

2. Synthesen und Charakterisierung

2.1 Kenntnisstand

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß Dioctadecylester der Malonsäure mit stickstoffhaltigen Kopfgruppen zu Vesikeln aggregieren und dabei reversibel Protonen aufnehmen können. Diese Ylide bilden farbige Vesikeln, die nach Zugabe von Säure farblos werden. [21]

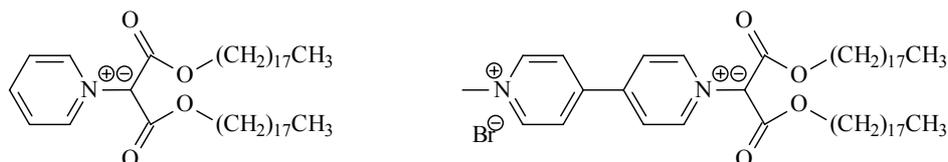


Abb. 12: Amphiphile mit Pyridinium-Kopfgruppe

Zur Komplexierung sind N-alkylierte Bipyridine allerdings ungeeignet, dafür werden 2,2'-Bipyridine benötigt. Die in der Literatur beschriebenen Ruthenium(II)-Amphiphile sind aus 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** hergestellt worden. Dieser Stoff kann durch Ullmann-Reaktion oder durch katalysierte Kupplung des γ -Picolins mit Palladium oder Raney-Nickel hergestellt werden. Zur Kettenverlängerung des 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridins **4** lassen sich die Methylgruppen in einer Aldol-artigen Reaktion mit 5-Alkylthiophen-2-carbaldehyd in Buttersäureanhydrid zum Bisvinylderivat kondensieren und anschließend mit Raneynickel entschwefeln.

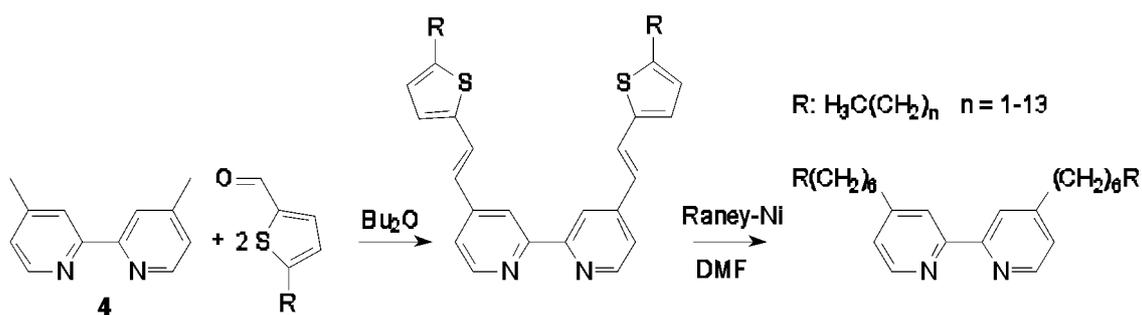


Abb. 13: Synthese von 4,4'-Alkyl-2,2'-bipyridinen

Das Diacylchlorid der 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure läßt sich mit langkettigen Alkoholen verestern **5b** oder mit Dioctylcadmium ins 4,4'-Dinonadecanoyl-2,2'-bipyridin **5a** überführen. [14c] (Abbildung 14)

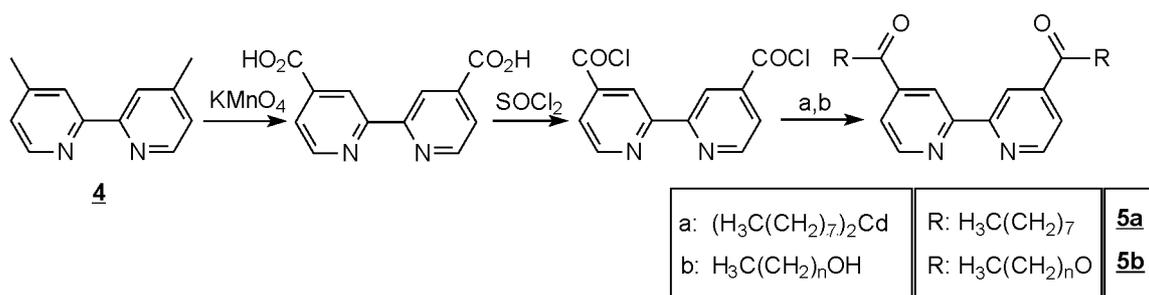


Abb. 14: 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäureester

Bis heute sind einige amphiphile Rutheniumkomplexe mit derartigen Liganden, synthetisiert worden, trotzdem sind keine Überstrukturen bekannt. Bei den Derivaten 4,4'-substituierten Bipyridine liegt es vermutlich daran, daß der Bereich zwischen den beiden Alkylketten von den Kettengliedern nicht dicht genug ausgefüllt werden kann, um die nötige Krümmung zu erzeugen, welche zur Vesikelbildung notwendig ist. Versuche mit Bis(2,2'-bipyridin)-(4,4'-ditetradecyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-perchlorat haben diese Vermutung bestätigt.

2.2 Konventionelle Synthesen von substituierten Bipyridinen

Zur Synthese von 2,2'-Bipyridinen, die in 6-Position substituiert sind, gibt es verschiedene Methoden, die auf der Chemie des Pyridins beruhen.

