

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 891977 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **891977**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07F 17/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.04.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.04.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.10.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

26.04.1988 GB 8809862.9 05.10.1988 GB 8823384.6

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Imperial Chemical Industries PLC, 20 Manchester Square, London W1U 3AN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Beer, Paul Derek, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Tite, Elizabeth, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Redoksiaktiivisia keskuksia

Redoxaktiva centra

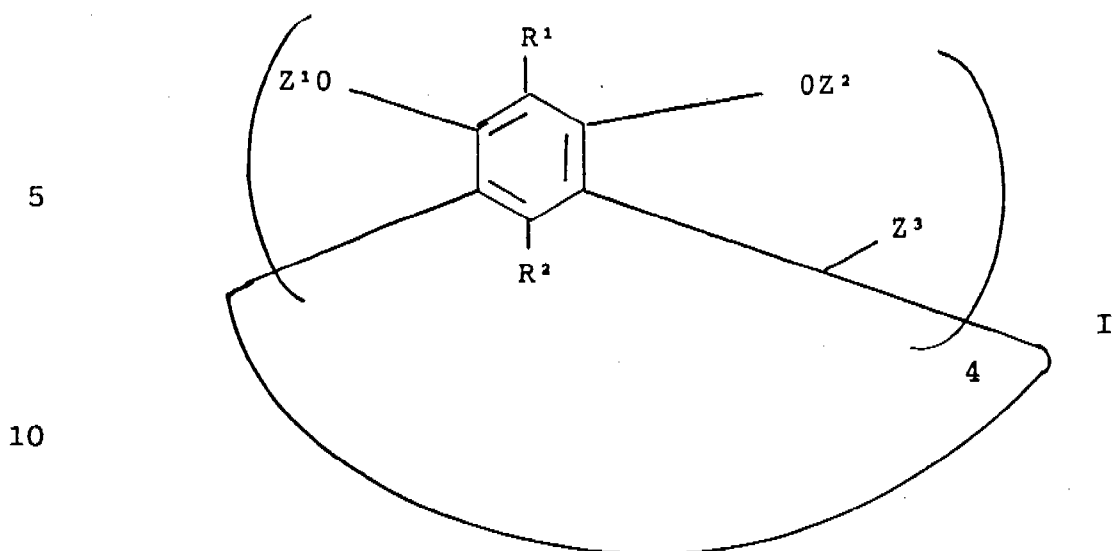
Redoksiaktiivisia keskuksia

Tämä keksintö koskee makrosyklisiä tuotteita, tarkemmin määriteltynä metalloseeeneistä johdettuja makrosyklisiä tuotteita ja vielä tarkemmin määriteltynä tuotteita, joissa metalloseeni on ferroseeni ja menetelmää niiden valmistamiseksi.

Vastaanottajamolekyylien, jotka sisältävät redoksiaktiivisen keskuksen kruunueetterin tai kryptandin koordinaatiokohdan välittömässä läheisyydessä, rakenne ja syntetisointi ovat tunnettuja. Tämän keksinnön tekijät ovat nyt havainneet, että olisi toivottavaa sisällyttää redoksikeskuksia hydrofobisiin isäntämolekyyliin, jolloin saataisiin tuote, joka mahdollistaisi (i) redoksiaktiivisen ja mukana olevan orgaanisen substraatin välisten vuorovaikutusten detektoinnin ja (ii) mahdollisten katalyyttisten vuorovaikutusten tutkimisen.

Nyt on valmistettu redoksiaktiivisia hydrofobisia isäntämolekyyliä, joissa on vuorottelevista ketjussa olevista aromaattisista ryhmistä ja ketjussa olevista alkyleeniyksiköistä koostuva rengas, jossa on neljä tai useampia siirtymämetallikomplekseja tai nk. metallosenyyliryhmiä.

Tämän keksinnön mukaisesti tarjotaan käytettäväksi makrosyklinen polymetalloseeniyhdiste, jolla on yleinen kaava I



15 jossa kumpikin ryhmistä Z^1 ja Z^2 , jotka voivat olla samoja tai eri ryhmiä, voi olla vetyatomi tai hydrokarbyyli-, asyyli-, aroyyli-, alkyyli-imino-, asyyli-imino-, metalloseeni-CO- tai metalloseeni- CH_2 -ryhmä tai samaan aromaattiseen ryhmään sitoutuneet ryhmät Z^1 ja Z^2 voivat yhdessä muodostaa sillan aromaattisen ryhmän O-atomien välille tai aromaattiseen ryhmään sitoutunut Z^1 ja lähellä olevaan toiseen aromaattiseen ryhmään sitoutunut Z^2 voivat muodostaa molekyyllinsisäisen sillan näiden kahden ryhmän O-atomien välille;

20 kumpikin ryhmistä R^1 ja R^2 , jotka voivat olla samoja tai eri ryhmiä, voi olla vetyatomi tai hydrokarbyyli-, asyyli-, aroyylinitro-, amino-, hydroksyyli-, karbonyyli-, karboksyyli- jne. ryhmä tai R^2 voi olla ferroseenikarbo-
nyylioksi-ryhmä;

30 Z^3 on hydrokarbyyliryhmä, heterosyklinen ryhmä, metalloseeniryhmä tai heterosyklisen ryhmän siirtymämetallikompleksi;

sillä edellytyksellä, että vähintään yksi ryhmistä Z^1 , Z^2 ja Z^3 sisältää metalloseeniryhmän ja/tai Z^3 on heterosyklisen ryhmän kompleksi, jolloin ryhmässä Z^1 , Z^2 tai Z^3 oleva metalli on siirtymämetalli.

