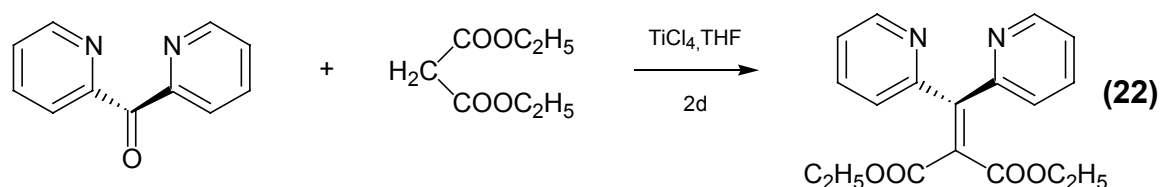


3. Synthesen der Ruthenium-Komplexe

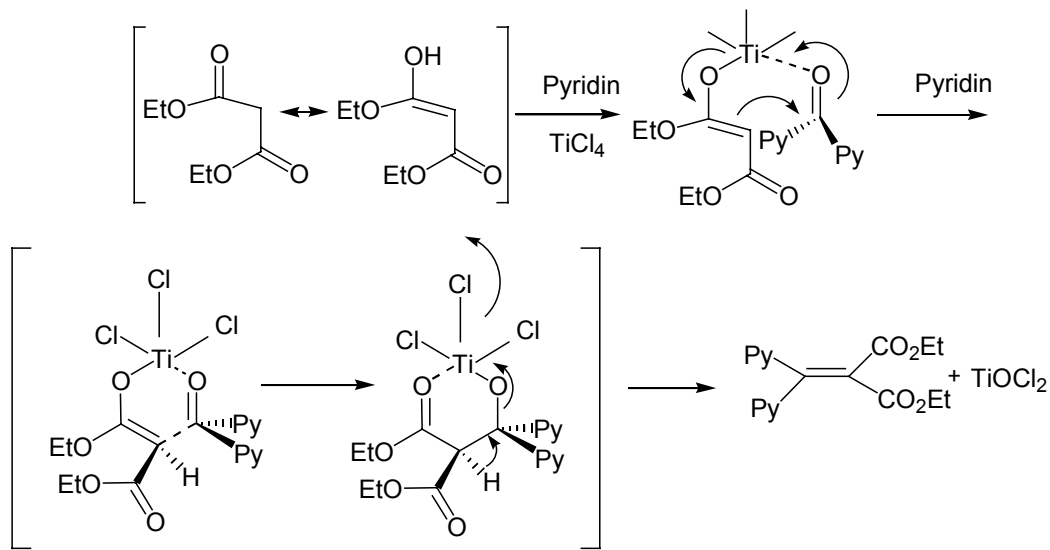
Darstellung von Di(2,2'-bipyridyl)[(2,2'-dipyridylmethylene)di-Z-octadec-9-enyl malonat]
Ruthenium Dihexafluorophosphat:

2-(2,2'-Dipyridylmethylene)diethylmalonat (**22**):



Bei der Umsetzung des 2,2'-Dipyridylketons mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Titan-tetrachlorid und Pyridin in Tetrahydrofuran handelt es sich um eine durch Lehnert modifizierte Knoevenagel-Kondensation^{li}. Mit dieser Methode lassen sich sowohl aliphatische, wie auch aromatische Ketone mit Malonsäureestern zu den entsprechenden α,β-ungesättigten α,α-Dicarbonsäureestern umsetzen. Die Umsetzung erfolgte in absolutierten Lösungsmitteln und unter Feuchtigkeitsausschluss, da die Lewisäure Titan-tetrachlorid extrem leicht hydrolysiert und ein sehr aggressives Reagens ist. Das frisch destillierte Titan-tetrachlorid wurde erst in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, eisgekühlt und langsam in eisgekühltes absolutes Tetrahydrofuran getropft. Die stark exotherme Reaktion resultierte aus der Bildung des zitronengelben [TiCl₄(THF)₂]-Komplexes. Das in Tetrahydrofuran gelöste 2,2'-Dipyridylketon, der Malonsäurediethylester und zwei Äquivalente Pyridin (bezogen auf Titan-tetrachlorid) wurden vermischt und die zwei α-ständigen Protonen des Malonsäurediethylesters abgespalten. Beim Fortschreiten der Reaktion und Ausbildung des Titan(IV)-Dioxo-Addukts verfärbte sich der Reaktionsansatz zunehmend dunkelrot und wurde sehr zähflüssig. Das Enolat des Malonsäureesters reagierte hierbei mit dem Dipyridylketon und Titan-tetrachlorid als Templat über einen sechsgliedrigen Übergangszustand.

