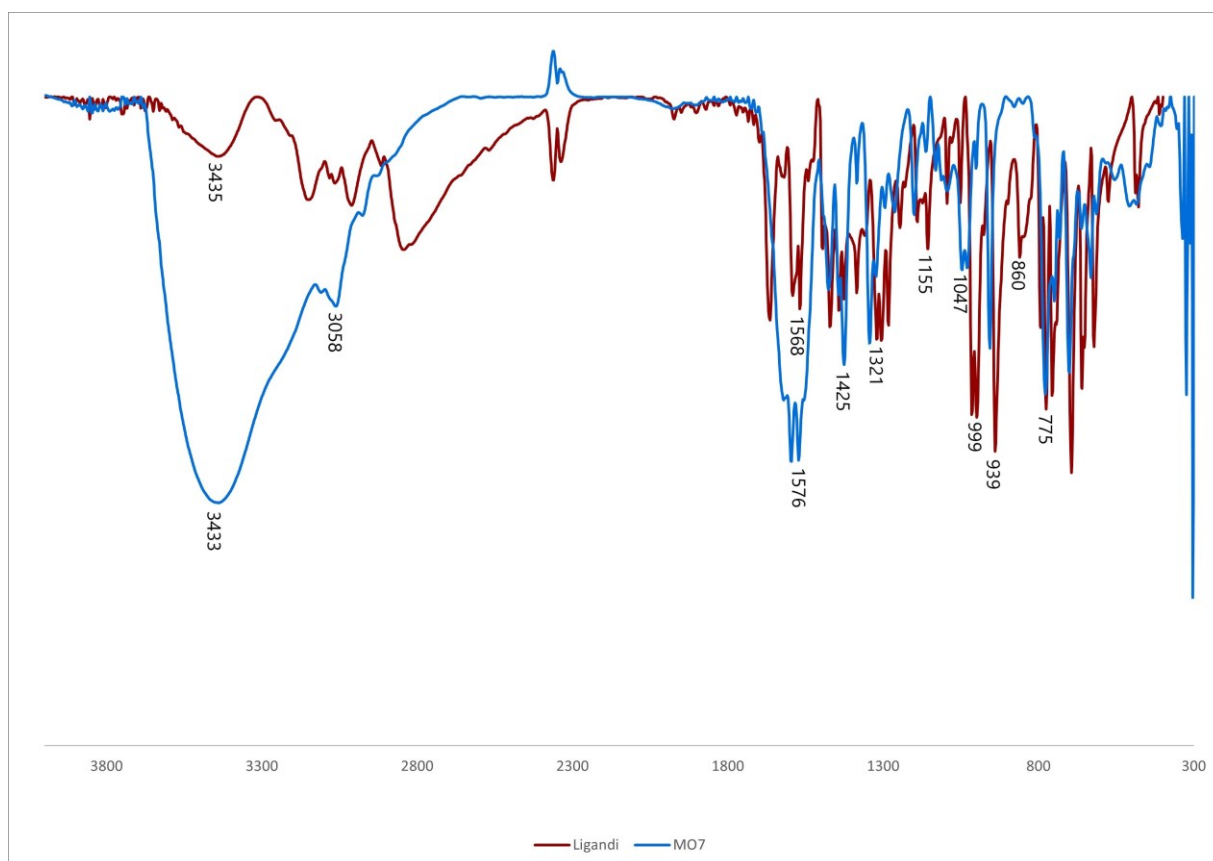
IR-spektristä saadaan tietoa yhdisteen atomien välisistä sidoksista. IR-spektrit mitattiin KBr-tableteissa Bruker Vertex 70 FTIR -laitteella aallonpituusvälillä 300-4000 cm^{-1} . Spektrien tulkinnassa on käytetty apuna ”SDBS”-tietokantaa⁴⁷ sekä tulkintataulukoita⁴⁸. Liitteessä 3 on esitetty ligandin sekä eri synteesien tuotteiden spektrit. Bentseenirenkään sekä oksimiryhmän sidosten värähdykset ligandissa ja eri synteesien tuotteissa on koottu taulukkoon 2. Tärkeimmät oksimiryhmän piikit näkyvät kaikissa yhdisteissä; OH-ryhmän värähdys näkyy $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ ja C=N-värähdys $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ kohdilla.

Taulukko 2: IR-spektreissä havaitut oleelliset värähdykset (cm^{-1})

Värähdys	Ligandi	MO1	MO2	MO3	MO7	MO8	MO9	MO10	MO11
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1051	1053	1053	1043	1047	1053	1051	1051	1049
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3010	3010	3014	3060	3058	3014	3014	3012	-
$d(\text{Ar}-\text{H})$	999	999	999	1001	1028	999	1012	999	1114
in-plane $\gamma(\text{Ar}-\text{H})$	775	775	775	773	777	777	775	775	-
out-of-plane									
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3435	3436	3438	3438	3433	3462	3435	3433	3456
$d(\text{O}-\text{H})$	1425	1427	1427	1427	1425	1427	1429	1429	1384
in-plane									
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1155	1157	1157	1163	1161	1155	1157	1157	1161
$\nu(\text{C}-\text{N})$	939	939	939	954	956	939	939	939	1049
$\nu(\text{C}-\text{N})$	860	860	860	852	848	862	862	860	837
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1666	1635	1670	1618	1614	1660	1647	1664	1625
$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{O})$	1568	1568	1591	1573	1576	1593	1593	1595	1558
$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{O})$	1321	1321	1325	1342	1321	1323	1321	1319	1384

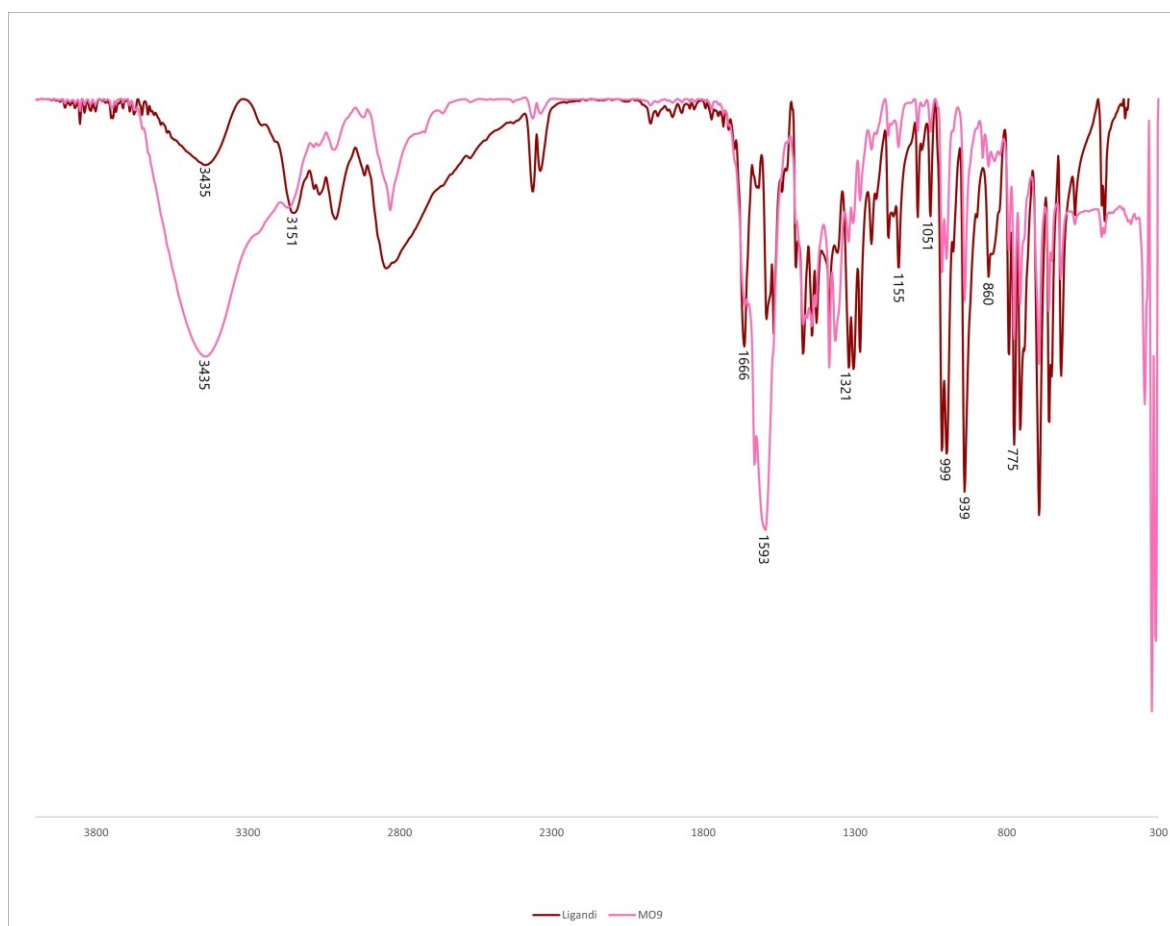
Kuvassa 37 on esitetty rodiumkompleksin synteesin 7 tuotteen IR-spektri sekä ligandin spektri vertailuksi. Tarkasteltaessa spektrejä, huomataan miten piikit ovat muuttuneet lähtöaineena käytetyn ligandin ja tuotteen välillä. Piikkien siirtymistä voidaan todeta, että reaktio on todella tapahtunut ja ligandi on kiinnittynyt metalliytimeen. Erityisen vahva nitraattiryhmän piikki näkyy 1380 cm^{-1} kohdalla synteesin 11 spektrissä (esitetty liitteessä 3), joka on tullut emäksenä

käytetystä natriumnitraatista. OH-värahdykset näkyvät kaikissa spektreissä selkeästi ja ovat samoilla kohdilla kuin ligandissa. Merkittävimmät erot ligandin spektriin verrattaessa näkyvät siirtymisissä C-N-sidosten osalta varsinkin synteessä 11 spektrissä. MO11 spektrissä myös C=N-sidoksessa näkyy selvästi, että piikki on siirtynyt pienemmälle aaltoluvulle ja symmetrisessä N-O- sekä O-H-sidoksessa vastaavasti suuremmalle aaltoluvulle. Ar-H out-of-plane värahdyks on peittynyt vahvemman värahdyksen alle.



Kuva 37: Ligandin ja rodiumkompleksin piirretyt IR-spektrit

Platinakompleksin IR-spektrissä (kuva 38) näkyy selvä OH-värahdyks, vaikka sitä ei tuotteessa määritetyn rakenteen perusteella pitäisi olla. Voidaan siis päätellä, että tuotteessa on ollut lähtöainetta mukana IR-spektriä mitattaessa. 1500-1700 cm⁻¹ alueella olevat ligandin piikit ovat kompleksin spektrissä yhdistyneet yhdeksi vahvaksi N-O-värahdyksen piikiksi. C=N-värahdyksen piikki on myös siirtynyt pienemmälle aaltoluvulle. Asymmetrinen N-O-värahdyksen piikki on siirtynyt huomattavasti suuremmalle aaltoluvulle.

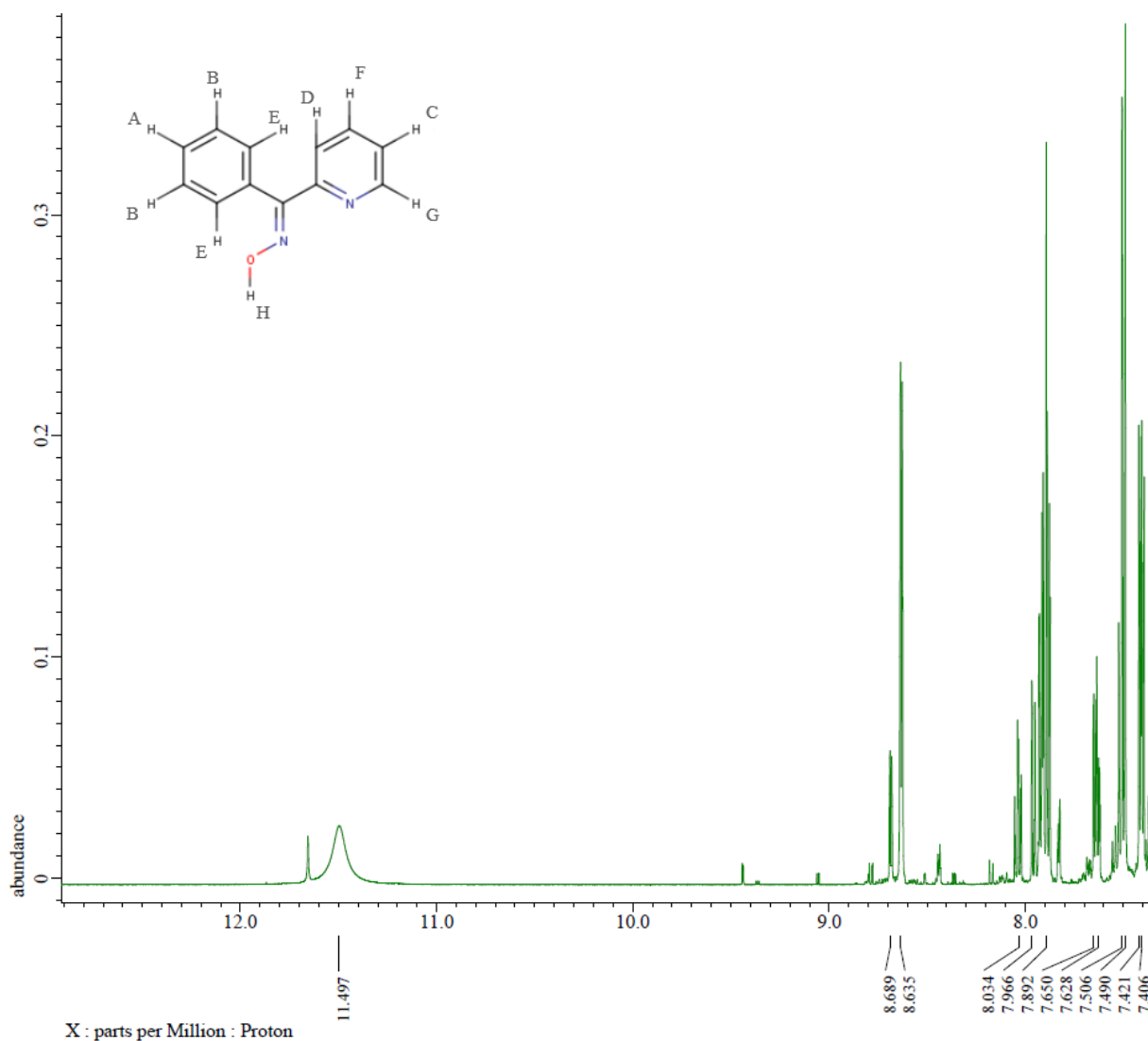


Kuva 38: Ligandin ja platinakompleksin piirretyt IR-spektrit

8.2. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopia

$^1\text{H-NMR}$ -pektroskopian avulla saadaan selville, miten erilaiset vedyt ovat järjestäytyneet rakenteessa. NMR-spektrissä näkyvät kaikki molekyylin sisältämät protonit ja niiden suhteet toisiinsa. Tulkinta erityisesti aromaattisen alueen signaalien osalta on haastavaa. Näytteiden $^1\text{H-NMR}$ -spektrit mitattiin DMSO-liuottimessa JEOL JNM-ECZ500 500MHz NMR-spektrometrilla. Liitteessä 4 on esitetty kaikki mitatut spektrit. Spektrien tulkintojen arvioinnissa käytettiin apuna Predict $^1\text{H-NMR}$ -sivustoa^{49–52}.