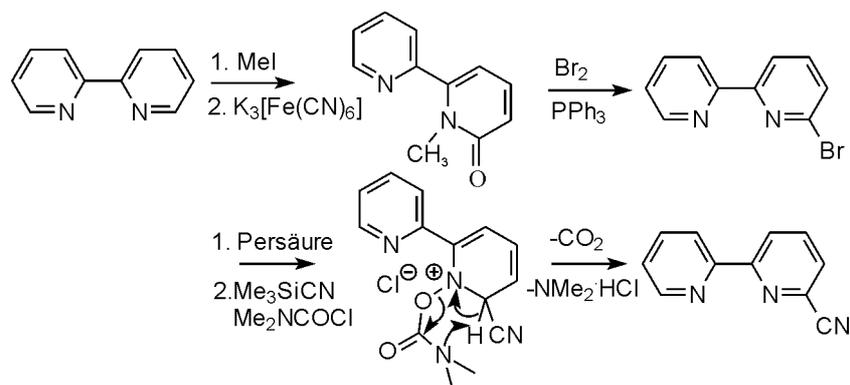


Abb. 15: Regioselektive Funktionalisierungen am Bipyridin

Bei den regioselektiven Funktionalisierungen wird der Stickstoff durch Oxidation [22] oder Methylieren ins Pyridiniumkation überführt, um die α -Position zu aktivieren. Bipyridin-N-oxide läßt sich mit Trimethylsilylcyanid und Dimethylcarbamoylchlorid zu einer sogenannten Reissert-Verbindung umsetzen, die sich zum Bipyridin-6-carbonitril decarboxylieren läßt.[23]

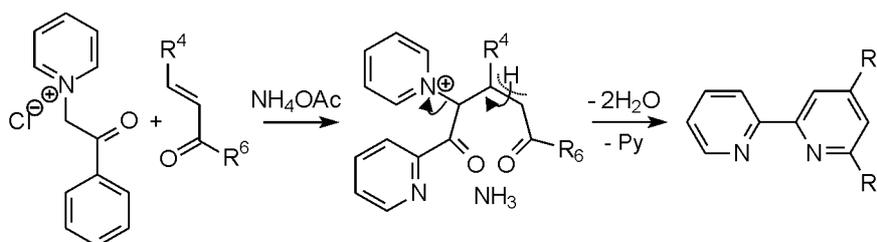


Abb. 16: Bipyridinsynthese durch die Kröhnke-Pyridinringsynthese

Mit der Kröhnke Ringsynthese [24] lassen sich Bipyridine synthetisieren, die in 4- und 6-Position substituiert sind. Die aktivierte Methylenkomponente Pyridacylpyridiniumchlorid läßt sich mit Ammoniumacetat in ein Pyridinium-Ylid überführen, das mit α,β -ungesättigten Ketonen eine Michael-Addition eingeht, um anschließend mit Ammoniumacetat zum gewünschten Bipyridinderivat zu cyclisieren. (Abbildung 13)

Übergangsmetallvermittelte Kreuzkupplungen stellen eine weitere Zugangsmöglichkeit für Bipyridine dar. Die Cu(II)-vermittelte Kreuzkupplung lithierter Pyridine liefert schlecht trennbare Produktgemische. Potts und Uenishi et al. haben auf diesem Gebiet Fortschritte erzielt, die manche Einschränkungen der traditionellen Ullman Reaktion aufheben.

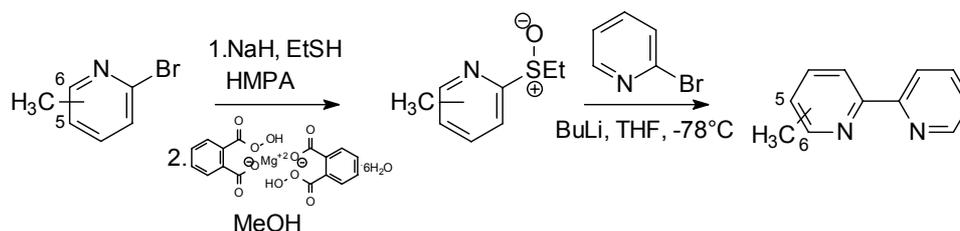


Abb. 17: Uenishi-Synthese von Methylbipyridinen

Nach Uenishi et al. [25] erhält man aus 2-Brompyridin, Ethylmerkaptan und Monoperoxyphthalat ein Ethylmerkaptansulfoxid, das mit lithiertem 5- bzw. 6-Methylpyridin zum 5- bzw. 6-Methylbipyridin 5c umgesetzt werden kann.

In den letzten Jahren sind Bipyridinderivate in zunehmendem Maße durch Pd(0)-katalysierte Kupplungen hergetellt worden. Henze hat zahlreiche 5,5'-dihalogenierte Bipyridine durch Stille-Reaktion hergestellt. Ebenfalls bekannt sind Bipyridine, die durch Suzuki-Kupplung hergestellt worden sind, allerdings haben Fraser et. al. berichtet, daß die Negishi-Kreuzkupplung von 2-Pyridylzinkbromid mit 4-, 5- oder 6-Methyl-2-pyridyltriflat höhere Ausbeuten (93-98%) des entsprechenden Methyl-2,2'-bipyridins ergeben soll als die Suzuki-Reaktion. [27]

Mit der Palladium-katalysierten Stille-Reaktion lassen sich organische Elektrophile, wie Aryliodide, -bromide oder Vinyltriflate mit Organostannanen (z.B. Tributylstannylarenen) in siedendem Toluol unter C-C-Verknüpfung umsetzen. [28]

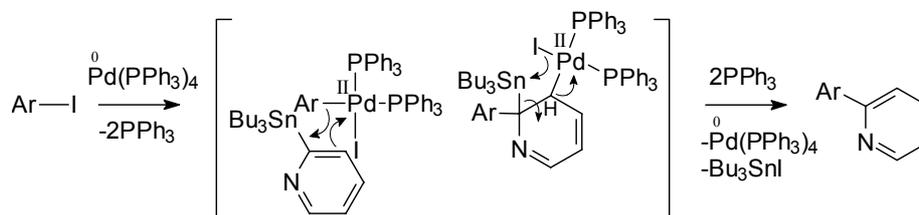


Abb. 18: Stille-Reaktion (Mechanismenvorschlag)

2.2.1 Grundstufen

Für membranbildende Rutheniumkomplexe werden Bipyridinliganden benötigt, die in α,β - oder α,γ - Position funktionalisiert werden können. Dafür sind 2,2'-Dipyridylamin, 2,2'-Dipyridylketon und ausgewählte Dimethyl-2,2'-bipyridine verwendet worden.