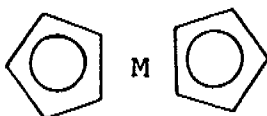
35

Yleisessä kaavassa I ryhmät Z^1 ja Z^2 ovat edullisesti asyyli- tai metalloseenikarbonyyliryhmiä. Kun Z^1 ja Z^2 ovat asyyliiryhmiä, ne ovat edullisesti aroyyliiryhmiä ja edullisemmin bentsoyliiryhmiä, jolloin saadaan liukoisuudeltaan edullinen tuote.

Yleisessä kaavassa I, jossa R^1 ei ole vetyatomi, R^2 on edullisesti vetyatomi steerisistä syistä.

Kaavassa I oleva metalloseeniryhmä on edullisesti peräisin 5-jäsenisestä renkaasta, jolla on yleinen kaava

10 II



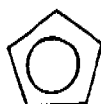
II

15

jossa M on siirtymämetalli.

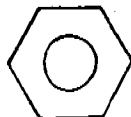
Ei kuitenkaan suljeta pois sitä mahdollisuutta, että se voisi olla peräisin yhdestä tai useammasta erikoisesta renkaasta, esimerkiksi 6- tai 7-jäsenisistä renkaista, niin että yleiskaavan I mukaisissa yhdisteissä läsnä olevilla metalloseeniryhmillä voi olla rakenne, jota edustavat esimerkiksi yleiset kaavat IIIa, b ja c

25



M*

IIIa



30

4



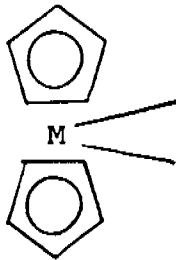
M

IIIb

5



10



IIIc

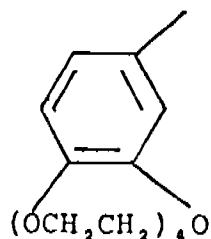
15

joissa M on edellä määritelty.

Kun edellä mainitulla metalloseeniryhmällä on positiivinen varaus, esimerkiksi kuten yleisessä kaavassa IIIa, siihen liittyvä anioni lienee alan ammattimiehen helposti valittavissa; se on tyypillisesti halogenidi- tai PF_6^- -ioni.

Yleisessä kaavassa I, jossa Z^3 on hydrokarbyyliryhmä, se on edullisesti alkyyliiryhmä, jossa on vähintään viisi C-atomia, liukoisuuden parantamiseksi. On havaittu, että tällaisella ryhmällä on taipumus parantaa makrosyklisen polymetalloseeniyhdisteen liukoisuutta, vaikka ei suljetakaan pois mahdollisuutta, että mainittu ryhmä voisi olla vaihtoehtoinen hydrokarbyyliryhmä, esimerkiksi aryyliiryhmä, esimerkiksi fenyyliiryhmä.

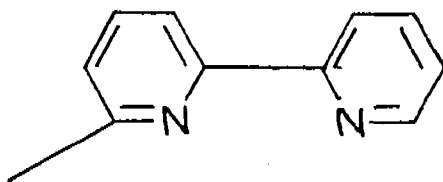
Yleiskaavassa I, jossa Z^3 on heterosyklinen ryhmä, esiintyvistä heterosyklisistä ryhmistä Z^3 voidaan esimerkkeinä mainita mm. sykliset eetterit, esimerkiksi ryhmä



35

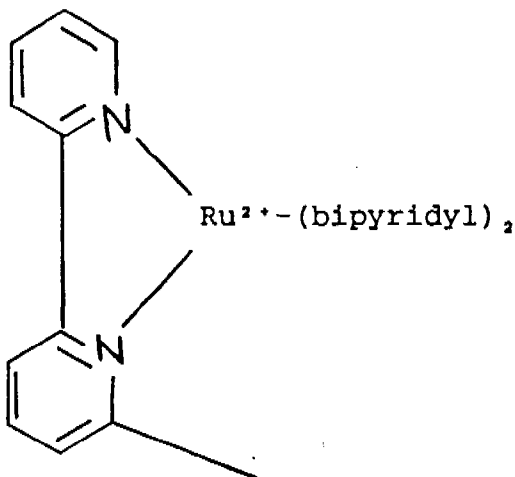
tai pyridyyli- tai bipyridyyli-ryhmä, esimerkiksi ryhmä

5



Ymmärrettäneen, että kun Z^3 on tietty heterosyklisen ryhmä, esimerkiksi pyridyyli-ryhmä tai erityisesti edellä mainittu bipyridyyli-ryhmä, voidaan yleiskaavan I mukainen yhdiste saattaa reagoimaan sellaisen siirtymämetallikompleksin kanssa, että Z^3 muuttuu metallipitoiseksi ryhmäksi, esimerkiksi ryhmäksi

15

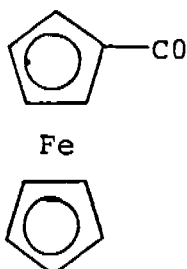


IV

20

Lisäksi, kun ryhmä Z^1 ja/tai Z^2 yleiskaavan I mukaisessa yhdisteessä on metalloseeniryhmä, jossa on ensimmäinen metalli, esimerkiksi ryhmä

30



ja Z^3 on toista metallia sisältävä ryhmä, esimerkiksi yleiskaavan IV mukainen ryhmä, ymmärrettäneen, että yleis-

35

kaavan I mukaisissa yhdisteissä voi olla ryhmissä Z^1/Z^2 erilaisia redoksiaktiivisia keskuksia kuin ryhmässä Z^3 .