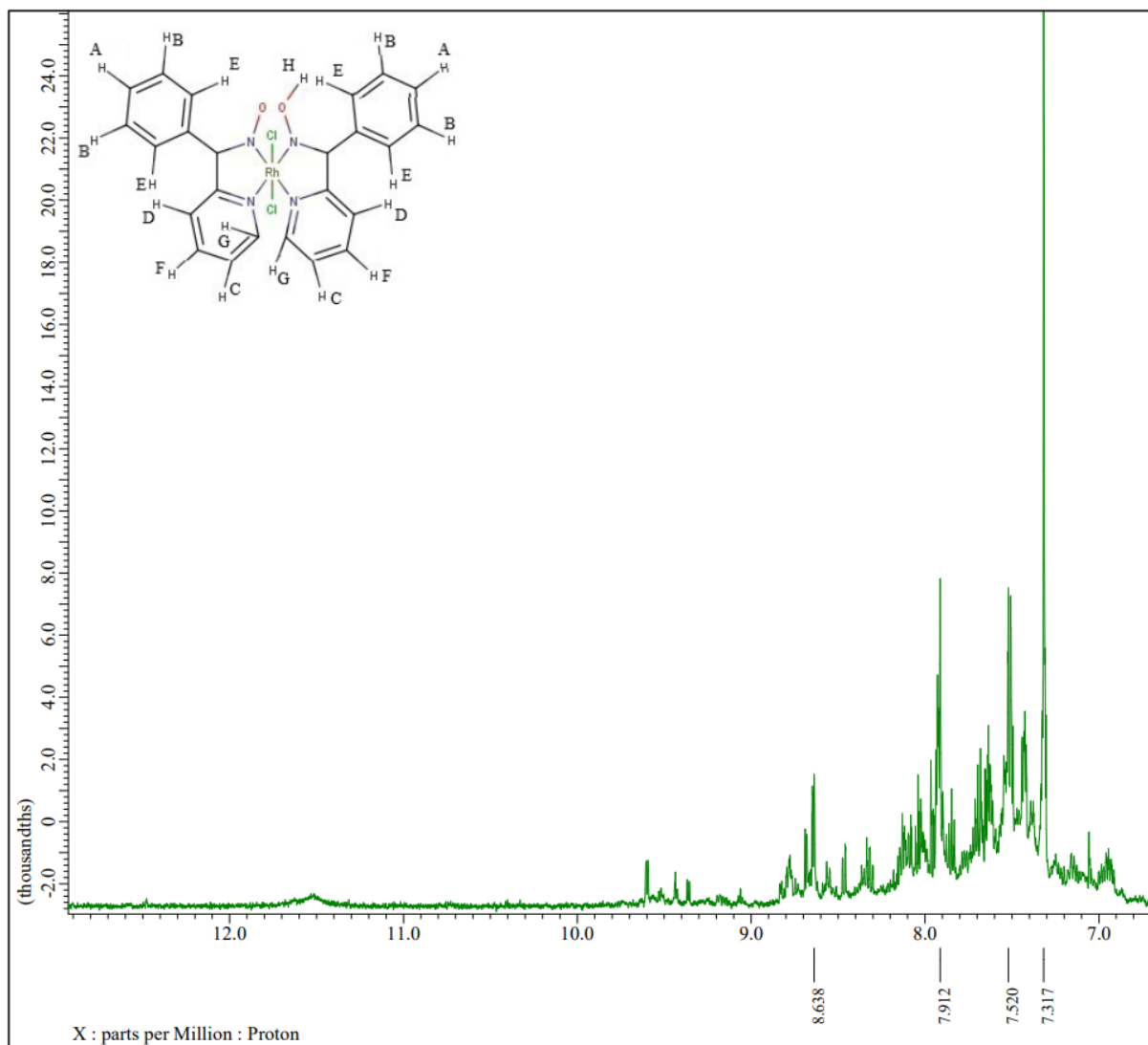
Aromaattisten protonien alueella näkyy paljon signaaleja päällekkäin sekä hyvin lähellä toisiaan. Oksiimiryhmän OH-signaalit näkyvät 11 ppm kohdilla sekä ligandin spektrissä kuvassa 39 että rodiumkompleksin spektrissä kuvassa 40. Spektrejä verrattaessa huomataan, että puolet signaaleista (B, C, E, H) ovat siirtyneet suuremmille siirtymän arvoille kompleksin spektrissä, ja puolet hieman pienemmille (A, D, F ja G). Aromaattisten protonien signaalien alueella 7,3–8,0 ppm välillä rodiumkompleksin spektrissä piikit ovat leveämpiä ja niitä on reilusti enemmän. Taulukoihin 3 ja 4 on kirjattu erilaiset vedyt ja niiden lukumäärät molekyyleistä sekä niiden siirtymät spektreistä.



Kuva 39: Ligandina käytetyn fenyyl-2-pyridiyylioksiimin DMSO:ssa mitattu NMR-spektri

Taulukko 3: Ligandin NMR-spektrin tulkinta

vety	vetyjen määrä	siirtymä (ppm)
A	1	7,42
B	2	7,49
C	1	7,50
D	1	7,65
E	2	7,89
F	1	8,03
G	1	8,68
H	1	11,49



Kuva 40: Rodiumkompleksin DMSO:ssa mitattu NMR-spektri

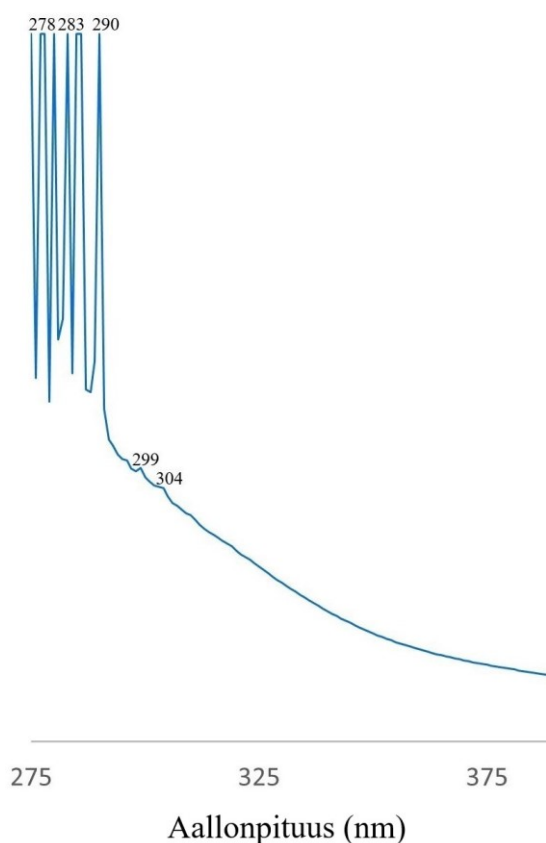
Taulukko 4: Rodiumkompleksin NMR-spektrin tulkinta

vety	vetyjen määrä	siirtymä (ppm)
A	2	7,31
B	4	7,52
C	2	7,52
D	2	7,52
E	4	7,91
F	2	7,91
G	2	8,63
H	1	11,55

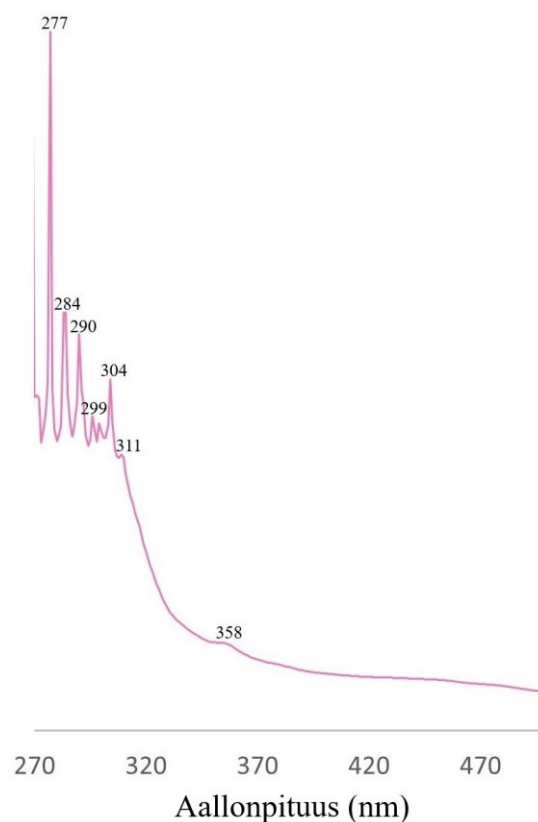
8.3. UV-Vis-spektroskopia

UV-Vis-spektroskopia perustuu näytteen molekyylien näkyvän sekä ultravioletin valon absorboimiseen tietyillä aallonpituuksilla, jonka seurauksena molekyylien elektronit virittyvät. Eri väreille on määritetty eri absorptiomaksimit ja näytteet ovat yleensä värillisiä.

Mittaukset suoritettiin käyttämällä Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR -spektrofotometriä DMSO-liuoksessa aallonpituus välillä 250-800 nm. Tiedostot siirrettiin muistitikulle ja kuvaajat piirrettiin Excelillä. Liuottimen (DMSO) piikki näkyisi spektrissä noin 253 nm kohdalla. Synteisien 7 ja 9 tuotteille mitatut spektrit on esitetty kuvissa 41 ja 42. Synteisin 7 rodiumyhdiste oli väriltään keltaruskea ja synteisin 9 platinayhdiste vaaleankeltainen.



Kuva 41: Synteisin 7 tuotteesta mitattu UV-Vis -spektri



Kuva 42: Synteisin 9 tuotteesta mitattu UV-Vis -spektri

8.4. Alkuaineanalyysi

Alkuaineanalyysillä saadaan selvitettyä näytteen sisältämän vedyn, hiilen ja typen määrä massaprosentteina. Sitä voidaan käyttää tukena rakenteen ennustamisessa.

Synteesien 7 ja 9 tuotteille määritettiin alkuaineanalyysit, joiden tuloksen on esitetty taulukoissa 5 ja 6. Molemmista analyyseissä kaikkien määritettävien alkuaineiden määrät erosivat laskennallisista tuloksista merkittävästi. Tästä voidaan päätellä, että näytteiden seassa on ollut epäpuhtauksia ja tuloksia voitaisiin parantaa puhdistamalla näytettä ja mittaamalla sitten uudelleen.

Taulukko 5: Lasketut sekä alkuaineanalyysillä kokeellisesti määritetyt alkuaineiden massaprosenttiosuudet synteesissä 7 muodostuneessa rodiumkompleksissa

Alkuaine	Atomien lukumäärä	Moolimassa (g/mol)	Laskennallinen (m-%)	Kokeellinen (m-%)
Rh	1	102,91	18,08	
Cl	2	35,45	12,46	
C	24	12,01	50,64	41,98
H	19	1,01	3,36	3,53
N	4	14,01	9,84	7,08
O	2	16,00	5,62	
Kokonaismoolimassa (g/mol)		569,25		

Taulukko 6: Lasketut sekä alkuaineanalyysillä kokeellisesti määritetyt alkuaineiden massaprosenttiosuudet synteesissä 9 muodostuneessa platinakompleksissa

Alkuaine	Atomien lukumäärä	Moolimassa (g/mol)	Laskennallinen (m-%)	Kokeellinen (m-%)
Pt	1	195,08	33,09	
Cl	0	35,45	0	
C	24	12,01	48,90	39,30
H	18	1,01	3,08	2,81
N	4	14,01	9,50	6,37
O	2	16,00	5,43	
Kokonaismoolimassa (g/mol)		589,52		

9. Tulokset ja johtopäätökset

Oksiimeista on saatavilla paljon kirjallisuutta. Fenyylipyridyylioksiimille on löydetty useita erilaisia metallikomplekseja, mutta vain muutamia iridiumille sekä rodiumille. Joitakin useampaa eri metallia sisältäviä komplekseja on löydetty, mutta niissäkään ei esiinny iridiumia tai rodiumia. Koboltille löytyi yksiytimisten kompleksien lisäksi myös useampi ytymisiä komplekseja. Iridiumille tai rodiumille näitä ei löytynyt.