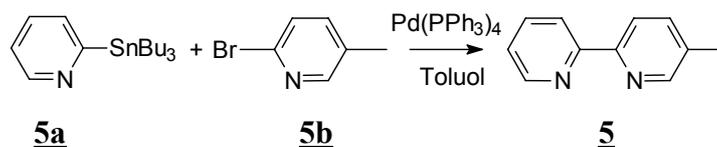


Abb. 19: Synthese von 5-Methyl-2,2'-bipyridin 5 durch die Stille-Kupplung

5-Methyl-2,2'-bipyridin 5 ist durch Stille-Reaktion von 2-Brom-5-methylpyridin 5b und käuflichem 2-Tributylstannylpyridin 5a in Gegenwart von 5 Mol-% Tetrakis(triphenyl)phosphin(0) in siedendem Toluol dargestellt worden. Das Produkt kann durch Säulenchromatographie gereinigt werden. Sein Protonenspektrum ist in Abbildung 20 dargestellt und wird folgendermaßen interpretiert: Das Dublett bei 8,7 ppm wird dem α' -Proton zugeordnet. Es besitzt eine charakteristische Kopplungskonstante von 5 Hz. Das α -Proton des anderen Ringes tritt als Singulett bei 8,5 ppm in Erscheinung, weil die β -Position durch CH_3 substituiert ist. Bei 8,4 ppm wird ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 7 Hz registriert und bei 8,3 ppm ein Dublett mit der Kopplungskonstante von 8 Hz. Das Triplett wird dem δ' -Proton und das Dublett dem δ -Proton zugeordnet. Bei 7,8 ppm tritt das Triplett des γ' -Protons auf. Die Kopplungskonstante beträgt 7 Hz. Bei 7,6 ppm tritt ein Doppeldublett mit den Kopplungskonstanten 8 Hz und 1 Hz auf. Das Signal wird dem γ -Proton zugeordnet. Das β' -Proton ergibt ein Doppeldublett bei 7,3 ppm und koppelt mit α' -H ($^3J=5\text{Hz}$) und γ' -H

($^3J=8\text{Hz}$). Die Methylgruppe ergibt ein Singulett bei 2,4 ppm (umgerechnete Intensität von drei Protonen).

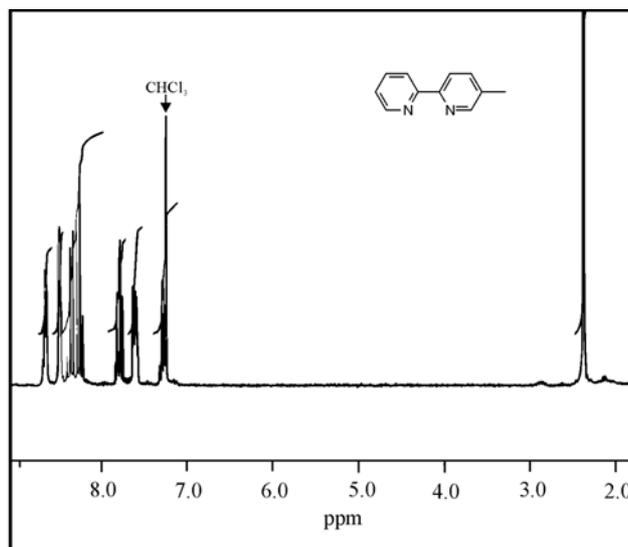


Abb. 20: $^1\text{H-NMR}$ von 5-Methyl-2,2'-bipyridin **5** in Deuteriochloroform

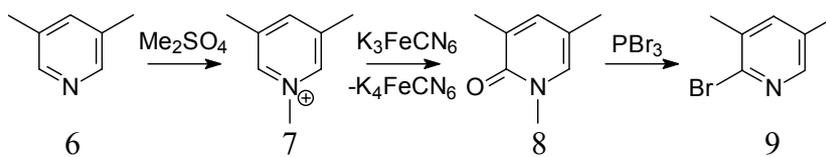


Abb. 21: Regioselektive Bromierung von Lutidin

3,5-Dimethylbromopyridin **9** ist eine Vorstufe für die Synthese von unsymmetrischen 2,2'-Bipyridinen. Die Verbindung ist durch regioselektive α -Bromierung von Lutidin hergestellt worden. Dazu ist Lutidin mit Dimethylsulfat quaterniert, dann mittels Kaliumhexacyanoferrat(III) in Natronlauge ins Pyridon **8** überführt, und anschließend mit überschüssigem Phosphortribromid bromiert und entschützt worden. Da die Suzuki-Reaktion mit 2-Pyridylboronat **9a** [29] nicht zum 3,5-Dimethyl-2,2'-bipyridin geführt hat, soll die Verbindung zu einem späteren Zeitpunkt durch eine Stille-Kupplung mit käuflichem 2-Tributylstannylpyridin **5a** umgesetzt werden:

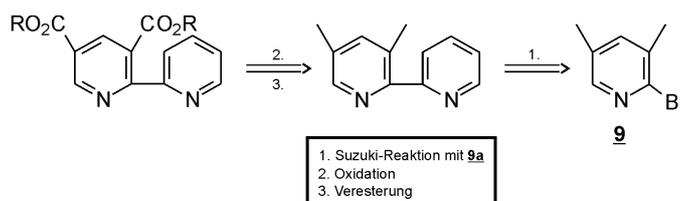


Abb. 22: Syntheseplanung

6-Methyl-2,2'-bipyridin **10** ist durch Substitution mit Methyllithium in Ether bei -78°C hergestellt worden. Das intermediär auftretende Methyl-dihydrobipyridin wird durch

portionsweise Zugabe von Kaliumpermanganat in das gewünschte Produkt überführt und anschließend chromatographisch gereinigt.