^{li} Lehnert, W., Tetrahedron, **1973**, 29, 635



Nach zweitägiger Reaktionszeit erfolgt eine Extraktion mit Wasser, wobei das Pyridin aufgrund des stark sauren pH-Werts der Lösung in die wässrige Phase übergeht. Nach Einrotieren und Trocknen wurden die hellroten Blättchen aus Ether/ Ethylacetat umkristallisiert. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt die charakteristischen Triplet- und Quartett-Signale der Ethylgruppen bei 1,1 ppm und 4,2 ppm. Die vier verschiedenen Aromatenprotonen sind im Bereich von 7,1 ppm – 8,6 ppm deutlich zu differenzieren.

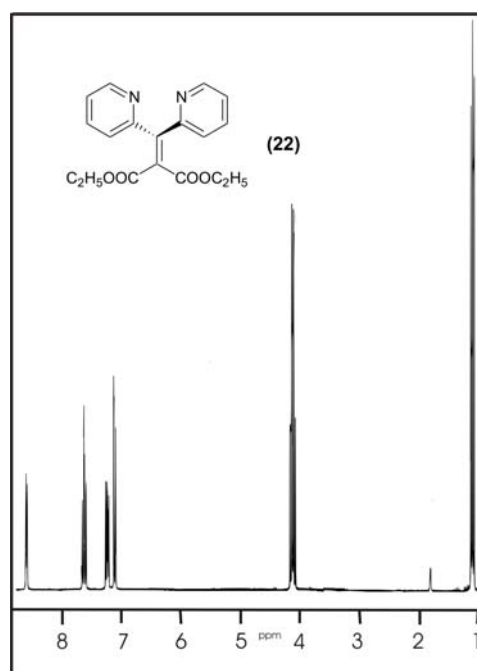
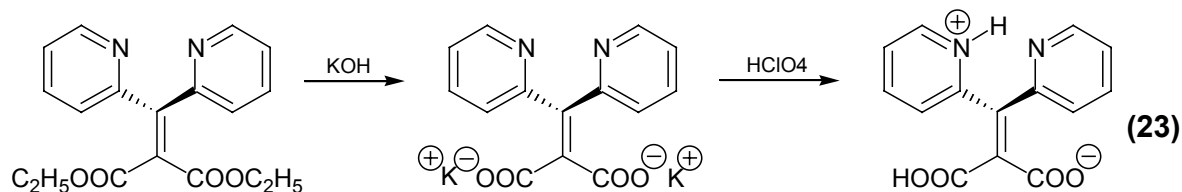


Abbildung 13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-(2,2'-Dipyridylmethylene)diethylmalonat (22).

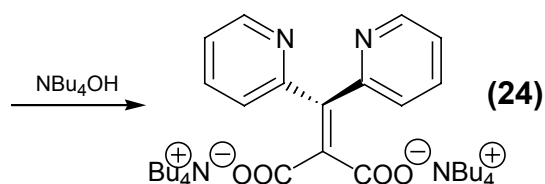
(Dipyridin-2-ylmethylen)malonsäure (**23**)

Nach der Verseifung der zwei Esterfunktionen mit Kalilauge wurde Perchlorsäure zur Protonierung des Dikaliumsalses verwendet. Schwerlöslichen Kaliumperchlorats fiel aus, wodurch ein Überschuss an Kalilauge aus dem Ansatz entfernt wurde.

Das Filtrat wurde bei niedrigen Temperaturen einrotiert, um restliches Kaliumperchlorat zu fällen.

Es resultierte das Zwitterion (**23**), welches gut wasserlöslich war. Für die weiteren Umsetzungen war eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln vorteilhaft, daher wurde (**23**) im nächsten Schritt in das Tetrabutylammoniumsalz umgewandelt.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum findet man die Aromatenprotonen bei 8,7 ppm und 8,4 ppm sowie ein Multipllett bei 7,7 ppm, das durch die verschobenen Signale des protonierten Pyridinrings erzeugt wird.