Kokeellisessa työssä saatiin kehitettyä hyvä synteesi sekä tehtyä spektroskooppinen tarkastelu tutkimusryhmässä aiemmin löydetylle rodiumkompleksille $[\text{RhCl}_2(\text{ppkoH})(\text{ppko})]$. Lisäksi saatiin rakenne ja IR-analyysi synteessissä 9 valmistetulle platinakompleksille $[\text{Pt}(\text{ppko})_2]$. Alkuaineanalyysissä kokeelliset ja lasketut arvot erosivat toisistaan merkittävästi ja jatkotutkimuksia varten tuotetta täytyisi puhdistaa tai tehdä synteesi uudelleen.

Platinakompleksista saatiin odotusten vastaisesti tasoneliörakenne. Platina on pelkistynyt +2 hapetusasteelle lähtöaineen +4 hapetusasteen sijaan ja sen seurauksena on muodostunut tasoneliö, eikä oktaedrinen rakenne.

Eniten tietoa yhdisteistä ja siitä, onko reaktiota ylipäättään tapahtunut, saadaan IR-spektreistä. Värähtelyjen aaltolukujen muutoksista voidaan päätellä rakenteen muutoksia, ja jos IR-spektrissä näkyy lähtöaineiden selviä piikkejä, kuten synteessien 4, 5 ja 6 tapauksessa, nähdään ettei reaktiota ole tapahtunut. $^1\text{H-NMR}$ -spektrin tulkinta on hankalaa, koska yhdisteissä on runsaasti protoneita. UV-Vis-spektreistä ei saada juurikaan tietoa rakenteista. Alkuaineanalyysissä näytteiden seassa oli epäpuhtautta, mikä vaikutti tuloksiin kaikkien määritettävien alkuaineiden osalta.

IR-spektriin perusteella voidaan olettaa, että synteeseistä 3, 7 ja 11 saatiin kaikista sama rodiumkompleksi. Eri pituiset reaktioajat vaikuttivat siihen, kuinka paljon tuotetta syntyy. Pidemmässä reaktiossa saatiin suurempi saanto. Synteetit 3 ja 7 tehtiin etanolissa ja synteesi 11 dikloorimetaanissa, mutta liuottimella ei havaittu olevan erityistä vaikutusta.

Työn aikana röntgenkristallografiaan soveltuvia kiteitä saatiin muodostumaan vain platinakompleksille. Tutkimus aiheesta jatkuu tutkimusryhmässä esimerkiksi alkuaineanalyysien osalta ja myös tämän tutkielman tulokset sisällytetään valmisteilla olevaan julkaisuun.

Jos tutkimusta jatkettaisiin, voitaisiin ottaa huomioon, että rodiumkompleksin rakenne on samanlainen kuin kirjallisuudesta löydetty kuvassa 23 esitetty iridiumkompleksin³⁵ rakenne, mutta keskusatomi on vaihtunut iridiumista rodiumiin. Yhteneväinen käyttäytyminen kompleksin muodostuksessa kertoo rodiumin ja iridiumin samankaltaisista ominaisuuksista. Iridiumkompleksin synteessissä liuottimena käytettiin metanolia ja rodiumkompleksin etanolia sekä dikloorimetaania. Synteessissä 7 käytettiin samaa emästä (MeONa) kuin iridiumin synteessissä, mutta myös käytettäessä NaNO_3 :a saatiin sama tuote. Voidaan siis todeta, että molemmat emäkset toimivat halutulla tavalla. Taulukossa 7 esitetään koottuna tehtyjen

rodiumkloridin synteesien vertailu kirjallisuuden iridiumkloridin synteesiin. Jatkettaessa tutkimusta voitaisiin kokeilla rodiumin synteesiä myös metanolissa. Iridium muodosti asetonitriilissä silloitettun, ketjumaisen rakenteen, joten rodium saattaisi toimia samalla tavalla. Jos yhdisteelle löydettäisiin merkittävä käyttökohde, voitaisiin rodiumin vastaavaa kompleksia kokeilla muodostaa ja jatkaa tutkimusta.

Taulukko 7: Kirjallisuudesta löytyvän iridiumkompleksin synteesin vertailu kokeellisessa työssä suoritettujen rodiumin synteeseihin

	Iridium ³⁵	MO3	MO7	MO11
Liuotin	MeOH	EtOH	EtOH	CH ₂ Cl ₂
Emäs	MeONa	-	MeONa	NaNO ₃

Myös rodiumkarbonyylikloridin synteesijä voitaisiin yrittää saada toimimaan jatkotutkimuksissa. Jotta reaktio saataisiin tapahtumaan, voitaisiin testata esimerkiksi refluksoida reaktioseosta ja pidentää reaktioaikaa. Myös eri liuottimia voitaisiin kokeilla.

KIITOKSET

Suuret kiitokset Sirpa Jääskeläiselle työni ohjauksesta. Kiitos opiskelutovereille ja ystäville vertaistuesta ja kannustuksesta. Kiitos koirilleni Marthalle, Nellylle, Taralle ja Kaisalle työn tauotuksesta ja vastapainosta huolehtimisesta. Viimeisenä kiitos koko kemian laitoksen henkilökunta opettavaisista kuudesta vuodesta.

VIITTEET

- (1) Szczęsny, R.; Szłyk, E.; Kozakiewicz, A.; Dobrzańska, L. Thermal and Structural Characterization of Copper(II) Complexes with Phenyl-2-Pyridylketoxime (HPPK). *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2017**, *128* (3), 1591–1599.
- (2) Bolotin, D. S.; Bokach, N. A.; Demakova, M. Ya.; Kukushkin, V. Yu. Metal-Involving Synthesis and Reactions of Oximes. *Chem. Rev.*, **2017**, *117* (21), 13039–13122.
- (3) cobalt, *Encyclopedia Britannica*, Britannica Academic.
<https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/cobalt/24523> (avattu 7.3.2023)
- (4) rhodium, *Encyclopedia Britannica*, Britannica Academic.
<https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/rhodium/63458> (avattu 7.3.2023)
- (5) iridium, *Encyclopedia Britannica*, Britannica Academic.
<https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/iridium/42767> (avattu 7.3.2023).
- (6) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 103. painos, Internet versio, Rumble, J.R., Toim.; CRC Press/Taylor & Francis: Boca Raton, **2022**; <https://hbcpc.chemnetbase.com> (avattu 8.3.2023)
- (7) Cannon, G., Oximes : Structure, Properties and Applications. *New York: Nova Science Publishers, Incorporated.*, **2020**; s. 92-110.
- (8) Li, J.; Hu, Y.; Zhang, D.; Liu, Q.; Dong, Y.; Liu, H. Transition Metal-Catalyzed Reactions Involving Oximes. *Adv. Synth. Catal.*, **2017**, *359* (5), 710–771.
- (9) Thyssen, J. P.; Skare, L.; Lundgren, L.; Menné, T.; Johansen, J. D.; Maibach, H. I.; Lidén, C. Sensitivity and Specificity of the Nickel Spot (Dimethylglyoxime) Test. *Contact Dermatitis*, **2010**, *62* (5), 279–288.
- (10) Ali, S. Y.; Reddy, K. D.; Manna, A. K. Structural, Electronic, and Spectral Properties of Metal Dimethylglyoximate [M(DMG)₂; M = Ni²⁺, Cu²⁺] Complexes: A Comparative Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (42), 9166–9174.
- (11) Milios, C. J.; Stamatatos, T. C.; Perlepes, S. P. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes. *Polyhedron*, **2006**, *25* (1), 134–194.
- (12) Stamatatos, T. C.; Papatriantafyllopoulou, C.; Katsoulakou, E.; Raptopoulou, C. P.; Perlepes, S. P. 2-Pyridyloximate Clusters of Cobalt and Nickel. *Polyhedron* **2007**, *26* (9–11), 1830–1834.
- (13) Chao, M. H.; Kumaresan, S.; Wen, Y. S.; Lin, S. C.; Hwu, J. R.; Lu, K. L. New Coordination Modes of an Oxime Ligand in a Triosmium Cluster. Stabilization by Intra- and Intermolecular C-H...O Hydrogen Bonds. *Organometallics*, **2000**, *19* (4), 714–717.
- (14) *McNaught, A. D., Wilkinson, A., IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford 1997. Online versio 2019 (avattu 17.8.2023)*
- (15) Collins, J.; Xiao, Z.; Müllner, M.; Connal, L. A. The Emergence of Oxime Click Chemistry and Its Utility in Polymer Science. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (23), 3812–3826.
- (16) condensation reaction, *Encyclopedia Britannica*, Britannica Academic.
<https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/condensation-reaction/25120> (avattu 16.8.2023)
- (17) Romero-Fernandez, M.; Heckmann, C. M.; Paradisi, F. Biocatalytic Production of a Nylon 6 Precursor from Caprolactone in Continuous Flow. *ChemSusChem.*, **2022**, *15* (16), 1-10.
- (18) Strathmann, T. J.; Stone, A. T. Mineral Surface Catalysis of Reactions between FeII and Oxime Carbamate Pesticides. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **2003**, *67* (15), 2775–2791.
- (19) Tamada, M.; Seko, N.; Yoshii, F. Application of Radiation-Graft Material for Metal Adsorbent and Crosslinked Natural Polymer for Healthcare Product. *Radiat. Phys. Chem.*, **2004**, *71* (1–2), 223–227.
- (20) Worek, F.; Thiermann, H.; Wille, T. Oximes in Organophosphate Poisoning: 60 Years of Hope and Despair. *Chem.-Biol. Interact.*, **2016**, *259*, 93–98.
- (21) Worek, F.; Thiermann, H. The Value of Novel Oximes for Treatment of Poisoning by Organophosphorus Compounds. *Pharmacol. Therapeut.*, **2013**, *139* (2), 249–259.
- (22) Bednarczyk-Cwynar, B.; Zaprutko, L. Recent Advances in Synthesis and Biological Activity of Triterpenic Acylated Oximes. *Phytochem. Rev.*, **2015**, *14* (2), 203–231.

- (23) De Sousa, D.; Schefer, R.; Brocksom, U.; Brocksom, T. Synthesis and Antidepressant Evaluation of Three Para-Benzoquinone Mono-Oximes and Their Oxy Derivatives. *Molecules*, **2006**, *11* (2), 148–155.
- (24) Rahman, J.; Tareq, A. M.; Hossain, Md. M.; Sakib, S. A.; Islam, M. N.; Ali, Md. H.; Uddin, A. B. M. N.; Hoque, M.; Nasrin, Mst. S.; Emran, T. B.; Capasso, R.; Reza, A. S. M. A.; Simal-Gandara, J. Biological Evaluation, DFT Calculations and Molecular Docking Studies on the Antidepressant and Cytotoxicity Activities of *Cycas Pectinata* Buch.-Ham. Compounds. *Pharmaceuticals*, **2020**, *13* (9), 232.
- (25) Rad, M. N. S.; Behrouz, S.; Saremi, H.; Mohammadtaghi-Nezhad, J. Synthesis of Hydroxyethyl Methyl Morpholinium Azide (HEM Morph)^{N3}: A Highly Efficient New Task Specific Azide-Based Ionic Liquid and Its Dual Application as an Azide Source and Media for Synthesis of Some Novel Aromatic O-Oxime Ethers-1,2,3-Triazole Conjugates as a Potential Antihistaminic Agents. *J. Mol. Liq.*, **2020**, *299*, 112245.
- (26) Juárez, G.; Sanz-Novio, M.; Alonso, J. L.; Alonso, E. R.; León, I. Rotational Spectrum and Conformational Analysis of Perillartine: Insights into the Structure–Sweetness Relationship. *Molecules*, **2022**, *27* (6), 1924.
- (27) Stamatatos, T. C.; Katsoulakou, E.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Winpenny, R. E. P.; Perlepes, S. P. A Family of Mononuclear Co^{III}/2-Pyridyloximate Complexes and Their Conversion to Trinuclear, Mixed-Valence Linear Co^{II}/III₃ Clusters. *Polyhedron*, **2009**, *28* (9–10), 1638–1645.
- (28) Ulrich, S.; Boturyn, D.; Marra, A.; Renaudet, O.; Dumy, P. Oxime Ligation: A Chemoselective Click-Type Reaction for Accessing Multifunctional Biomolecular Constructs. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20* (1), 34–41.
- (29) Shokrollahi, A.; Ghaedi, M.; Ghaedi, H. Potentiometric and Spectrophotometric Studies of Copper(II) Complexes of Some Ligands in Aqueous and Nonaqueous Solution. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2007**, *54* (4), 933–940.
- (30) Stamatatos, T. C.; Bell, A.; Cooper, P.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Heath, S. L.; Winpenny, R. E. P.; Perlepes, S. P. Old Ligands with New Coordination Chemistry: Linear Trinuclear Mixed Oxidation State Cobalt(III/II/III) Complexes and Their Mononuclear “Ligand” Cobalt(III) Complexes Featuring 2-Pyridyloximates. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8* (6), 533–538.
- (31) Konidaris, K. F.; Kaplanis, M.; Raptopoulou, C. P.; Perlepes, S. P.; Manessi-Zoupa, E.; Katsoulakou, E. Dinuclear versus Trinuclear Complex Formation in Zinc(II) Benzoate/Pyridyl Oxime Chemistry Depending on the Position of the Oxime Group. *Polyhedron*, **2009**, *28* (15), 3243–3250.
- (32) Alexandropoulos, D. I.; Manos, M. J.; Papatriantafyllopoulou, C.; Mukherjee, S.; Tasiopoulos, A. J.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Stamatatos, T. C. “Squaring the Clusters”: A Mn^{III}₄Ni^{II}₄ Molecular Square from Nickel(II)-Induced Structural Transformation of a Mn^{II}/III/IV₁₂ Cage. *Dalton Trans.*, **2012**, *41* (16), 4744
- (33) Polyzou, C. D.; Koumoussi, E. S.; Lada, Z. G.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Rouzières, M.; Tsipis, A. C.; Mathonière, C.; Clérac, R.; Perlepes, S. P. “Switching on” the Single-Molecule Magnet Properties within a Series of Dinuclear Cobalt(III)-Dysprosium(III) 2-Pyridyloximate Complexes. *Dalton Trans.*, **2017**, *46* (43), 14812–14825.
- (34) Adhikari, S.; Palepu, N. R.; Sutradhar, D.; Shepherd, S. L.; Phillips, R. M.; Kaminsky, W.; Chandra, A. K.; Kollipara, M. R. Neutral and Cationic Half-Sandwich Arene Ruthenium, Cp*Rh and Cp*Ir Oximate and Oxime Complexes: Synthesis, Structural, DFT and Biological Studies. *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *820*, 70–81.
- (35) Hołyńska, M. Iridium(III) Products Isolated in a Reaction of IrCl₃ with Phenyl 2-Pyridyl Ketoxime. *Z. Krist.-Cryst. Mat.*, **2013**, *228* (2), 72–76.
- (36) Koumoussi, E. S.; Raptopoulou, C. P.; Perlepes, S. P.; Escuer, A.; Stamatatos, T. C. Strong Antiferromagnetic Coupling in Doubly N,O Oximate-Bridged Dinuclear Copper(II) Complexes. *Polyhedron*, **2010**, *29* (1), 204–211.
- (37) Yang, H.; Li, R.; Li, D.; Zeng, S.; Dou, J. A Pentanuclear Cobalt Complex with Two [Co^{II}(CH₃O)₃] - Units Wrapping a Triangular [Co^{III}₃O]⁷⁺ Core: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties: A Pentanuclear Cobalt Complex with Two [Co^{II}(CH₃O)₃] - Units Wrapping a Triangular [Co^{III}₃O]⁷⁺ Core: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, *644* (12–13), 585–589.
- (38) Hołyńska, M. Binuclear, Oximate-Bridged Co-Main Group Element Complexes-Structures and Properties. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, *20*, 322–325.