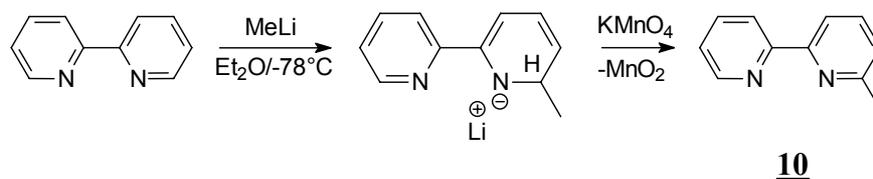


Abb. 23: Synthese von 6-Methyl-2,2'-bipyridin 10

Die Reaktion verläuft wie die Alkylierung von Pyridin nach Ziegler. Das gewünschte Produkt wird in reiner Form und einer Ausbeute von 37% isoliert. [30]

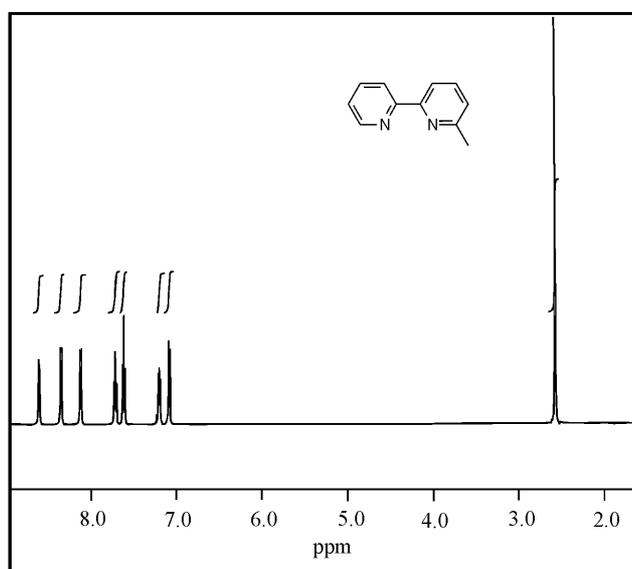


Abb. 24: ¹H-NMR von 6-Methyl-2,2'-bipyridin 10 in Deuteriochloroform

Sowohl 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure als auch 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin können von Aldrich bezogen werden. Letzteres ist jedoch auf einfache Weise aus γ -Picolin herzustellen. Die Reaktion ergibt zwar nur geringe Ausbeute, dafür kann man aus etwa 500g γ -Picolin (25DM) in einem Schritt rund 20g 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin 4 herstellen. [31] Nicht umgesetztes Edukt und der Katalysator werden ebenfalls zurückgewonnen. Das 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridin ist mit dieser Methode leider nicht so ohne weiteres darzustellen, dafür läßt sich die 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure durch Oxidation von 2,2'-Phenantrolin mit Kaliumpermanganat herstellen (Ausbeute: 60% d. Th.). [32]

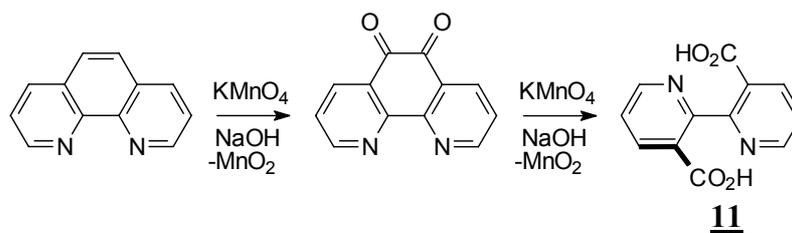


Abb. 25: Synthese von 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **11**

2.2.2 Eigenschaften von Dipyridylamin und Dipyridylketon **12a,b**

Die klassischen N-Donorliganden wie Pyridin, Bipyridin und Phenanthroline sind als π -Akzeptoren zu einem synergistischen Bindungsverhalten befähigt, das den Übergangsmetallkomplexen besondere Stabilität verleiht. Beim Dipyridylamin wird der elektronenziehende Effekt der Pyridinstickstoffe zusätzlich durch den Donorcharakter des Stickstoffatoms am Brückenkopf ausgeglichen. Im Absorptionsspektrum des freien Liganden kommt das beispielsweise durch die rotverschobene (π - π^*)-Absorptionsbande bei 310nm (15500) zum Ausdruck. Wegen repulsiver Wechselwirkung der freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen und schwacher C-H-N-Wechselwirkungen bevorzugt 2,2'-Dipyridylamin eine transoide Koordination des Metallions. In dieser Anordnung ist das freie Elektronenpaar des verbrückenden Amins zu weit vom Zentralion entfernt, um einen Beitrag zur Bindung leisten zu können.