Esimerkkeinä siirtymämetalleista, joista metalloseenijohdannainen valmistetaan, kun Z^1 , Z^2 tai Z^3 on metalloseeniryhmä yleiskaavan I mukaisissa yhdisteissä tai joista metallikompleksi valmistetaan, kun Z^3 on heterosyklisen yhdisteen siirtymämetallikompleksi yleiskaavan I mukaisissa yhdisteissä, voidaan mainita mm. Mo, W tai edullisesti jaksollisen järjestelmän ryhmään VIII kuuluva metalli, erityisen edullisesti rutenium, koboltti tai rauta ja vielä edullisemmin rauta.

Ymmärrettäneen, että substituentin läsnäolo orto-asemassa aromaattisen renkaan sekä OZ^1 - että OZ^2 -ryhmään nähden yleisessä kaavassa I voi hyvinkin häiritä tai estää intramolekulaarisen sillan syntymistä mainittujen ryhmien välille.

Tämän keksinnön erään lisäpuolen mukaisesti tarjotaan käytettäväksi menetelmä makrosyklisen polymetalloseeniyhdisteen valmistamiseksi, joka menetelmä sisältää ainakin seuraavat vaiheet:

A. saatetaan resorsinoli reagoimaan karboksialdehydin kanssa;

B. saatetaan vaiheesta A saatava tuote reagoimaan (i) karboksyylihapon tai sen sopivan johdannaisen kanssa sellaisissa olosuhteissa, että suunnilleen kaikki vaiheen A tuotteen hydroksyyli ryhmät muuttuvat esteriryhmiksi; tai

(ii) eetterin muodostavan halogeenijohdannaisen kanssa sellaisissa olosuhteissa, että suurin piirtein kaikki vaiheen A tuotteen hydroksyyli ryhmät muuttuvat eetteriryhmiksi; sillä edellytyksellä, että vähintään yhdessä mainituista vaiheista, edullisesti vaiheessa A, käytetään metalloseenijohdannaisia.

Ymmärrettäneen, että menetelmässä käytettävässä resorsinolissa ainakin sekä 2- että 4-asema ovat substi-

tuoimattomia. Resorsinolissa voi olla substituentti, esimerkiksi alkyyli-, aryyli-, hydroksyyli-, karboksyyli- tai nitror ryhmä, hiiliatomissa, joka on ortoasemassa kumpaankin hydroksyyli-ryhmään nähden, ts. ryhmä R^1 , joka ei tarpeettomasti estä tämän keksinnön mukaista menetelmää. Ellei R^2 ole vetyatomi, R^1 on kuitenkin edullisesti vetyatomi.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa A käytettävä metalloseenikarboksialdehydi voidaan valmistaa alalla tunnetuin menetelmin [ks. esimerkiksi K. Schögl, Montatsch. Chem. 88 (1957) 60].

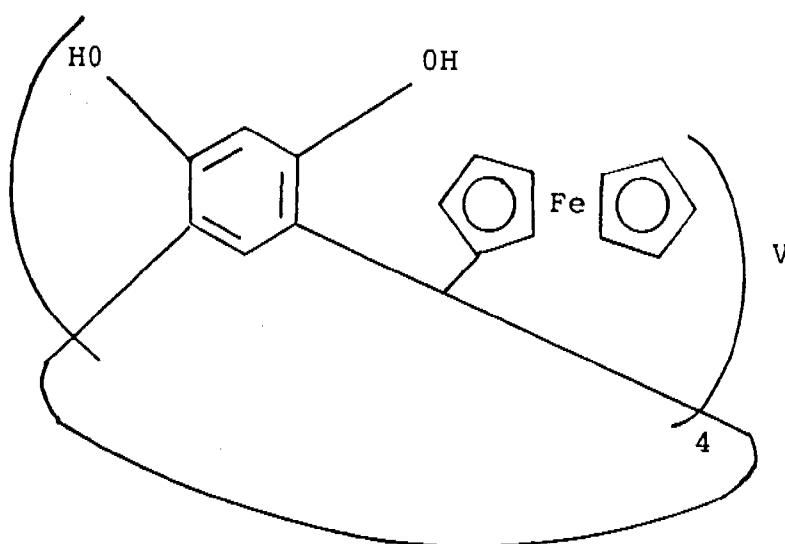
Tämän keksinnön mukaisen menetelmän vaihe A toteutetaan edullisesti polaarissa orgaanisessa liuottimessa, edullisemmin etanolissa, sopivan happokatalysaattorin läsnä ollessa, esimerkiksi HCl-pitoisuuden $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ valitessa. Kun resorsinolin kanssa reagoimaan saatettava metalloseenikarboksialdehydi on ferroseenialdehydi, on vaiheen A tuotteella rakenne, jota edustaa yleinen kaava V.