2-(Dipyridin-2-ylmethylene)tetrabutylammoniummalonat (**24**)

Die freie Säure wurde durch Neutralisation mit 20 % Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in das Ditetrabutylammoniumsalz überführt. Dieses ist in organischen Lösungsmitteln

wesentlich besser löslich als die freie Säure. Dabei hat es sich herausgestellt, dass eine nur 95 % Neutralisation empfehlenswert ist, da dann ein hellgelbes kristallines Produkt entsteht, während bei 100 % ein bräunliches Öl resultiert.

Das entstandene Wasser, musste im Vakuum ohne Erwärmen abgezogen werden, da sonst ebenfalls ein bräunliches Öl entstand.

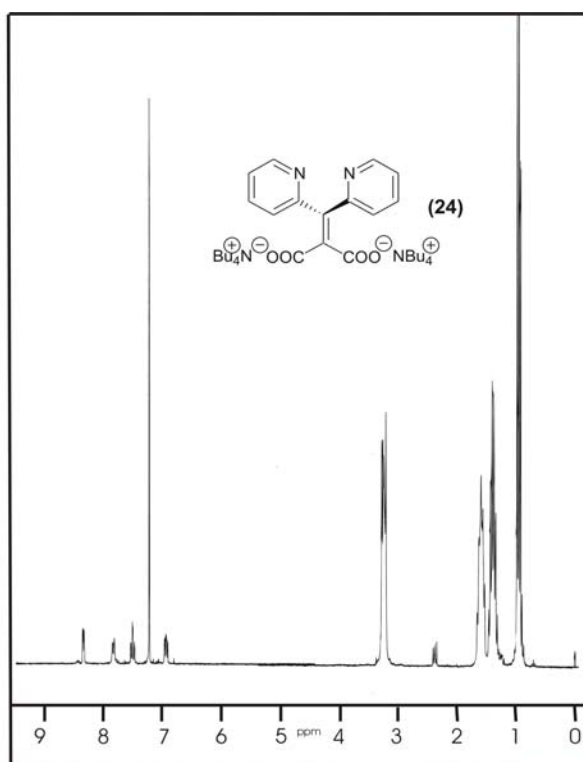


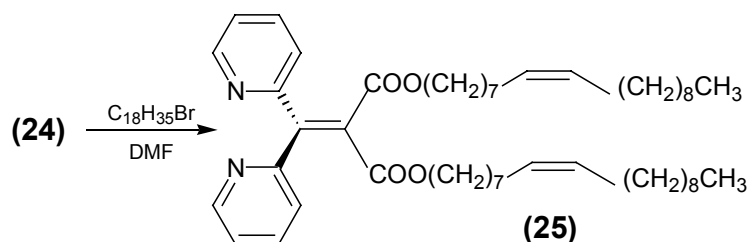
Abbildung 14: ¹H- NMR-Spektrum von 2-(Dipyridin-2-ylmethylentetrabutylammonium)malonate (24)

Im ¹H-NMR Spektrum können die vier Signale, welche von den Butylgruppen erzeugt werden (jeweils von den drei Methylen- und der Methylgruppe), im Bereich von 0,8 ppm – 3,1 ppm gefunden werden.

Diocetadec-9-*cis*-enyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl]malonat **(25)**

Das Tetrabutylammoniumsalz des Dipyridylmalonats, konnte aufgrund seiner hydrophoben Butylreste in Dimethylformamid mit Oleylbromid umgesetzt werden^{lii}.

Die Reaktion fand unter Stickstoffatmosphäre bei 60°C statt.



Diese Komponente stellt den hydrophoben Anteil des im weiteren Verlauf dargestellten Rutheniumkomplexes dar. Die langen Ketten ermöglichen die Bildung von Vesikeln in wässrigem Medium.