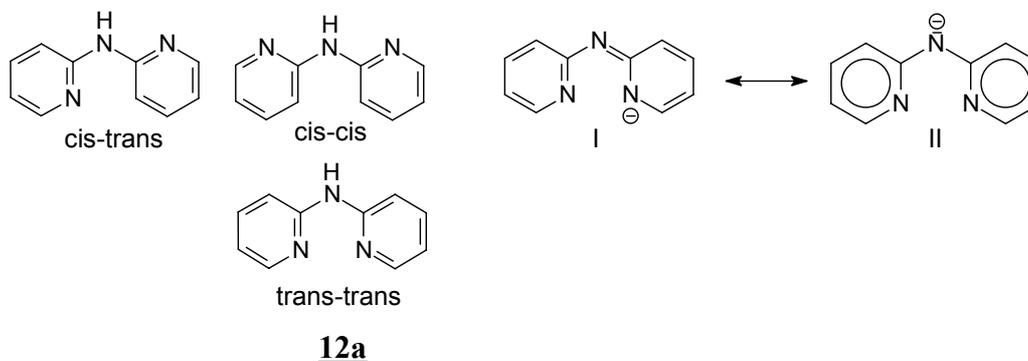


Abb. 26: Konformationen des 2,2'-Dipyridylamins **12a** (links) und mesomere Grenzstrukturen des Amidanions (rechts)

In vielen Fällen läßt sich der Ligand zum Amid (hier: Stickstoffanion) deprotonieren. In dieser Form können harte Kationen, wie z.B. Aluminium(III), Gallium(III) und Indium (III) komplexiert werden, wobei die negative Ladung hauptsächlich am Pyridin lokalisiert ist (Grenzformel I). Ein *cis-cis*-Anordnung und die Koordination an allen drei Stickstoffatomen findet man beim Dimer $[(\text{Py}_2\text{N})\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ oder den Polymeren $[\text{Cu}(\text{Py}_2\text{N})]_n$ und $[\text{Ni}_3(\text{Py}_2\text{N})_4\text{Cl}_2]_n$. Komplexe von **12a** mit *cis-trans*-Anordnung sind nicht bekannt. (Abbildung 26)

Da das Brückenkopfatom nur in mehrkernigen Komplexen als Koordinationstelle benutzt wird, bietet sich eine Funktionalisierung an der Aminfunktion des Brückenkopfes an. Dafür kommen Alkylierung oder Amidbildung in Frage. Technisches 2,2'-Dipyridylamin **12a** entsteht bei hohen Temperaturen aus 2-Aminopyridin.

Aus geometrischen Gründen kommt von den Regioisomeren des Dipyridylketons praktisch nur das 2,2'-Derivat als Ligand in Frage. Bei Raumtemperatur liegt im Konformerengleichgewicht zu 90% die *trans-trans*-Konformation vor. Dort sind beide Pyridinstickstoffatome (bezüglich der Carbonylfunktion) *trans*-ständig. Daraus ergibt sich ein Dipolmoment von 2,6D (Wasser hat nur 1,9D!). Gleichwohl ist die Verbindung noch ein wenig in cyclo-Hexan, außerdem in Alkohol, Essigester, Tetrahydrofuran und Benzol löslich. Die Chemie des 2,2'-Dipyridylketons **12b** wird durch die Anwesenheit zweier basischer N-Atome (pK_{s1} 2,2 und pK_{s2} -4,1) beeinflusst, die noch schwächer basisch sind als beim Pyridin (pK_s 5), - das läßt sich gut mit Grenzformel II erklären. Während sich die meisten Ketone mit Alkoholen, Glykolen und Orthoestern unter Säurekatalyse acetalisieren lassen, gelingt die Reaktion in diesem Falle nicht. Das könnte einerseits an der Basizität der Pyridine liegen, die eine Protonierung des Sauerstoffs kinetisch verhindern und darüberhinaus auch noch elektronische Gründe haben. Die Carbonylgruppe des Dipyridylketons **12a** ist inmitten der konjugierten Pyridinringe mesomeriestabilisiert. Dieser Einfluß zeigt sich beispielsweise im IR-Spektrum. Die CO-Streckschwingung bei 1683 cm^{-1} spiegelt den verringerten Doppelbindungscharakter der Carbonylgruppe wider (Grenzformeln I-IV). Das ^{13}C -Kernresonanzspektrum gibt uns einen weiteren Hinweis auf den mesomeren Effekt. Das Signal des Carbonylkohlenstoffs ist auffallend ins hohe Feld verschoben, typische Ketogruppensignale treten jenseits von 190 ppm auf. Der Ringstromeffekt scheidet dafür als Ursache aus, da sich die Ketopgruppe außerhalb des Anisotropiekegels befindet. Grundsätzlich ist die magnetische Anisotropie in der ^{13}C -Spektroskopie von untergeordneter Bedeutung, da ihr prozentualer Anteil relativ gering ist.

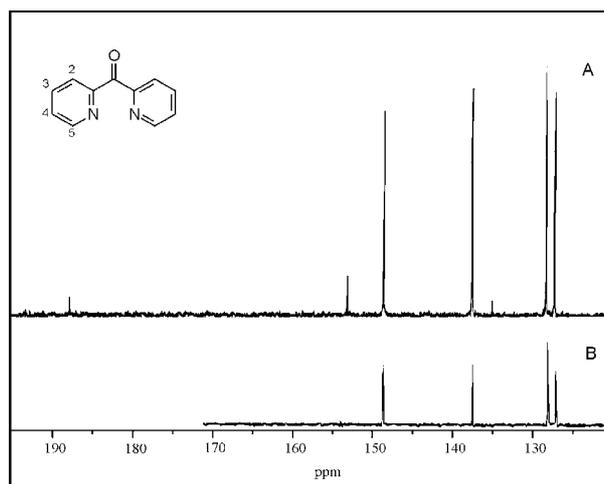


Abb. 27: ^{13}C -NMR- (oben) und DEPT-Spektrum (unten) von 2,2'-Dipyridylketon **12b**

Mit dem DEPT-Verfahren^{*)} () lassen sich ^{13}C -Subspektren aufnehmen. Quartäre Signale fallen im DEPT(135°)-Spektrum weg und können durch Vergleich mit dem ^{13}C -Spektrum identifiziert werden. Auf diese Weise lassen sich das quartäre α -C der Pyridine bei 158 ppm (C-1) (und die Carbonylfunktion bei 189 ppm zweifelsfrei zuordnen). Signale von CH_2 -Kohlenstoffen wären an ihrer negativen Amplitude zu erkennen, sind bei diesem Molekül aber nicht vorhanden.