20

25

30

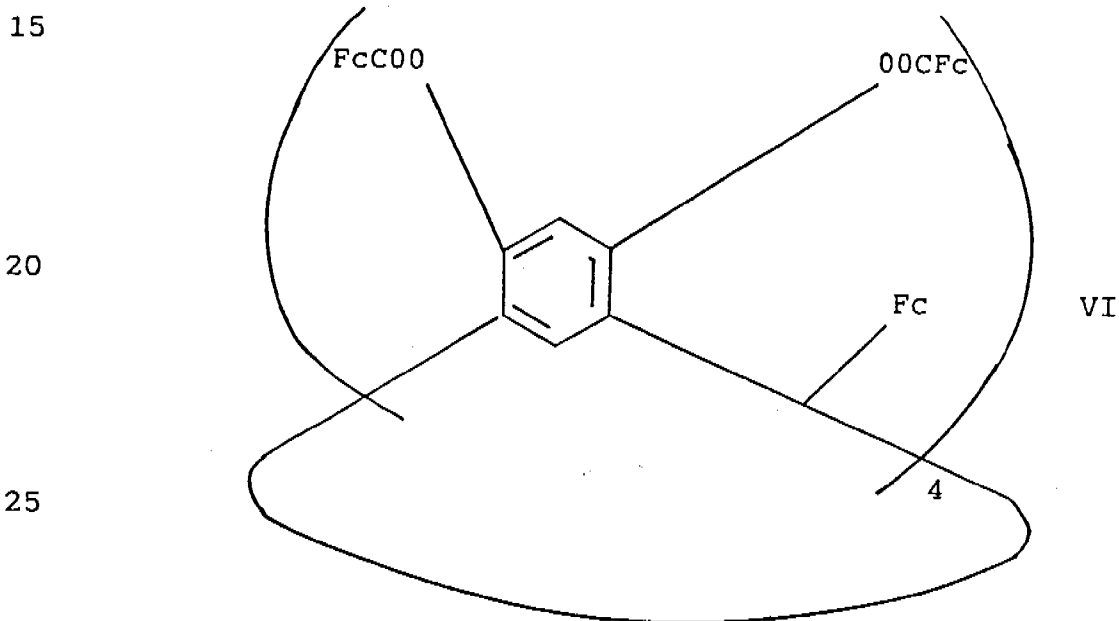
35



Tämän keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa B vaiheen A tuote, ts. yleiskaavan I, jossa Z^1 ja Z^2 ovat vetyjä, mukainen yhdiste, esimerkiksi yhdiste V, saatetaan edullisesti reagoimaan happokloridin kanssa, vaikkakaan

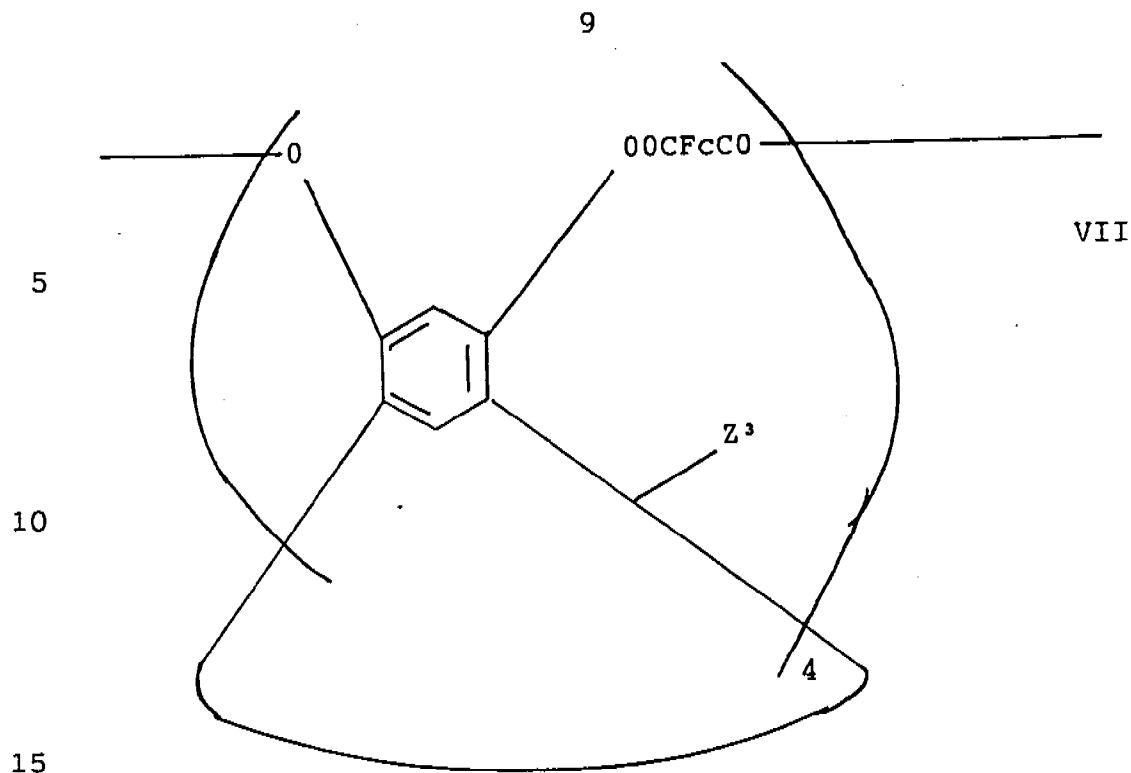
ei suljeta pois mahdollisuutta käyttää vaihtoehtoista esterin muodostavaa happojohdannaista, esimerkiksi anhydriidiä.

Vaiheen A tuote on edullista bentsoylloida, niin
 5 että saadaan tuote, jolla on haluttu liukoisuus tai käsitellä metalloseenikarbonyylikloridilla, esimerkiksi ferroseenikarbonyylikloridilla, jolloin saadaan uusi tuote, jolla on haluttu liukoisuus. Vaihe B toteutetaan edullisesti sopivaan nesteeseen, esimerkiksi tetrahydrofuraaniin, valmistetussa suspensiossa. Kun vaiheessa B käytetään ferroseenikarbonyylikloridia ja yleiskaavan V mukais-
 10 ta tuotetta, on tuotteella rakenne, jota vastaa yleinen kaava VI



(jossa Fc on ferroseeni).