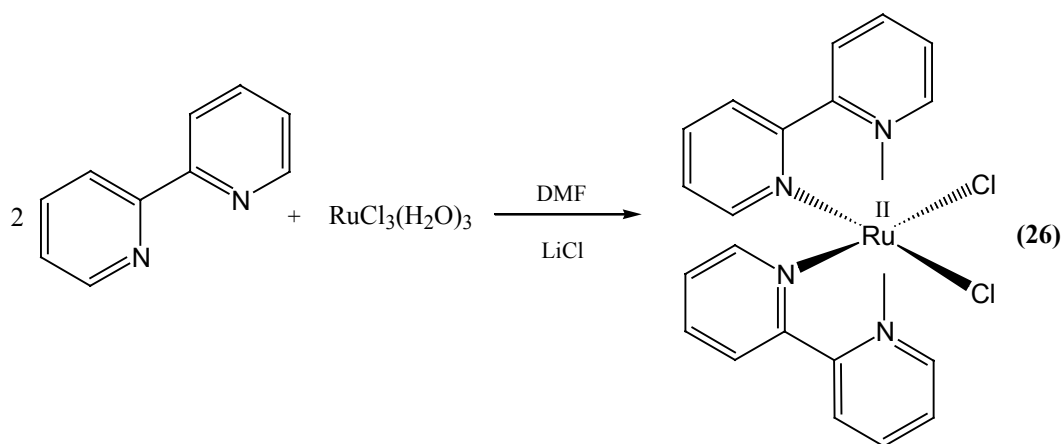
Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Methylgruppe des Oleylrestes bei 1,0 ppm, die Methylengruppen im Bereich von 1,1 ppm- 2,2 ppm. Bei 4 ppm findet man die CH₂CO₂-Gruppe.

Die Doppelbindungsprotonen ergeben ein Multipllett bei 5,4 ppm. Die acht Aromatenprotonen erscheinen als vier klar differenzierbare Signale zwischen 7,1 ppm und 8,7 ppm.

^{lii} Draeger, Chr., Dissertation **2001**, FU-Berlin

Bis(bipyridin)dichlororuthenium(II) (26)

Die Darstellung von (26) geht vom Rutheniumtrichloridtrihydrat aus, welches in Dimethylformamid mit 2,2'-Bipyridin unter Zugabe von Lithiumchlorid umgesetzt wurde^{liii,liv}. Es wurde während der gesamten Reaktionsdauer Schutzgas durch die Apparatur geleitet, da sonst die Gefahr der Oxidation des Rutheniums (II) zum Ruthenium (III) besteht.



Bei zu schneller Zugabe von 2,2'-Bipyridin entstand bevorzugt das Tris(bipyridin)-ruthenium(II)-chlorid. Sichtbar wurde dies durch eine stärker ins orange gehende Färbung des Reaktionsansatzes.

Auch ein nicht ausreichendes Durchspülen mit Schutzgas machte sich durch eine orange Farbe bemerkbar, wobei teilweise der Bis(bipyridin)dicarbonylruthenium(II)-Komplex entstand. Die Carbonylliganden entstehen durch Abspaltung aus dem Dimethylformamid.

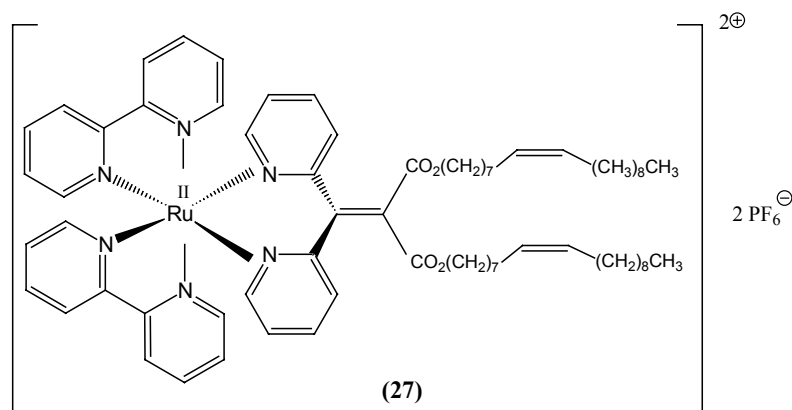
Verfärbte sich der Ansatz braun, war der Grund die Bildung des Bis(bipyridin)diaquaruthenium (II)-Komplexes.

Alle Signale sind im Vergleich zu den Signalen von freiem 2,2'-Bipyridin durch Komplexierung verbreitert. Die Verschiebung zu tieferen Feld resultiert aus der Wechselwirkung mit den Chloroliganden.