Neben kinetischen Einflüssen kommen auch mesomere Effekte als Ursache für die mangelnde Reaktivität bezüglich der eingangs erwähnten säurekatalysierten Reaktion in Frage. So läßt sich anhand der enolat-artigen Grenzformel (II) mittels einer denkbaren N-O-Wechselwirkung erklären, weshalb die Protonierung am Sauerstoff erschwert wird. Diese Grenzformel ist aus energetischer Sicht besonders günstig, weil die Aromatizität beider Pyridinringe erhalten bleibt, wenn ein Elektron des einsamen Elektronenpaares am freien sp^2 -Hybridorbital ins p_z -Orbital angehoben wird.

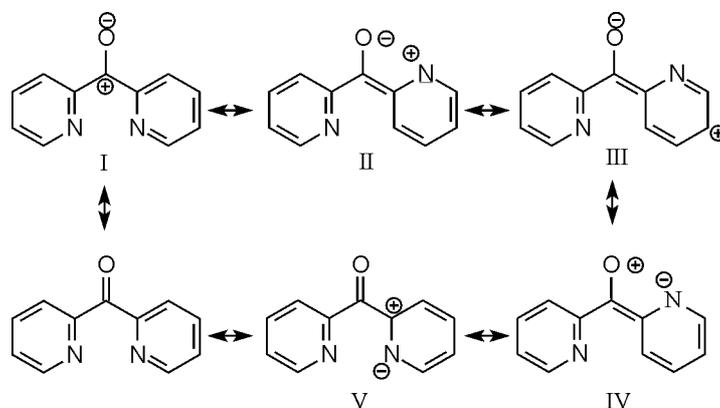


Abb. 28: Mesomere Grenzformeln des 2,2'-Dipyridylketons **12**

^{*)} Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

Ein nukleophiler Angriff auf die Carbonylgruppe ist indes möglich, dafür spricht schon die Resonanzformel I. Oberhalb von pH 6,5 erfolgt eine basenkatalysierte Wasseranlagerung zum geminalen Diol, das im Basischen deprotoniert wird.

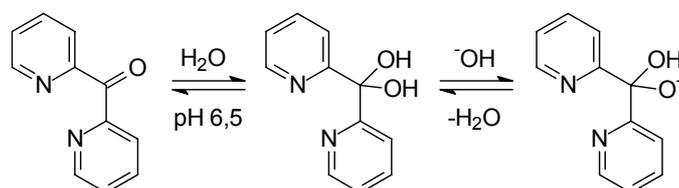


Abb. 29: Die pH-abhängige Hydratisierung des 2,2'-Dipyridylketons

Große Nukleophile reagieren nur langsam, weil die Bürgi-Dunitz-Trajektorie durch einen Diederwinkel zwischen den Pyridinringen (ca. 30°) gestört ist. Kleine bis mittlere Nukleophile hingegen werden bereitwillig addiert: Grignard-Reaktionen sind bekannt, die Methylenierung durch Wittig-Reaktion ebenfalls. Letztere funktioniert jedoch nur unter lithiumfreien Bedingungen, weil Lithium zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatom chelatisiert wird und auf diese Weise das Lösen der C-O-Bindung verhindert. Andererseits läßt sich diese Eigenschaft gezielt ausnutzen, z.B. als Templat zur Ketalisierung:

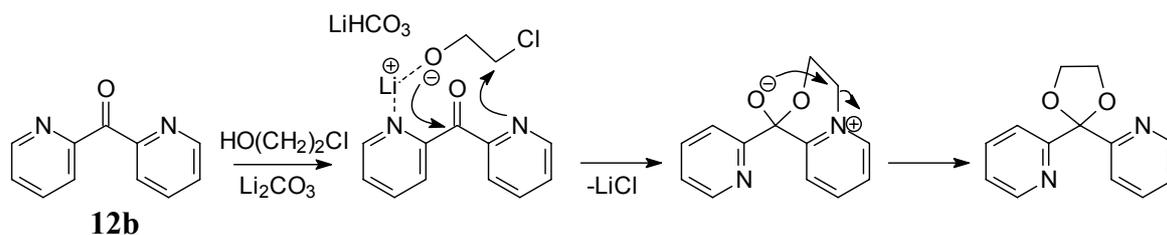


Abb. 30: Nachbargruppeneffekt – 2,2'-Dipyridylketon **12b** läßt sich nur mit Chlorethan in Gegenwart von Lithiumcarbonat acetalisieren

Wahrscheinlich ist der geringe Umsatz bei der Reduktion mit NaBH_4 , ebenfalls auf die Bildung langsam reagierender Halbacetale zurückzuführen. Die Reaktion läßt sich dadurch optimieren, daß man das Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit mit Bortrifluorid-Etherat neutralisiert und NaBH_4 im Überschuß eingesetzt wird. **12b** kann durch Addition von lithiertem 2-Brompyridin an 2-Pyridincarbonitril bei -78°C in Diethylether dargestellt und durch Hochvakuumdestillation in einer Ausbeute von ca. 30% isoliert werden.