- (39) platinum group, *Encyclopedia Britannica*, Britannica Academic.
<https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/platinum-group/110679> (avattu 7.3.2023)
- (40) Harding, D. J.; Fielicke, A. Platinum Group Metal Clusters: From Gas-Phase Structures and Reactivities towards Model Catalysts. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20* (12), 3258–3267.
- (41) Cochrane, J. The Platinum-Group Metals. *J. Chem. Educ.*, **1954**, *31* (8), 407–409.
- (42) Maier, W. D.; O'Brien, H.; Peltonen, P.; Barnes, S.-J. Platinum-Group Element Contents of Karelian Kimberlites: Implications for the PGE Budget of the Sub-Continental Lithospheric Mantle. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **2017**, *216*, 358–371.
- (43) Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Mingers, A.; Mayrhofer, K. J. J. Oxygen Evolution Activity and Stability of Iridium in Acidic Media. Part 1. – Metallic Iridium. *J. Electroanal. Chem.*, **2016**, *773*, 69–78.
- (44) Chen, L.-S.; Liu, Y.-Z.; Chen, J.-J.; Wang, S.-D.; Ma, T.-M.; Li, X.-N.; He, S.-G. Water–Gas Shift Catalyzed by Iridium–Vanadium Oxide Clusters IrVO₂– with Iridium in a Rare Oxidation State of –II. *J. Phys. Chem. A.*, **2022**, *126* (32), 5294–5301.
- (45) Pyykkö, P.; Xu, W.-H. The Formal Oxidation States of Iridium Now Run from –III to +IX. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2015**, *54* (4), 1080–1081.
- (46) Gothe, Y.; Marzo, T.; Messori, L.; Metzler-Nolte, N. Iridium(I) Compounds as Prospective Anticancer Agents: Solution Chemistry, Antiproliferative Profiles and Protein Interactions for a Series of Iridium(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22* (35), 12487–12494.
- (47) AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS.
https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (avattu 14.6.2023).
- (48) Pakarinen, J.; Infrared (IR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy Correlation Tables. *Laboratory Course in Organic Chemistry*, **2014**.
- (49) Aires-de-Sousa, J.; Hemmer, M. C.; Gasteiger, J., Prediction of ¹H NMR Chemical Shifts Using Neural Networks. *Anal. Chem.*, **2002**, *74* (1), 80–90.
- (50) Predict ¹H proton NMR spectra.
https://www.nmrdb.org/new_predictor/index.shtml?v=v2.138.0 (avattu 14.6.2023).
- (51) Banfi, D.; Patiny, L. www.nmrdb.org: Resurrecting and Processing NMR Spectra On-Line. *Chimia*, **2008**, *62* (4), 280–281.
- (52) Castillo, A. M.; Patiny, L.; Wist, J. Fast and Accurate Algorithm for the Simulation of NMR Spectra of Large Spin Systems. *J. Magn. Reson.*, **2011**, *209* (2), 123–130.

LIITTEET

Liiteluettelo

Liite 1: Synteeseissä käytetyt reagenssit

Liite 2: Synteeseiden tiedot

Liite 3: IR-spektrit

Liite 4: NMR-spektrit

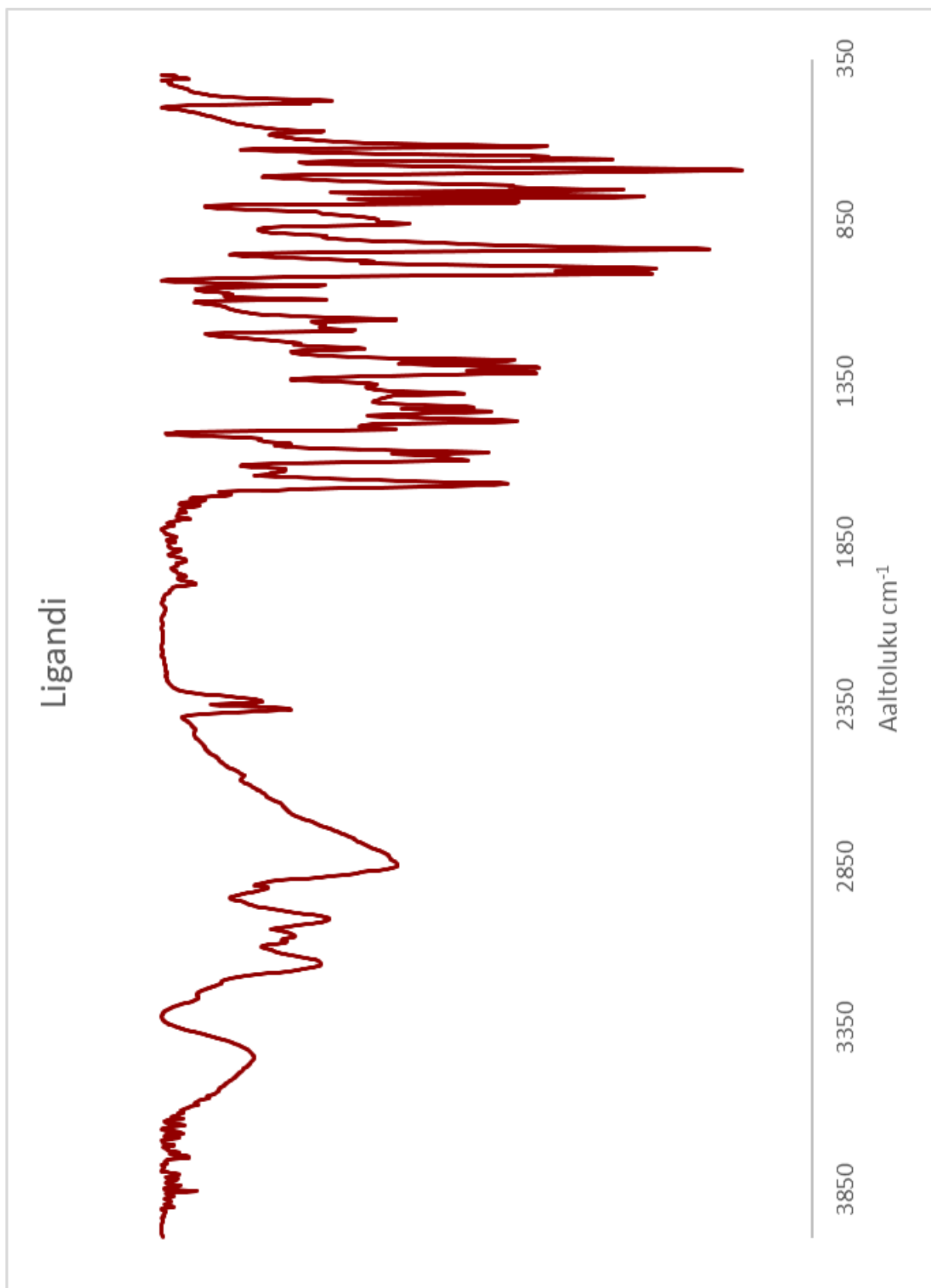
Liite 1: Synteeseissä käytetyt reagenssit

Reagenssi	Moolimassa ⁶ g/mol	CAS- numero ⁶	Valmistaja	Laatu (%)
fenyylipyridyylketoksiimi	198,220	1826-28-4	Sigma-Aldrich	98
iridiumkloridi	298,576	10025-83-9	Alfa Aesar	99,9
rodiumkloridi	209,265	10049-07-7	Alfa Aesar	Rh 38,5-45,5
rodiumkarbonylikloridi	388,758	14523-22-9	tutkimusryhmässä valmistettu	-
ammoniumheksakloori-iridaatti	441,012	16940-92-4	Ventron	
kaliumheksaklooriplatinaatti	485,999	16921-30-5	Alfa Aesar	Pt 40,1
natriummetoksidi	54,024	124-41-4	Sigma-Aldrich	95
trietyyliamiini	101,190	121-44-8	Sigma-Aldrich	99,5
natriumnitraatti	84,995	7631-99-4	Fluka	99
asetonitriili	41,052	75-05-8	VWR Chemicals	HPLC grade
metanoli	32,042	67-56-1	VWR Chemicals	99,9
etanoli	46,068	64-17-5	ALTIA Oyj	96,1
dikloorimetaani	84,933	75-09-2	VWR Chemicals	99,8

Liite 2: Synteetit

Synteesi	Metallilähtöaine	Apuaine/massa (mg)	L:M suhde	Metallin massa (mg)	Ligandin massa (mg)	Liuotin	Liuottimen määrä (ml)	Reaktio- aika (h)	Tuotteen massa (mg)	Tuotteen väri
MO1	IrCl ₃	MeONa/(ei punnittu) NEt ₃ /~0,3ml	1:1	52,7	33,4	MeCN	5	24	163,3	ruskea-oranssi
MO2	IrCl ₃	MeONa/23,4	1:2	62,7	81,5	MeOH	7	20	137,4	ruskea
MO3	RhCl ₃	-	1:2	51,4	81,7	EtOH	5	2	22	tummanpunainen
MO4	Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂	-	1:2	60,4	113,3	CH ₂ Cl ₂	5/6	2	-	-
(tehty 2x)				51,3	104,6			96		
MO5	Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂	-	1:2	56,5	122,9	EtOH	6	96	-	-
MO6	Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂	NEt ₃ /4 pisaraa	1:2	59,9	105,6	EtOH	6	96	-	-
MO7	RhCl ₃	MeONa/26,2	1:2	54,2	76,4	EtOH	11	24	42,0	punertava vaaleanruskea
MO8	IrCl ₃	MeONa/19,3	1:2	57,9	71,6	EtOH	20	19	146,7	ruskea
MO9	K ₂ PtCl ₆	MeONa/28,4	1:2	55,0	47,6	EtOH	9	48	113,4	keltainen
MO10	IrCl ₆ (NH ₄) ₂	MEONa/22,7	1:2	49,4	51,5	EtOH	9	24	70,4	tummankeltainen
MO11	RhCl ₃	NaNO ₃ /46,4	1:2	50,2	96,9	CH ₂ Cl ₂	16	96	40,6	punainen