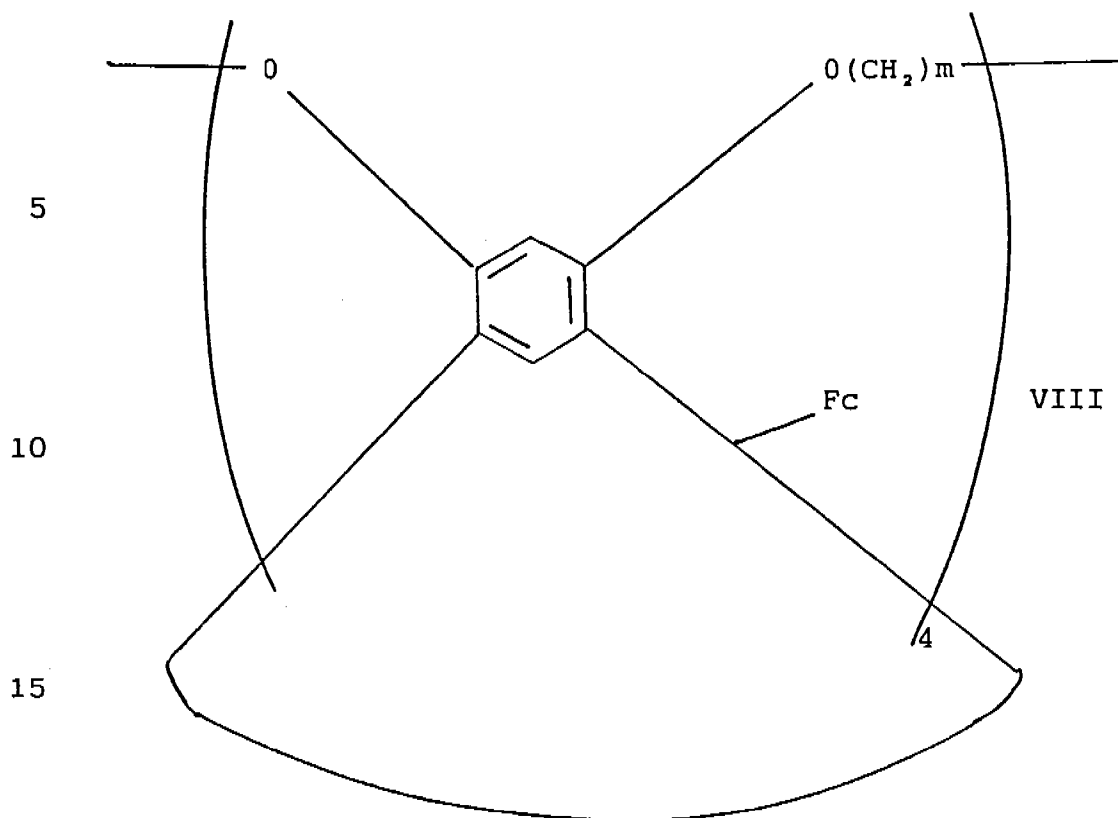
30 Kun vaiheessa V käytetään 1,1-bis(kloorikarbonyyli)ferrokoseeniä ja yleiskaavan V mukaista tuotetta, saadaan tuote, jolla on yleinen kaava VII



jossa Z^3 on Fc.

Esimerkkeinä eetterin muodostavista halogeenijohdannaissista, jotka voidaan saattaa vaiheessa B reagoimaan vaiheen A tuotteen kanssa, voidaan mainita mm. aralkyylihalogenidit, esimerkiksi bentsyylibromidi, metallosenylihalogenidit ja alkyleenidihalogenidit, esimerkiksi bromikloorimetaani. Tämän keksinnön mukaisen eetterin valmistus voidaan toteuttaa saattamalla mainitut halogeenijohdannaiset reagoimaan yleiskaavan I, jossa Z^1 ja Z^2 ovat vetyjä, mukaisen yhdisteen kanssa alalla tunnetuissa olosuhteissa, esimerkiksi käyttämällä natriumkarbonaattia katalyysaattoreina.

Kun vaiheessa B käytetään eetterin muodostavaa dihalogeenialkaania, on tuotteella usein rakenne, joka vastaa yleistä kaavaa VIII



jossa m on tyypillisesti 1 - 6 ja edullisesti 1.

Jos tämän keksinnön mukainen makrosyklinen yhdiste sisältää siirtymämetallia, sitä voidaan käyttää elektrosiirron välittäjänä, kemiallisissa tuntoelimissä, hapetus-pelkistyskatalyysaattorina tai SHG-materiaalina (Second Harmonic Generator).

Keksintöä valaistaan tarkemmin seuraavin esimerkein.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki valaisee tämän keksinnön mukaista yhdistettä, joka sisältää neljä redoksiaktiivista keskusta.

Väkevää vetykloridihappoa (6 ml) lisättiin nopeasti homogeeniseen liuokseen, joka sisälsi resorsinolia (3,19 g, 29 mmol) ja ferroseenikarboksyaldehydiä (6,19 g, 20 mmol) etanolissa (30 ml). Reaktioseosta sekoitettiin suunnilleen lämpötilassa 75 °C neljä tuntia ja jäädytet-

tiin sitten lämpötilaan 0 °C. Muodostui yleiskaavan V mukaista yhdistettä mustana sakkana; se erotettiin suodattamalla ja pestiin vedellä, kunnes pesuliuos ei enää ollut hapanta. Musta sakka kuivattiin alipaineessa.