^{liii} Sprintschnik, G., Sprintschnik, H. W., Kirsch, P. P., Whitten, D. G., J. Am. Chem. Soc., **1977**, 4947

^{liv} Xua, X., von Zelewsky, A., Inorg. Chem., **1995**, 34, 5791

Di(2,2'-bipyridin){dioctadec-9-*cis*-enyl(dipyridylmethyl)malonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **(27)**

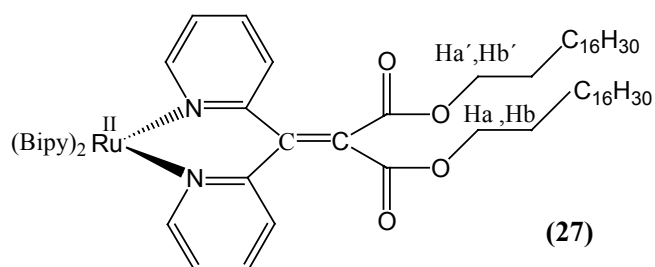


Bis(bipyridin)dichlororuthenium(II) **(26)** wurde mit dem langkettigen Dipyridylmalonsäureester **(25)** in Ethanol unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt, mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht und in der Kälte als schwerlösliches Dihexafluorophosphat gefällt.

Für die Aggregation der amphiphilen Ruthenium-Komplexe nach Beschallung zu multischichtigen Micellen stellte sich das Hexafluorophosphat als einzig brauchbares Gegenion heraus. Mit Chlorid oder Perchlorat als Gegenionen bildeten sich weder Micellen noch Vesikel bei der Beschallung aus. Wahrscheinlich bewirkt es einen extrem starken Zusammenhalt der polaren Rutheniumkopfgruppen in der Micelle.

Das UV/VIS-Spektrum des in Milli-Q-Wasser beschallten Rutheniumkomplexes zeigt eine MLCT-Bande bei 448 nm und eine LC-Bande (π/π^* -Übergang) der Bipyridylliganden bei 287 nm.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass die Komplexierung eine Verbreiterung der Aromatensignale, zur Folge hat. Außerdem treten zusätzliche Aromatensignale auf, die von den unsubstituierten Bipyridinliganden stammen. Ebenfalls bewirkt die Komplexbildung, dass die diastereotopen Methylenprotonen jetzt unterschiedlich koppeln, da die Konformation innen- und außenliegende Protonen erzeugt.



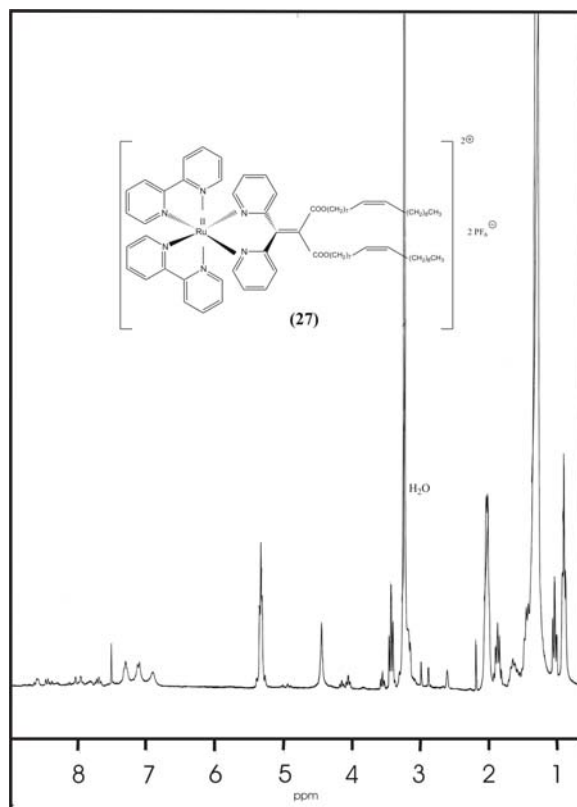


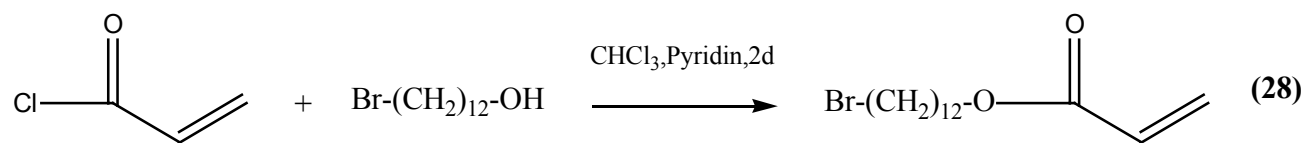
Abbildung 15: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $\text{Di}(2,2'\text{-bipyridin})\{\text{dioctadec-9-cis-enyl}(\text{dipyridylmethyl-})\text{-malonat}\}\text{ruthenium(II)-dihexafluorophosphat}$ (27)