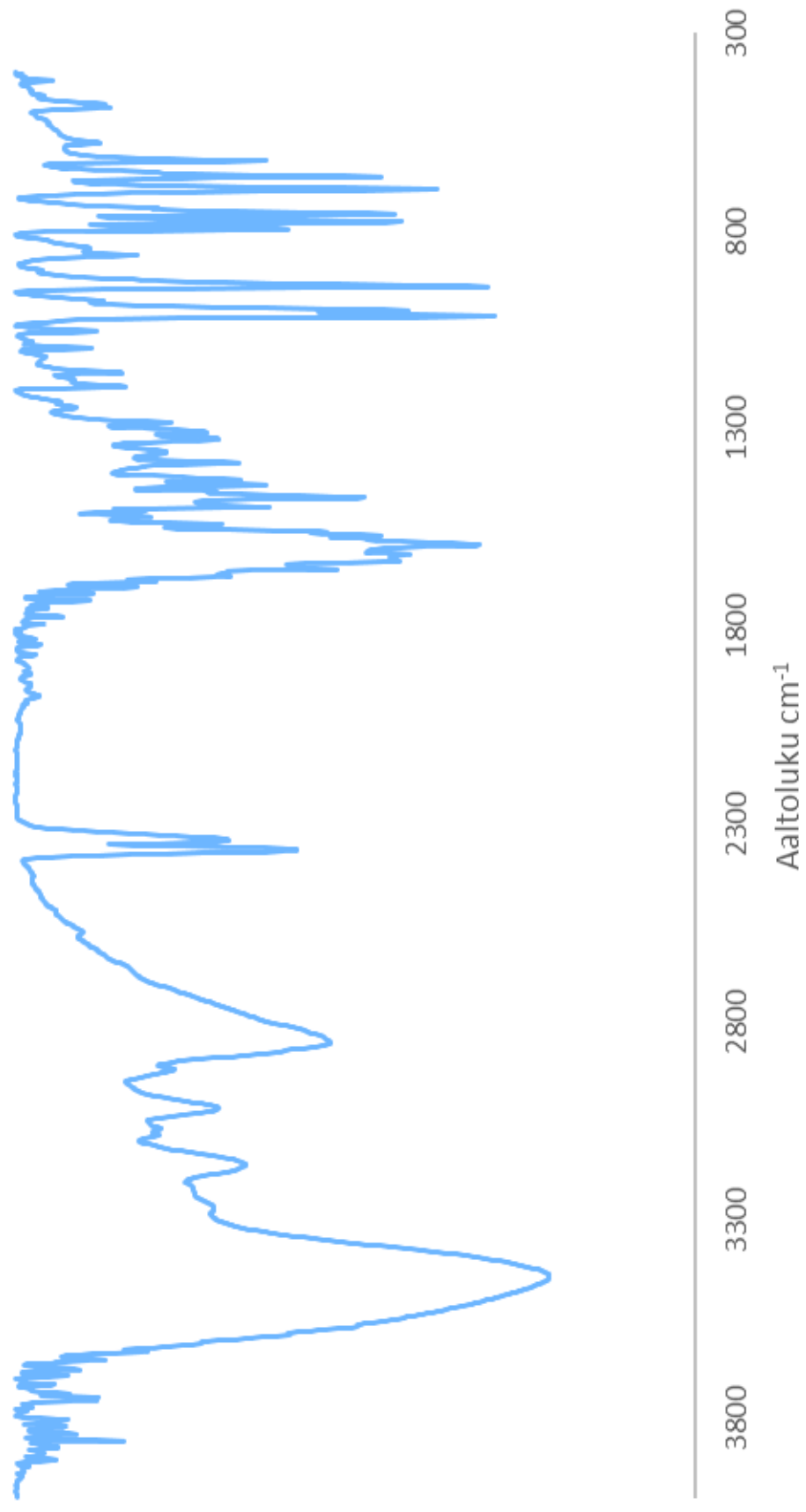
Liite 3: IR-spektrit mitattuna KBr-tabletissa