2.3 Amphiphile Liganden

2.3.1 Synthese von Dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat **16**

6-Methyl-2,2'-bipyridin **10**, läßt sich durch radikalische Bromierung mit N-Bromsuccinimid, einigen Tropfen Eisessig und einer Spatelspitze AIBN in Tetrachlorkohlenstoff zum 6-(Brommethyl)-2,2'-bipyridin **13** umsetzen. Man erhält ein Gemisch aus 10% Edukt, 30%

(Dibrommethyl)-2,2'-bipyridin und 60% Produkt. Die Dibromverbindung läßt sich durch Chromatographieren abtrennen. Die Methode ist jedoch nicht effektiv, da das monobromierte Produkt nur unvollständig eluiert wird. Deshalb wird darauf verzichtet. Man arbeitet stattdessen mit dem Rohprodukt weiter. **13** läßt sich in Dimethylformamid mit Diethylmalonat und Cäsiumcarbonat durch nukleophile Substitution in den Malonester **14** überführen. Im Vergleich zum Kaliumcarbonat hat die teure Cäsiumbase den Vorteil, daß sie besser löslich ist und aufgrund ihrer Größe (Cs^+ 1,7Å, K^+ 1,3Å) zu „nackten“ Anionen des Malonesters führt, die besonders gute Nukleophile darstellen. Die Kombination von Kaliumcarbonat mit katalytischen Mengen des Kronenethers [18-K-6] käme als preiswertere Alternative in Frage.

Der erhaltene Ester **14** wird mit Kalilauge hydrolysiert, in das Tetrabutylammoniumsalz überführt und anschließend mit Octadecylbromid unter S_{N}^2 -Bedingungen zum Dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat **16** verestert. Die Gesamtausbeute der vierstufigen Sequenz beträgt ca. 5% d. Th.

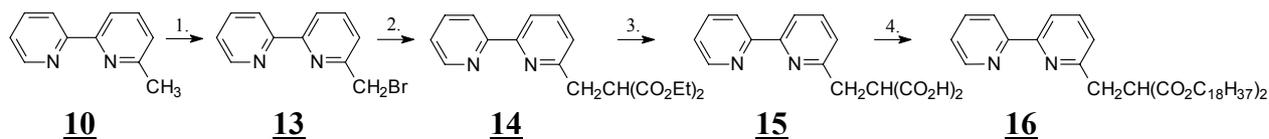


Abb. 31: Synthese von Dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat **16; 1. NBS, AIBN, Eisessig; hv; 2. $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$, $\text{Cs}_2(\text{CO}_3)$, DMF, 60°C , 3a) KOH , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, Δ ; 3b) HClO_4 , KClO_4 ; 4a) NBu_4OH , $-\text{H}_2\text{O}$, 4b) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$, DMF, 60°C**

Im Aromatenbereich des Protonenspektrums treten drei Dubletts, zwei Triplets und ein Multiplett auf. Das Dublett, welches bei niedrigster Feldstärke ($\delta = 8,7$ ppm) auftritt, wird dem α -Proton zugeordnet. Es besitzt eine Kopplungskonstante von 5 Hz und die Intensität eines Protons. Die beiden anderen Dubletts zwischen $\delta = 8,5$ ppm und $\delta = 8,2$ ppm besitzen eine Kopplungskonstante von 8 Hz. Das Signal^{*)} des α -Protons wird durch den benachbarten Pyridinstickstoff am stärksten entschirmt, die anderen Dubletts sind annähernd symmetrisch und lassen sich den δ und δ' -Protonen zuordnen. Die beiden Triplets bei $\delta = 7,7$ ppm und $\delta = 7,8$ ppm werden durch γ und γ' -Protonen hervorgerufen. Die beiden restlichen Protonen (β, β') bilden ein Multiplett bei $\delta = 7,2$ ppm, das vom Chloroformsignal überlagert wird. Der Methylensubstituent am Bipyridin ergibt ein Dublett bei $\delta = 3,5$ ppm und koppelt mit dem α -Proton des Malonesters. Dieser Substituent ergibt ein Triplet bei $\delta = 4,2$ ppm, welches sich

^{*)} Bei den Pyridinen beträgt die 2,3-Kopplung zwischen a- und b-Protonen etwa 5 Hz und die 3,4-Kopplung ca. 8 Hz

zum Teil mit dem Signal der OCH₂-Reste an den Estern überschneidet. Zwischen $\delta = 0-1,5$ ppm treten die Protonensignale der Octadecylketten auf. (Abbildung 32) Im EI-Massenspektrum tritt das Molekülsignal bei m/z 777 auf.

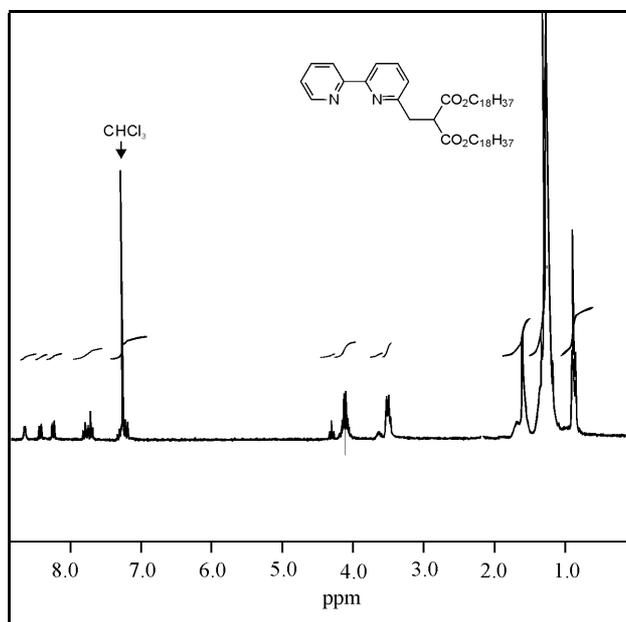


Abb. 32: ¹H-NMR-Spektrum von Diocadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat **16** in Deuteriochloroform

2.3.2 Synthese von 4'-(Brommethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin

Da die Radikalbromierung von Methylbipyridinen mit N-Bromsuccinimid nicht gut funktioniert hat, habe ich mich in diesem Fall (**4**) gegen die direkte Halogenierung und für den Umweg über den Alkohol entschlossen.