5 Musta sakka oli liukenematon suurin piirtein kaikkiin tavallisiin liuottimiin emäs mukaan luettuna. Se oli liian haihtumatonta massaspektrometrisesti analysoitavaksi. IR-spektrissä näkyi suuri vetysidospiikki aaltolukujen 3 700 - 2 700 cm^{-1} välissä. Sen sulamispiste oli yli
10 250 °C.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki valaisee tämän keksinnön mukaista yhdistettä, jossa aromaattisiin renkaisiin on sitoutunut esteriryhmä.

15 Trietyyliamiinia (2 ml) ja sitten ylimäärin bentsoyylikloridia (2,8 g) lisättiin suspensioon, joka sisälsi esimerkissä 1 valmistettua mustaa sakkaa kuivatussa tetrahydrofuraanissa. Tuloksena olevaa seosta refluksoitiin neljä vuorokautta, jäädytettiin, haihdutettiin kuiviin,
20 pestiin emäksellä ja vedellä ja puhdistettiin tuote kromatografisesti valuttamalla alumiinioksidipylvään läpi käyttäen eluenttina sietyylieetterin ja dikloorimetaanin seosta suhteessa 75:25. Saatiin kaavan I (jossa sekä Z^1 ja Z^2 on PhCO , R^1 ja R^2 ovat vetyjä ja Z^3 on ferroseeni) mukais-
25 ta yhdistettä oransseina kiteinä.

Analyysoitaessa oranssit kiteet saatiin seuraavat tulokset:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), signaalit kohdissa: 3,93 (24H, s); 4,05 (4H, s); 4,12 (4H, s); 4,23 (4H, s); 5,65 (4H, s); 6,64 (2H, s); 6,73 (2H, s); 6,75 (2H, s); 7,20, 7,25 (8H, m); 7,42 - 7,58 (16H, m); 7,8 - 7,99 (16H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), signaalit kohdissa: 164,70; 163,30; 147,17; 145,57; 133,90; 133,14; 131,15; 130,35; 129,88; 128,24; 116,47; 114,82; 89,94; 77,21; 76,90; 76,58; 69,06;
35 68,51; 67,98; 67,09; 32,20.

Oranssien kiteiden IR-spektrissä (KBr-tabletti) oli piikki aaltoluvulla $1\ 735\ \text{cm}^{-1}$ (C=O). Oranssien kiteiden massaspektrissä oli piikki $M/Z = 2\ 057$, ja niiden sulamispisteen havaittiin olevan yli $250\ ^\circ\text{C}$ (hajoaa).

5 Sähkökemialliset kokeet (asetonitriili, SCE) osoittivat kaksi kahden elektronin reversiibeliä hapetusaaltoa jännitteillä $+0,575\ \text{V}$ ja $+0,665\ \text{V}$, jotka vastaavat kyseisten neljän ferrosenyyliryhmän hapettumista.

Esimerkki 3

10 Tämä esimerkki valaisee erästä toista keksinnön mukaista yhdistettä, joka sisältää 12 redoksiaktiivista keskusta.

Toistettiin muuten esimerkin 2 mukainen menettely, mutta käytettiin ylimäärin ferroseenikarbonyylikloridia bentsoyylikloridin sijasta.

Ferroseenikarbonyylikloridi valmistettiin Falkin, Krasan ja Schlogelin kuvaamalla menetelmällä [Monatshefte für Chemie 100 (1969) 152].

20 Tuotteen rakenne varmistettiin yleiskaavan VI mukaisen yhdisteen rakenteeksi seuraavin analyysin:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): signaalit kohdissa 4,06; 4,19; 4,38; 4,82 (108H, 4 x s); 5,48 (4H, s); 6,72 (4H, s); 7,26 (CHCl_3); IR-spektri (KBr-tabletti): piikki aaltoluvulla $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ (C=O);

25 massaspektri: $M/Z\ 2\ 921$; sulamispiste yli $250\ ^\circ\text{C}$.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki valaisee erästä muuta keksinnön mukaista yhdistettä, jossa on molekyyllinsisäisiä alkyleenisiltoja.

30 Annosta esimerkissä 1 valmistettua dihydroksiyhdistettä (6,12 g, 5 mmol), vedetöntä kaliumkarbonaattia (8 g, 58 mmol) ja bromikloorimetaania (4 g, 31 mmol) sekoitettiin kuivatussa dimetyyliformamidissa (150 ml) suunnilleen lämpötilassa $85\ ^\circ\text{C}$ typpi-atmosfäärissä 68 tuntia. Liuotin
35 haihdutettiin alipaineessa ja ruskea jäännös trituroitiin

dikloorimetaanin kanssa. Seos suodatettiin Celite-kerroksen läpi, eluaatti kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja haihdutettiin alipaineessa. Ruskea kiinteä jäännös käsiteltiin kromatografisesti alumiinioksidipylväällä käyttäen eluenttina CH_2Cl_2 . Haihduttamalla eluentti hitaasti, saatiin oransseja kiteitä (0,08 g, saanto 1 %), jotka vastasivat yleistä kaavaa VIII, jossa m on 1.

Analysoimalla tuote saatiin seuraavat tulokset:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), signaalit kohdissa 3,75 (20H, s); 8H, s); 4,42 (8H, s); 4,50, 4,53 (4H, 2 x s); 5,30 (CH_2Cl_2); 5,83, 5,86 (4H, 2 x s); 5,96 (8H, s); 6,55 (4H, s); 7,26 (CHCl_2); 7,64 (4H, s);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), signaalit kohdissa 38,87; 68,32; 68,19; 70,49; 75,60; 76,35; 77,00; 78,43; 79,57; 87,88; 99,69; 115,89; 125,09; 138,87; 153,86;

massaspektroskopia: M/Z 1 272; sulamispiste yli 250 °C.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki valaisee vielä erästä keksinnön mukaista yhdistettä, jossa on kahdeksan ferroseeniryhmää.