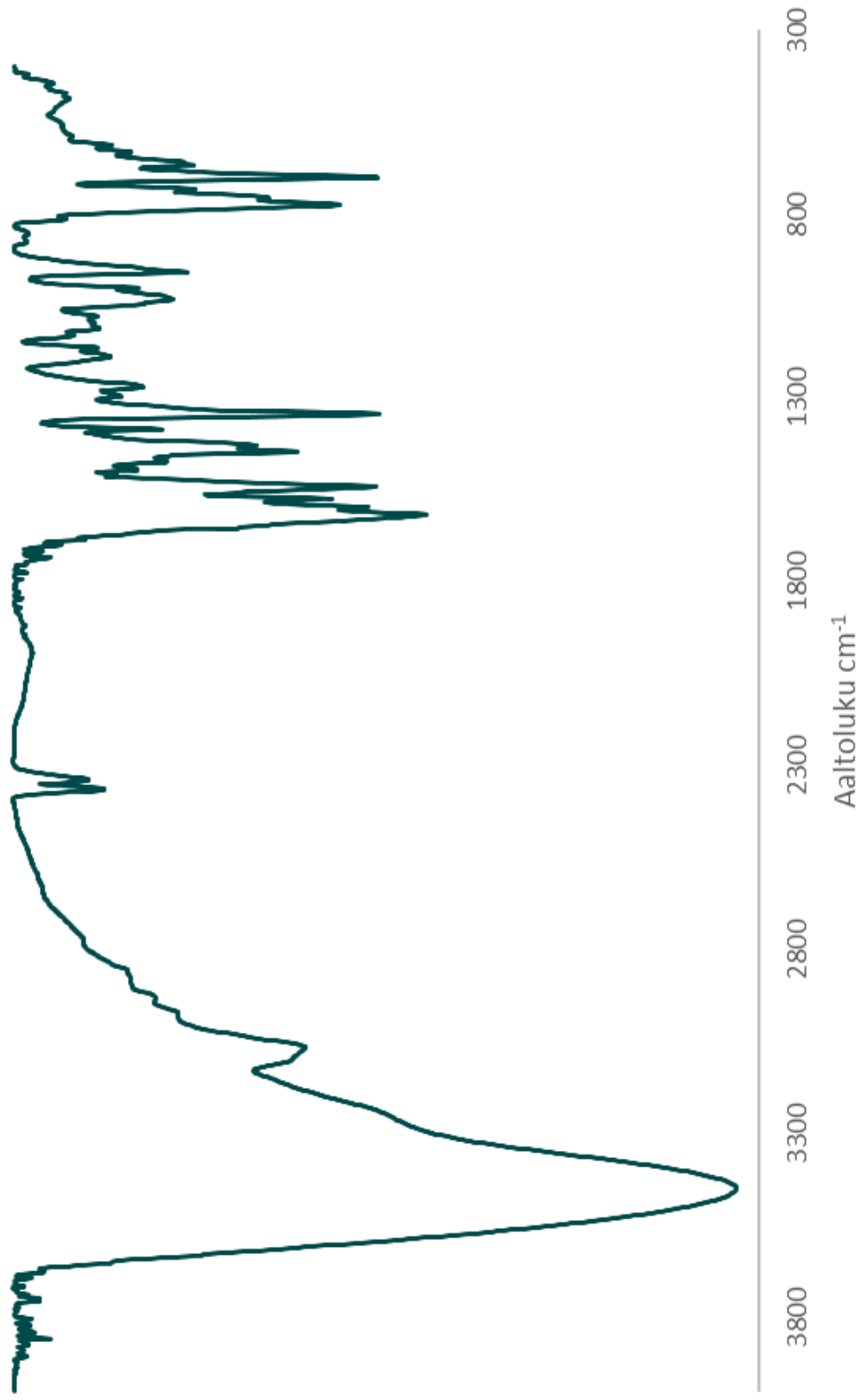
MO1



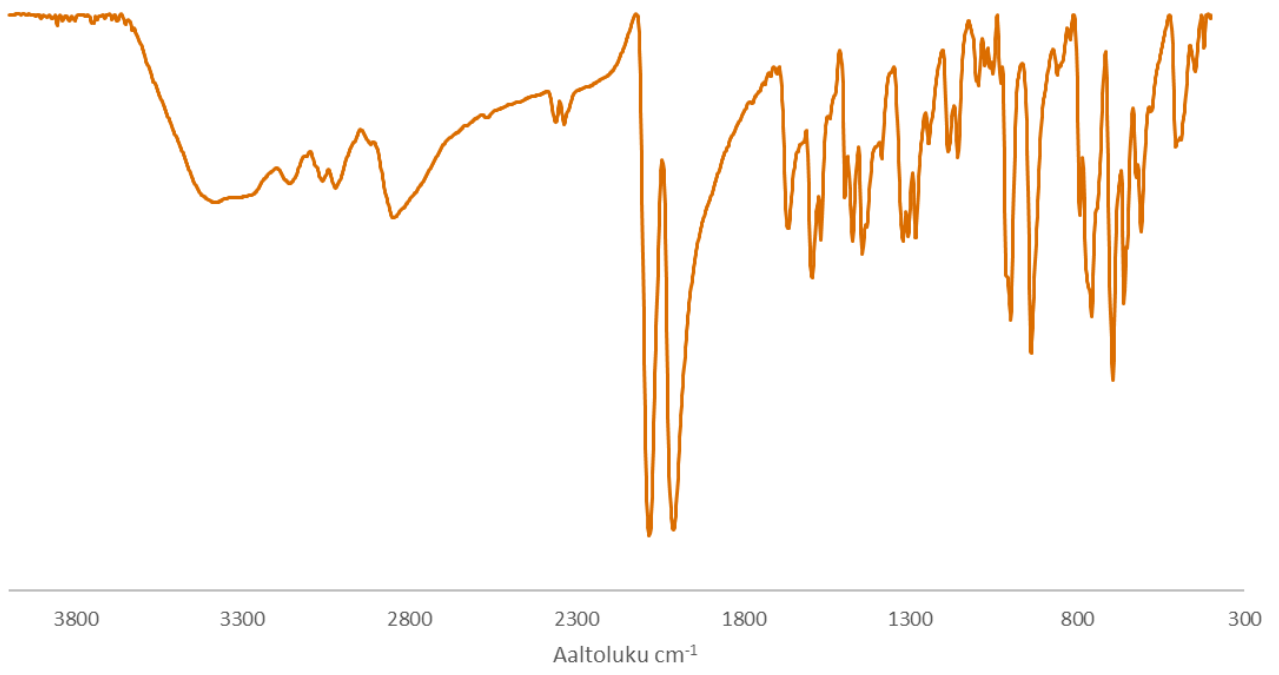
MO2



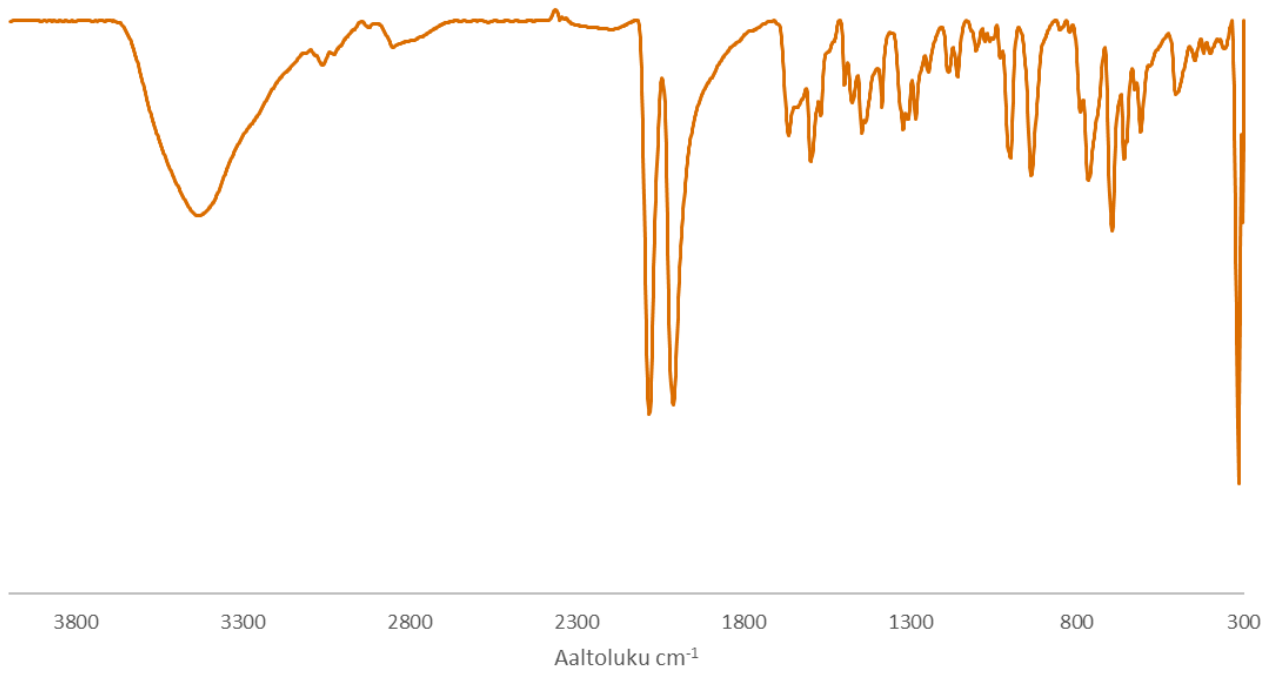
MO3



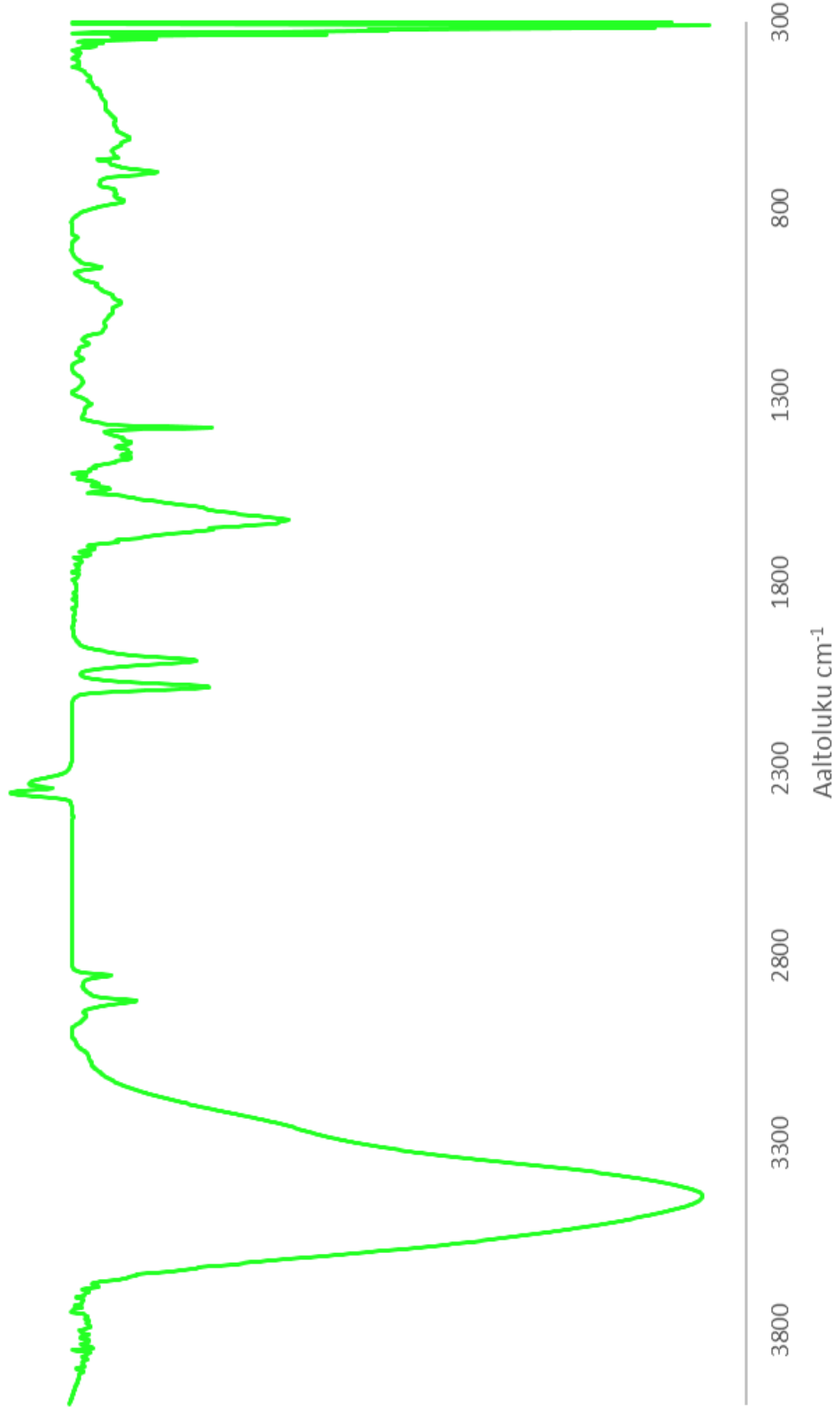
MO4



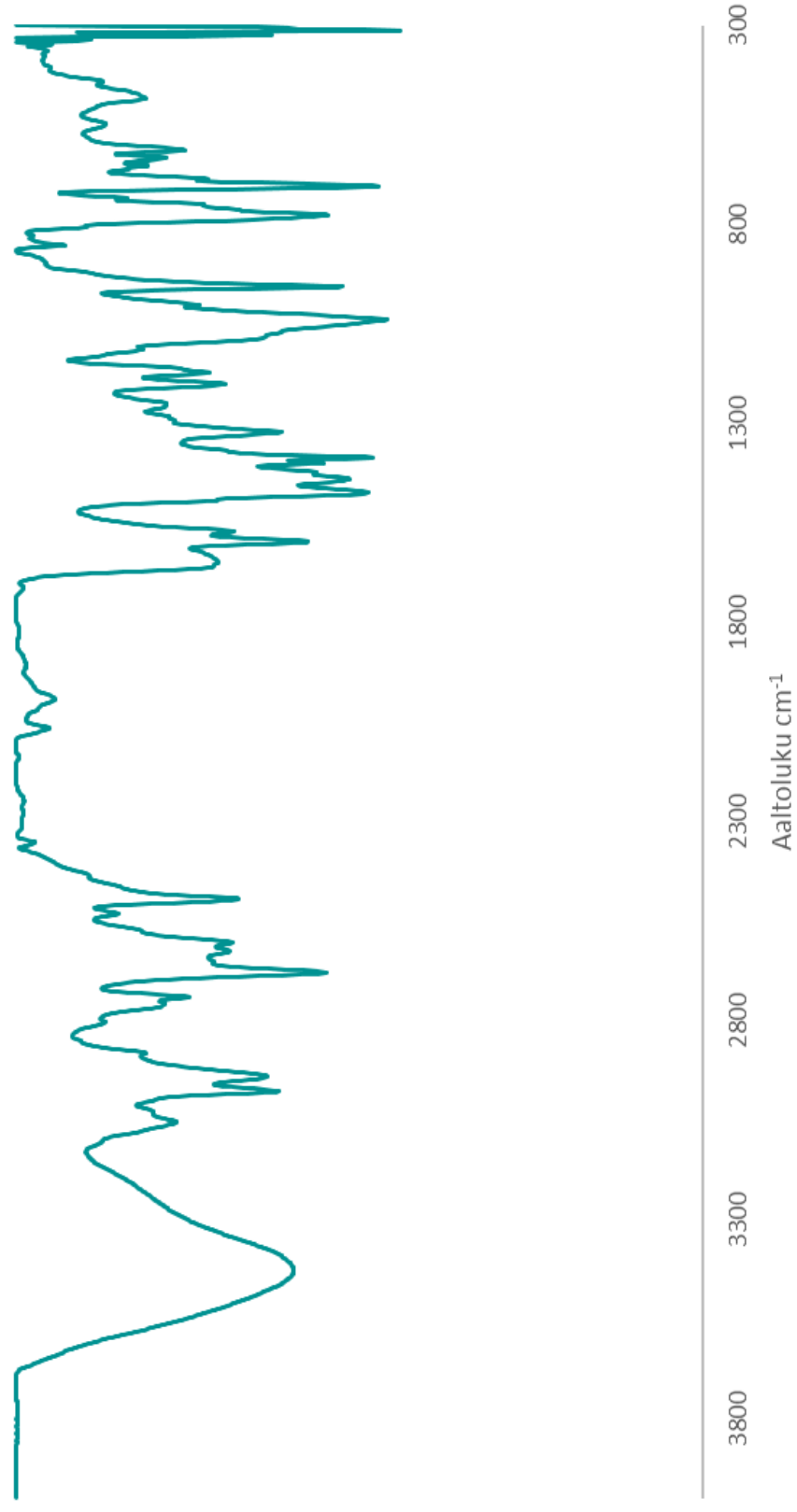
MO4pitkä



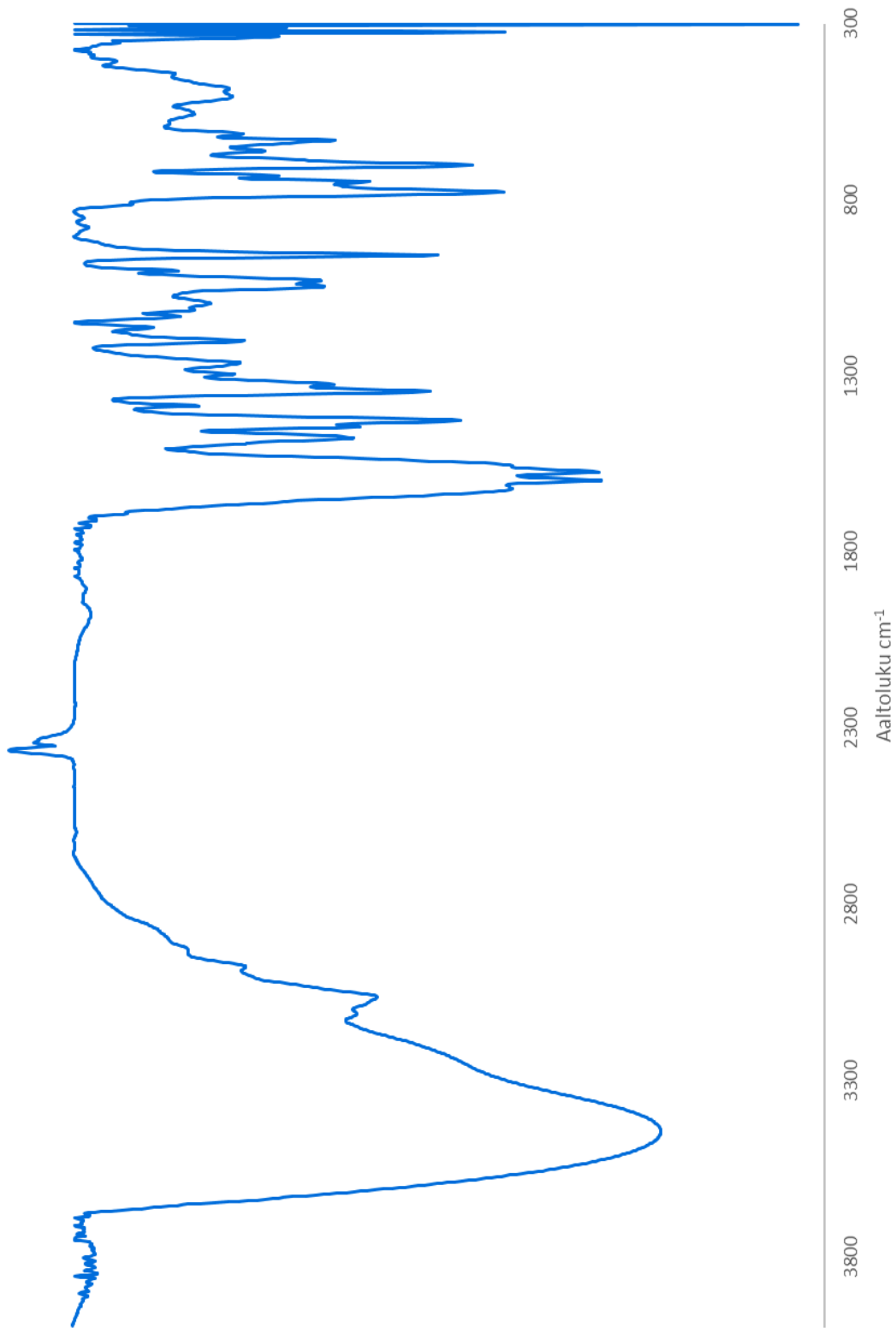