Deutlich wird dies an den zur Esterfunktion benachbarten Methylengruppen, welche bei 3,5 ppm (äussere) und 4,1 ppm (innere) sichtbar werden. Alle weiteren Signale entsprechen denen des freien Liganden (25). Die hier auftretenden Doppelsignale (bei der Methylgruppe, und den erwähnten Methylengruppen neben den Esterfunktionen), sind Reste von unkomplexiertem Liganden.

Analog zum bereits in der Arbeitsgruppe dargestellten Rutheniumkomplex mit einer Metacrylatfunktion im [2,2'-Dipyridylmethyl-]malonsäureester, wurde ein Ligand mit einer Acrylsäuregruppe synthetisiert.

Um eine langkettige Alkylkomponente mit einer endständigen Acrylsäurefunktion zu erhalten, wurde 1-Brom-dodecanol mit Acrylsäurechlorid unter Eiskühlung verestert.

Man erhielt den Acrylsäure- 12-Bromo-dodecylester (28), welcher im Folgenden mit dem Tetrabutylammoniumsalz des Dipyridinmalonats (24) zum Liganden (29) umgesetzt wurde. Letzteres erfolgte analog der Darstellung des bereits beschriebenen 2,2'-Bipyridinmethylmalonats (25).



Das ^1H -NMR Spektrum zeigt deutlich differenzierbar die drei Doppelbindungsprotonen als Dublett von Dublett- Signale bei 5,6 ppm, 6,0 ppm und 6,4 ppm. Ebenfalls eindeutig

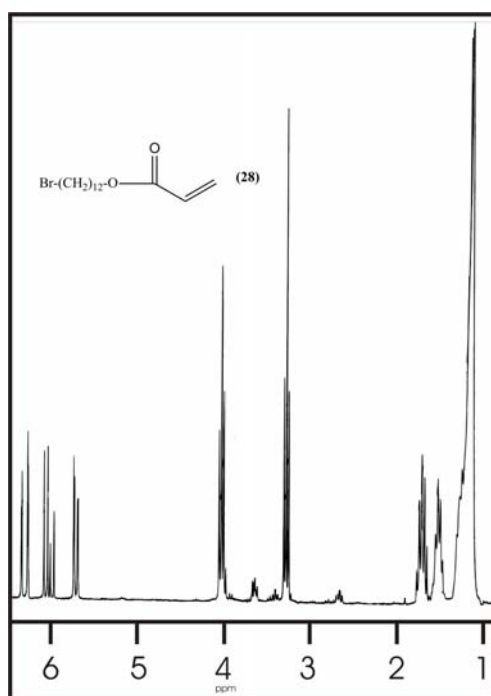
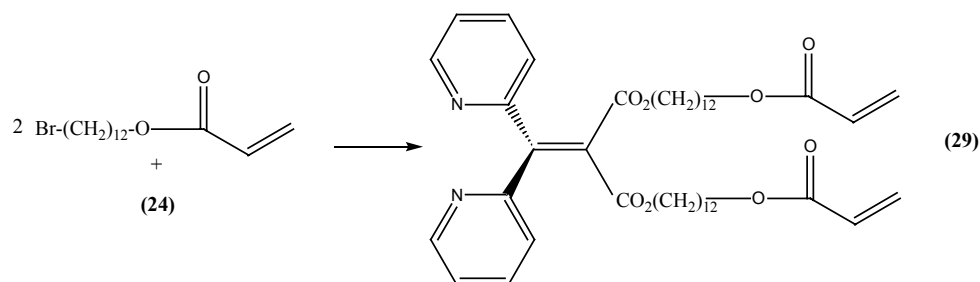


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum von Acrylsäure- 12-Bromo-dodecylester (28)

zuzuordnen sind die Methylengruppen, welche α - bzw. β – ständig zum Bromatom (3,3 ppm 1,6 ppm) bzw. zur Esterfunktion (4,1 ppm, 1,6 ppm) stehen.