Ensimmäinen vaihe

Väkevää vetykloridihappoa (10 ml) lisättiin pisaroinnoin ja sekoittaen liuokseen, joka sisälsi resorsinolia (11 g, 0,1 mmol) ja asetaldehydiä (4,41 g, 0,1 mmol) tislatussa vedessä (40 ml). Muodostui nopeasti kermanväristä sakkaa. Reaktioseosta sekoitettiin lämpötilassa 75 °C tunnin ajan ja jäädytettiin se sitten pakastimessa. Kermanvärisen sakka erotettiin sitten suodattamalla, pestiin vedellä, kunnes pesuliuos ei enää ollut hapanta ja kuivattiin alipaineessa.

Toinen vaihe

Ferroseenikarbonyylikloridia ($0,74 \text{ g}, 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$; valmistettu esimerkin 3 mukaisesti), trietyyliamiinia ($0,6 \text{ ml}, 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$) ja dimetyyliaminopyridiiniä (katalyyttinen määrä, 0,03 g) sekoitettiin typen alla huoneenlämpötilassa kuivattuun tetrahydrofuraaniin (75 ml). Annos

ensimmäisen vaiheen tuotetta (0,081 g, $1,5 \times 10^{-4}$ mol) lisättiin kuivatussa tetrahydrofuraanissa (75 ml) edellä mainittuun reaktioseokseen. Sitä refluksoitettiin kaksi tuntia ja haihdutettiin sitten pyöröhaihduttimella. Pyöröhaihduttimeen jäänyt jäännös liuotettiin dikloorimetaaniin. Tämä liuos pestiin vedellä ja orgaaninen kerros kuivattiin magnesiumsulfaatilla. Tuote puhdistettiin kromatografisesti valuttamalla alumiinioksidipylvään läpi. Dikloorimetaanilla eluoituva materiaali heitettiin pois ja dikloorimetaanin ja metanolin seoksella (tilavuussuhde 99,75:0,25) otettiin talteen ja uudelleenkiteytettiin dikloorimetaanin ja metanolin seoksesta, jolloin saatiin (kokonaissaannolla 33 %) oransseja kiteitä, jotka vastasivat yleiskaavaa I, jossa $Z^1 = Z^2 =$ ferroseenikarbonyyli ja $Z^3 =$ metyyli.

Oransseilla kiteillä havaittiin olevan seuraavat ominaisuudet:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), signaalit kohdissa (siirtymäarvo puuttuu) (16H, s); 4,62, 4,64, 4,66, 4,68 (4H, q); 4,71 (4H, s); 4,76 (4H, s); 4,83 (4H, s); 4,94 (4H, s); 5,29 (CH_2Cl_2); 6,34 (2H, s); 7,06 (2H, s); 7,14 (2H, s); 7,25 (CHCl_3); 7,65 (2H, s);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), signaalit kohdissa 20,58; 69,83; 70,39; 71,58; 71,65; 76,58; 76,76; 78,81; 76,90; 77,10; 77,22; 115,56; 116,41; 125,87; 132,51; 135,83; 145,88; 147,89; 169,18; 169,68; 207,09;

IR-spektrissä (KBr-tabletti) oli piikki aaltoluvulla $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ (C=O);

massaspektroskopia: $M/Z = 2\ 241$; sulamispiste yli $250\ ^\circ\text{C}$ (hajoaa).

Esimerkki 6

Tämä esimerkki valaisee vielä erästä keksinnön mu-
kaista yhdistettä, jossa on molekyyllinsisäisiä metallosee-
nisiltoja.

Annos dihydroksiyhdistettä, joka oli valmistettu resorsinolin ja setaldehydin välisellä reaktiolla Hog-

bergin menetelmällä [Journal of Organic Chemistry 45 (1980) 4498], ts. yleisen kaavan I, jossa $Z^1 = Z^2 = H$ ja $Z^3 = CH_3$, mukaista yhdistettä käsiteltiin ylimäärällä 1,1'-bis-kloorikarbonyyli-ferroseeniä [valmistettu Lorkowskin, Pannierin ja Wenden menetelmällä, J. Prakt. Chem. 35 (1967) 149] esimerkissä 2 kuvatuissa olosuhteissa.