MO5



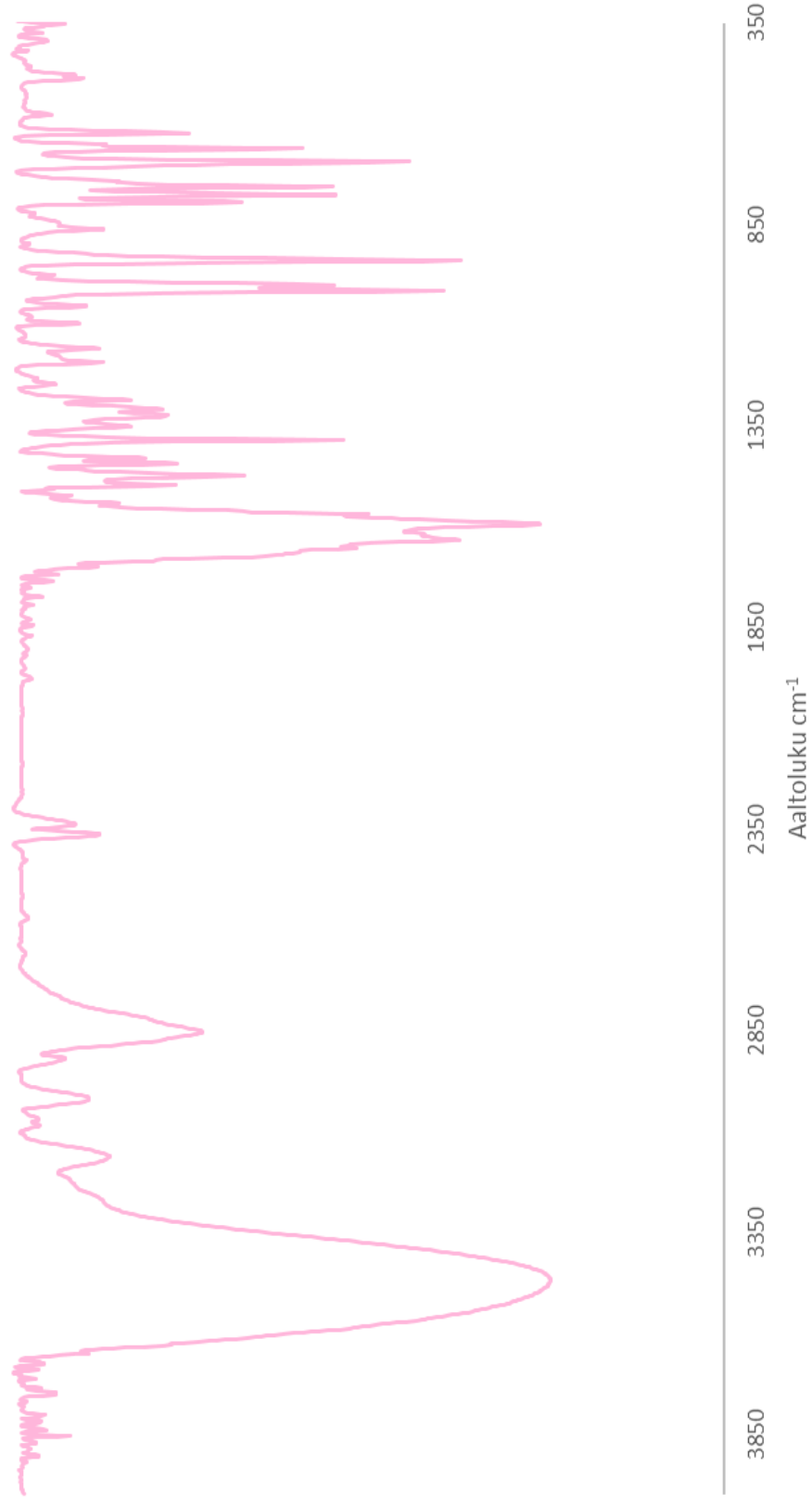
MO6



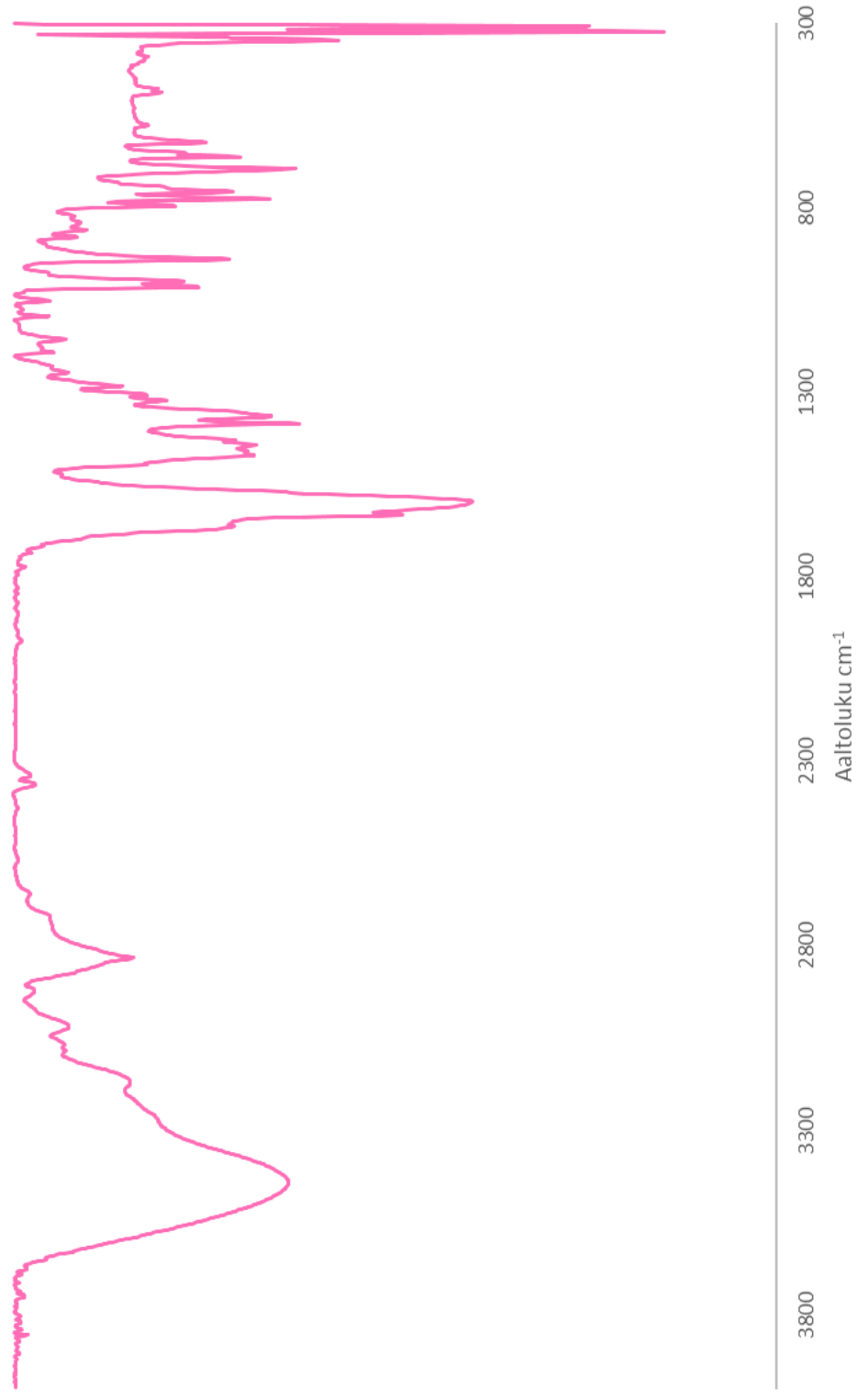
MO7



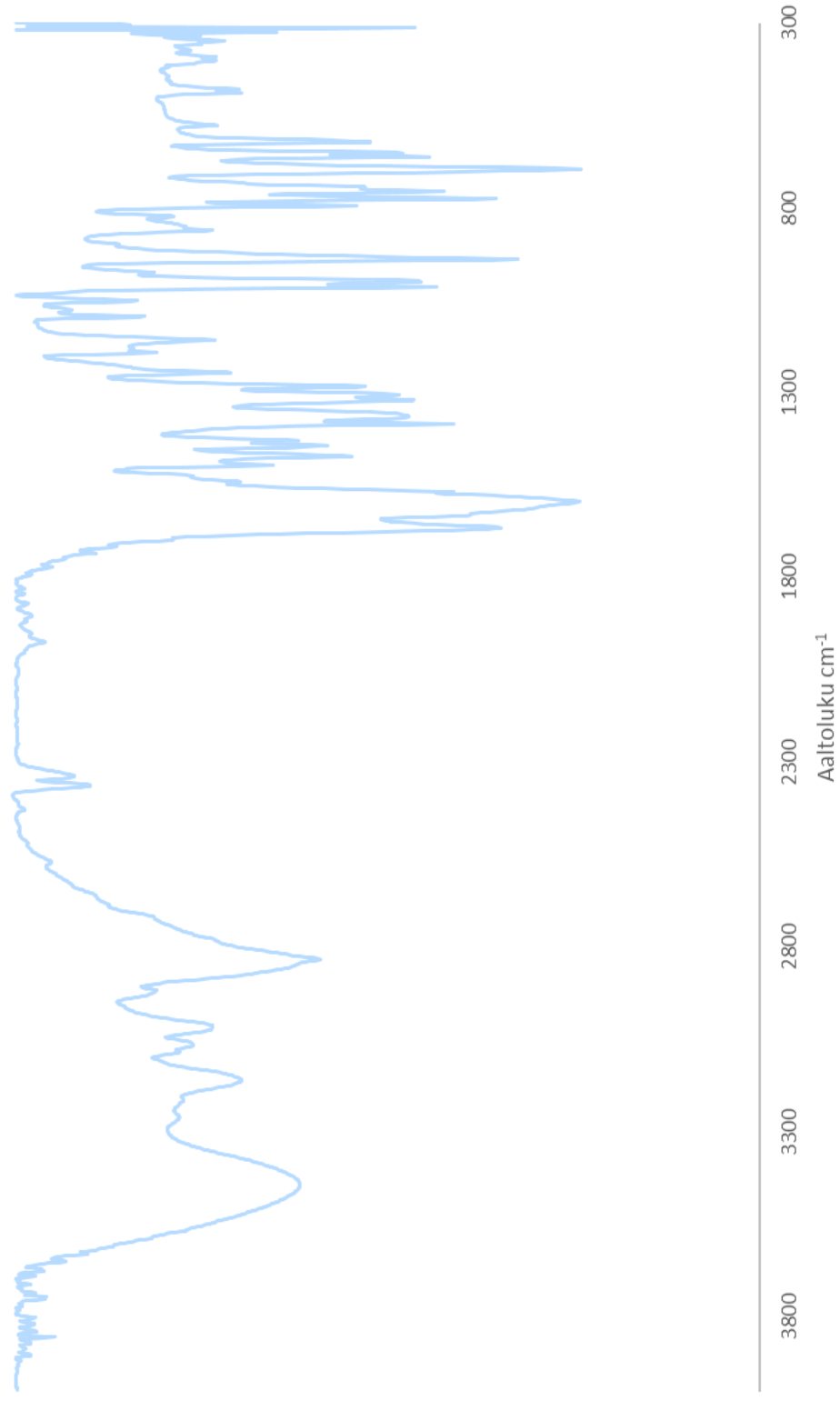
MO8



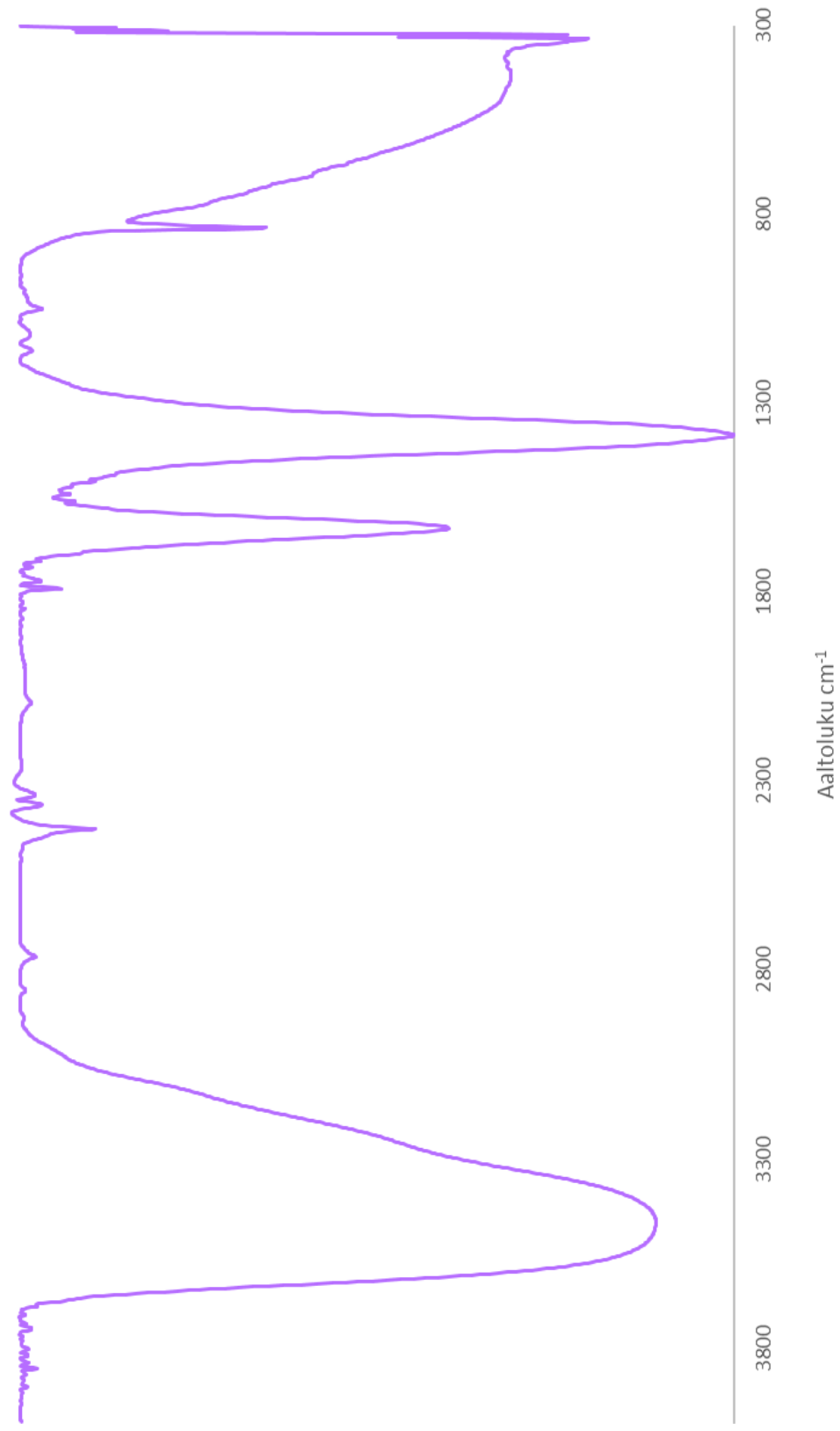
MO9



MO10

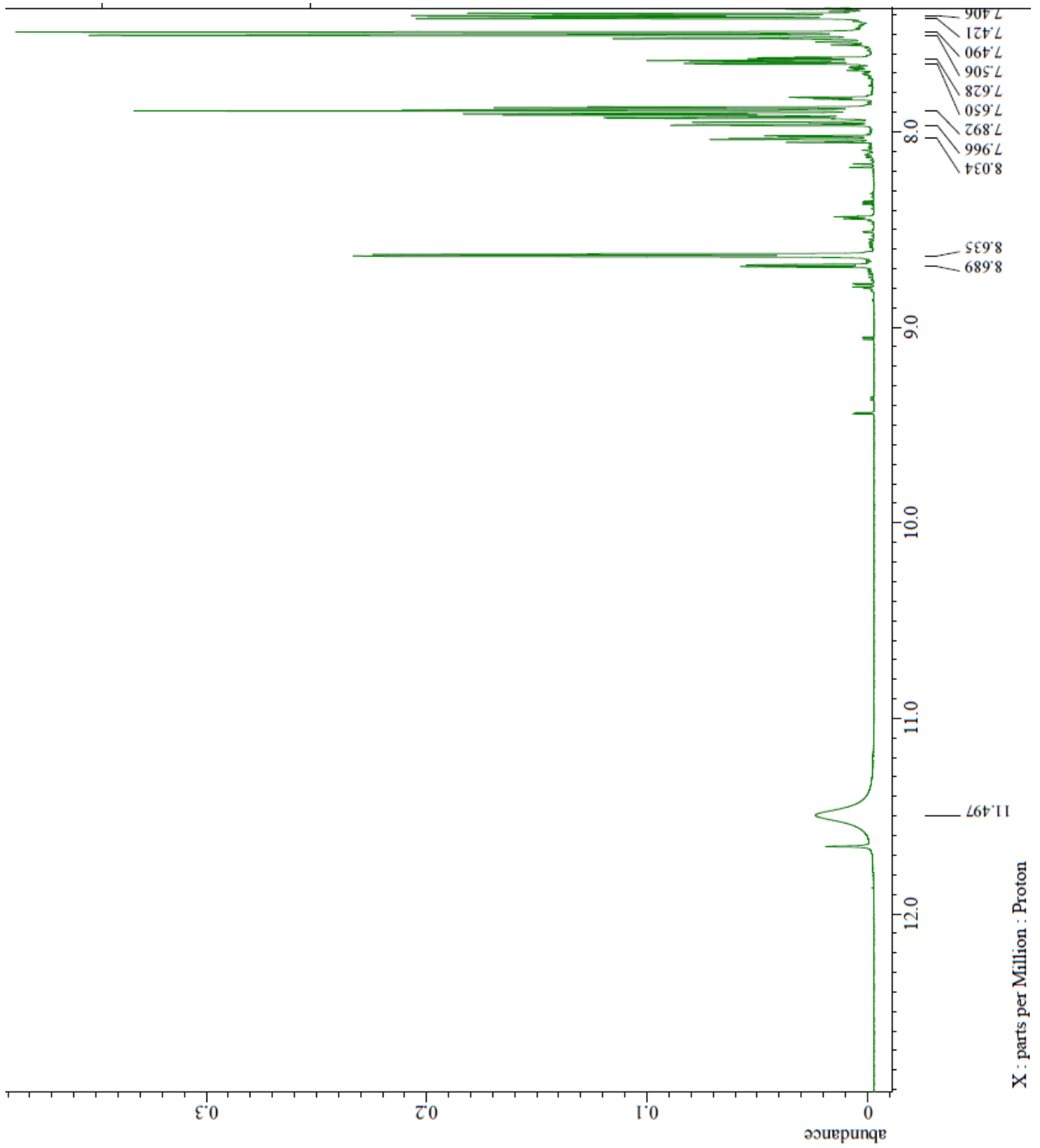


MO11