Bis(2,2'-bipyridin)(di(acryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat (**29**)



Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt zusätzlich zu den für **(28)** beschriebenen Signalen klar differenzierbar die vier verschiedenen Aromatenprotonen, wobei 1-H' und 4-H' entsprechend ihrer Umgebung in Dubletts aufspalten, während die beiden anderen Aromatenprotonen Tripletts ergeben. Das Signal der ehemals zum Bromatom α -ständigen Methylengruppe verschiebt sich durch die neue Esterbindung zu 4,2 ppm.



Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis(2,2'-bipyridin)(di(acryloxycarbonyl-dodecyl)-di(pyridin-2-yl)methylenmalonat (**29**)

Bis(2,2'-bipyridin)(di(acryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat (**30**)

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt zu den Signalen von (**29**) zusätzlich noch Multiplettsignale im Aromatenbereich.

Man erkennt, dass trotz Säulenchromatographie (Fließmittel: Chloroform/Methanol 10:0,5) noch ein Überschuß des unkomplexierten Liganden vorliegt.

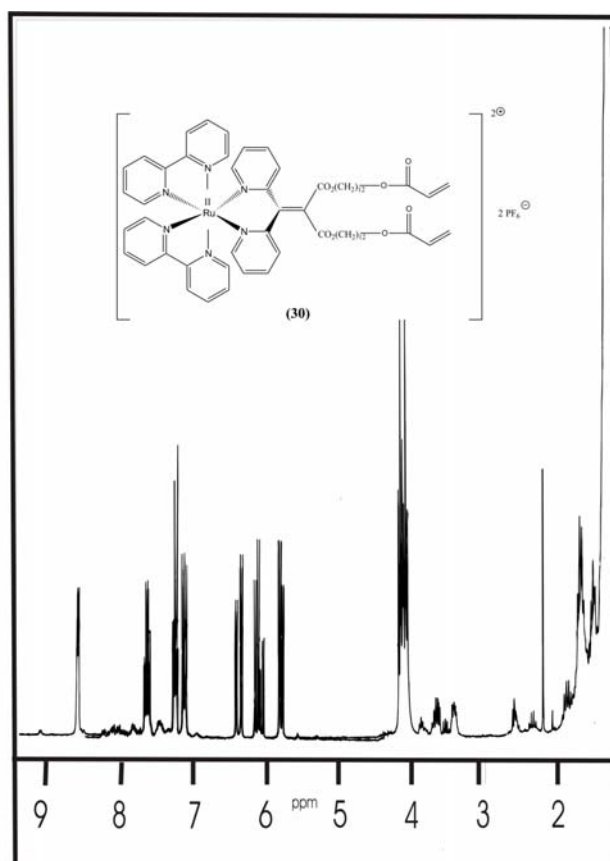
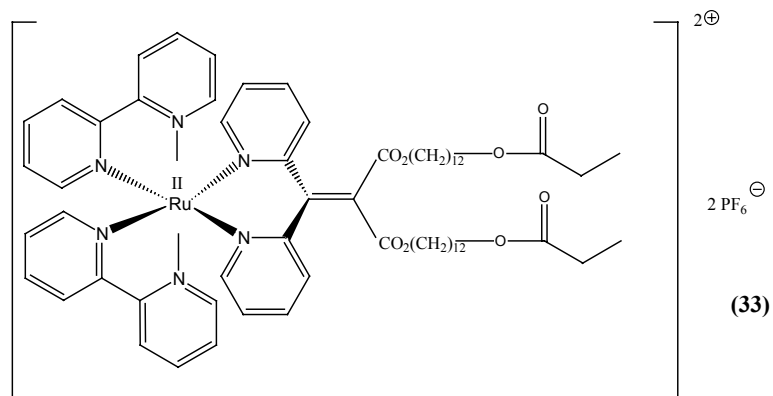


Abbildung 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis(2,2'-bipyridin) (di(acryloxycarbonyldodecyl) di(pyridin-2-yl)methylenmalonat-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat(**30**).

Analog dazu wurde ausgehend vom Propionsäurechlorid und 1-Brom-dodecanol der entsprechende Rutheniumkomplex mit einem Propionsäureester am Bipyridylmalonatliganden dargestellt.



Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt zu den Signalen von **(32)** zusätzlich noch Multiplettsignale im Aromatenbereich.