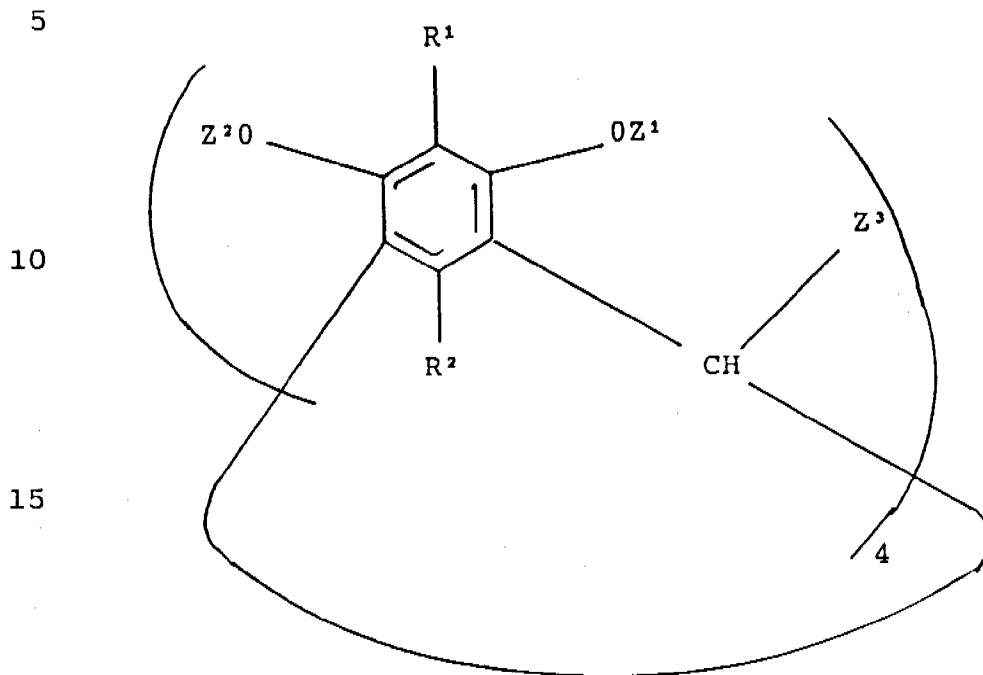
Tuotteeksi saatiin oranssia kiteistä ainetta. Sen rakenteen vahvistettiin vastaavan yleiskaavan VII, jossa Z^3 on CH_3 , mukaista intramolekulaarisen sillan sisältävää yhdistettä tekemällä kemiallinen analyysi, massaspektroskopia ja 1H ja ^{13}C -NMR-spektroskopia.

1
2
3
4
5
6

7
8
9
10
11
12

Patenttivaatimukset:

1. Makrosyklinen polymetalloseeniyhdiste, tunnettu siitä, että sillä on yleinen kaava



20 jossa kumpikin ryhmistä Z¹ ja Z², jotka voivat olla samoja tai eri ryhmiä, voi olla vetyatomi tai hydrokarbyyli-, asyyli-, aroyyli-, alkyyli-imino-, asyyli-imino-, metallo-

25 muodostaa sillan aromaattisen ryhmän O-atomien välille tai aromaattiseen ryhmään sitoutunut Z¹ ja lähellä olevaan toiseen aromaattiseen ryhmään sitoutunut Z² voivat muodostaa molekyylinsisäisen sillan näiden kahden ryhmän O-atomien välille;

30 kumpikin ryhmistä R¹ ja R², jotka voivat olla samoja tai eri ryhmiä, voi olla vetyatomi tai hydrokarbyyli-, asyyli-, aroyylinitro-, amino-, hydroksyyli-, karbonyyli-, karboksyyli- jne. ryhmä tai R² voi olla ferroseenikarbo-

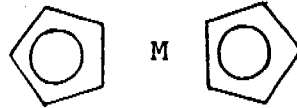
nyylioksi-ryhmä;

35 Z³ on hydrokarbyyliryhmä, heterosyklinen ryhmä, metallo-

seeniryhmä tai heterosyklisen ryhmän siirtymämetallikompleksi;

sillä edellytyksellä, että vähintään yksi ryhmistä Z^1 , Z^2 ja Z^3 sisältää metalloseeniryhmän ja/tai Z^3 on heterosyklisen ryhmän kompleksi, jolloin ryhmässä Z^1 , Z^2 tai Z^3 oleva metalli on siirtymämetalli.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen makrosyklinen polymetalloseeniyhdiste, tunnettu siitä, että metalloseeniryhmä on peräisin 5-jäsenisestä renkaasta, jolla on yleinen kaava



jossa M on siirtymämetalli.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen makrosyklinen polymetalloseeniyhdiste, tunnettu siitä, että siirtymämetalli on rauta.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen makrosyklinen polymetalloseeniyhdiste, tunnettu siitä, että Z^3 on metalloseeniryhmä.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 4 mukainen makrosyklinen polymetalloseeniyhdiste, tunnettu siitä, että sekä Z^1 että Z^2 ovat metalloseeniryhmiä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen makrosyklinen polymetalloseeniyhdiste, tunnettu siitä, että lähekkäin oleviin resorsinoliryhmiin sitoutuneet ryhmät Z^1 ja Z^2 muodostavat yhdessä sillan mainittujen kahden resorsinoliryhmän happiatomien välille.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen makrosyklinen polymetalloseeniyhdiste, tunnettu siitä, että silta sisältää alkyleeniyksikön ja Z^3 on metalloseeniryhmä.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen makrosyklinen polymetalloseeniyhdiste, tunnettu siitä, että

silta sisältää metalloseeniryhmän ja Z^3 on hydroksyyli-ryhmä.

5 9. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen makrosyklisen polymetalloseeniyhdisteen valmistamiseksi t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään seuraavat vaiheet:

A. saatetaan resorsinoli reagoimaan karboksialdehydin kanssa;

10 B. saatetaan vaiheesta A saatava tuote reagoimaan (i) karboksyylihapon tai sen sopivan johdannaisen kanssa sellaisissa olosuhteissa, että suunnilleen kaikki vaiheen A tuotteen hydroksyyli-ryhmät muuttuvat esteriryhmiksi; tai

15 (ii) eetterin muodostavan halogeenijohdannaisen kanssa sellaisissa olosuhteissa, että suurin piirtein kaikki vaiheen A tuotteen hydroksyyli-ryhmät muuttuvat eetteriryhmiksi;

20 sillä edellytyksellä, että vähintään yhdessä mainituista vaiheista, edullisesti vaiheessa A, käytetään metalloseenijohdannaisia.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karboksialdehydi on metalloseenialdehydi.