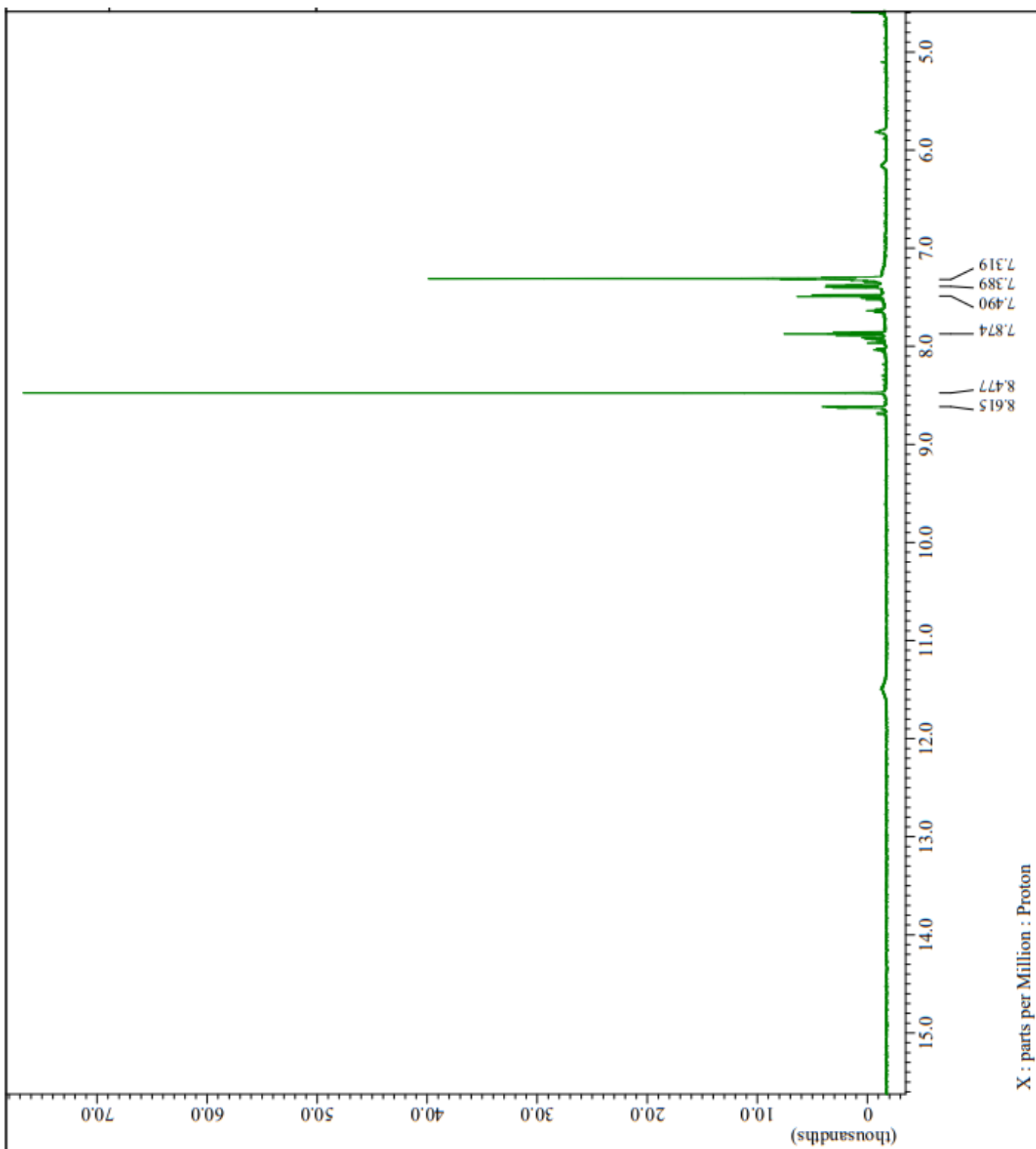


Liite 4: NMR-spektrit mitattuna DMSO-liuottimessa

Ligandi:

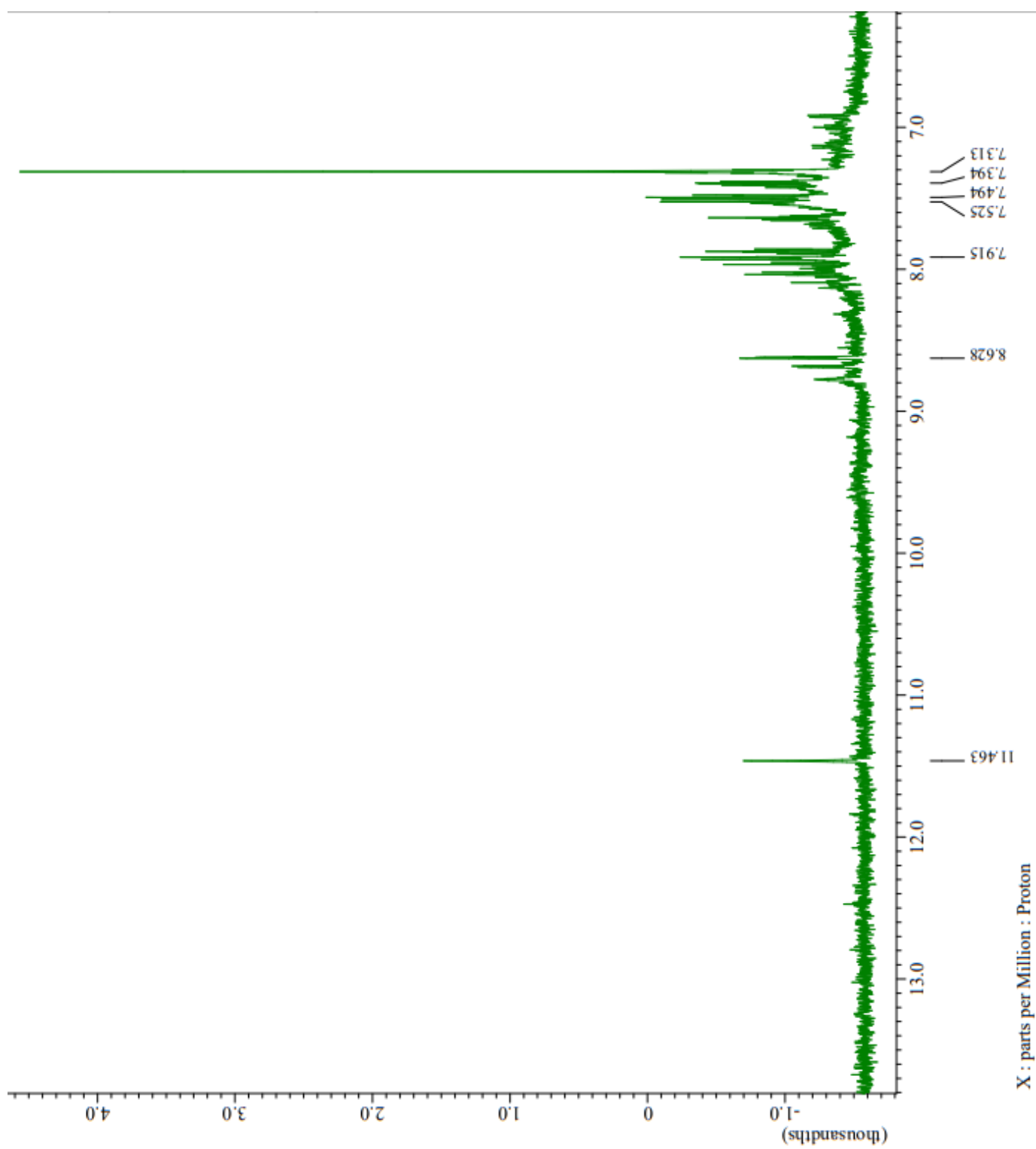


MO2:

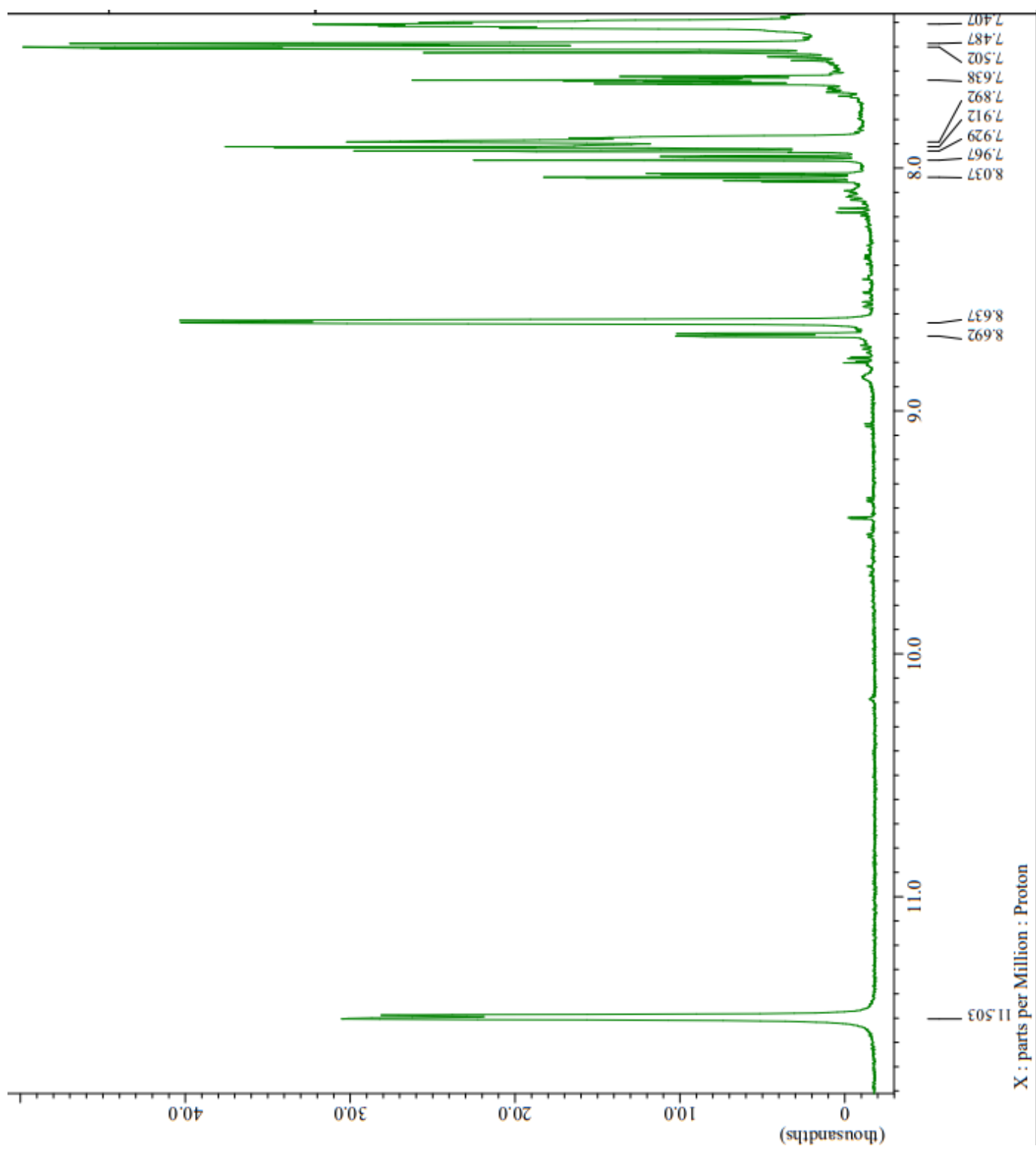


X : parts per Million : Proton

MO3:



MO4:



MO3, MO7 ja MO11: muodostunut rodiumkompleksi