Dazu ist käufliches 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** mit Selenoxid in siedendem Dioxan einseitig zum Aldehyd oxidiert und durch Chromatographieren an Kieselgel gereinigt worden. Der Mechanismus dieser angeblich selektiv verlaufenden Oxidation, beinhaltet als initialen Reaktionsschritt eine En-Reaktion von Selenoxid und Dimethylbipyridin **4** zu einem Addukt, das sich [2.3]-sigmatrop in ein Selenol umlagert, das anschließend zum Aldehyd **17** eliminiert wird:

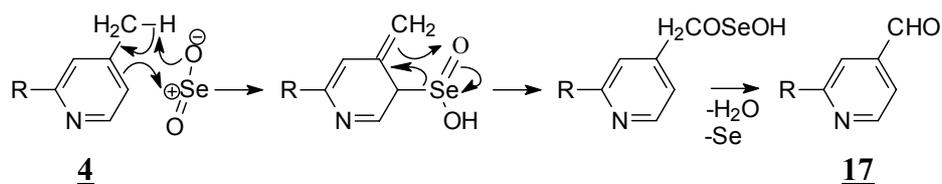


Abb. 33: Mechanismus der Oxidation mit Selenoxid

In der Praxis ist die Methode problematisch, weil die Oxidation von der Reaktionsfähigkeit des verwendeten Selenoxids abhängt. Setzt man das Oxidationsmittel im Überschuss ein und erhitzt über Nacht, entstehen größere Mengen der 4'-Methylbipyridin-4-carbonsäure **20**. Der Aldehyd **17** ist anschließend mit Natriumborhydrid zum Alkohol reduziert worden, um diesen mit Thionylbromid zu bromieren. Bei der Chromatographie an Alox konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.

Im Protonenspektrum des 4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-ylmethanols **18** treten die α und α' -Protonen als Dubletts bei $\delta = 8,6$ und $\delta = 8,8$ ppm auf. Das δ' -Proton ergibt ein Singulett bei $\delta = 8,4$ ppm. Das δ -Proton unterliegt einer Fernkopplung mit dem β -Proton und tritt deshalb als Dublett bei $\delta = 8,3$ ppm in Erscheinung. Dadurch wird das β -Proton bei $\delta = 7,5$ ppm zum Doppeldublett aufgespalten, während das β' -Proton nur als einfaches Dublett bei $\delta = 7,6$ ppm auftritt. Das Singulett des Oxymethylenrestes erscheint bei $\delta = 4,5$ ppm, die Methylgruppe am Aromaten erscheint bei $\delta = 2,5$ ppm.

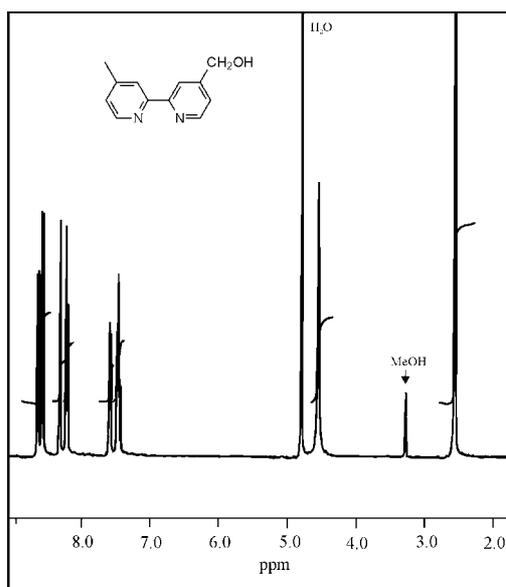


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektrum von 4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-ylmethanols **18**

Eine milderere Methode, mit deren Hilfe man zum gewünschten Produkt gelangt, führt über das Mesylat des 4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-ylmethanols **18**, welches anschließend mit Lithiumbromid bei Raumtemperatur zum Bromid umgesetzt werden kann. Die Nettoausbeute ist jedoch sehr niedrig, weil die Sequenz drei chromatographische Trennschritte beinhaltet, die aus Gründen der Polarität außerdem zeitaufwendig sind. C. Fraser empfiehlt die Umsetzung des (Trimethylsilylmethyl)bipyridins mit Hexabrommethan in Gegenwart von CsF . [27]

2.3.3 Synthese von [Octadecyl(4'-methyl-2,2'-bipyridinyl-4-carbonyl)amino]-acetat 23

Deutlich höhere Ausbeuten werden erzielt, wenn man das Produkt aus der Umsetzung mit Selenoxid, nachfolgend mit Silberoxid behandelt. Dabei wird 4-Methylbipyridin-4'-carbonsäure 19 in 95%-iger Ausbeute erhalten. [33]

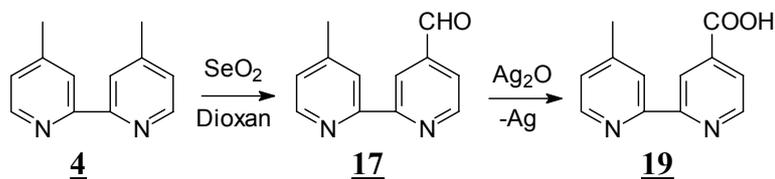


Abb. 35: 4-Methyl-2,2'-bipyridin-4'-carbonsäure 19

4-Methyl-2,2'-bipyridin-4'-carbonsäure 19 wird beim Erhitzen in Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt, das in Gegenwart des Acylierungskatalysators Dimethylaminopyridin mit Alkoholen und Aminen bereitwillig Ester bzw. Amide bildet. Beim Dimethylaminopyridin ist die Nucleophilie des Pyridinstickstoffs insbesondere auf den „Elektronendruck“, den der Substituent auf den Pyridinring ausübt, zurückzuführen. (Abbildung 36) Zusammen mit dem Säurechlorid entsteht ein mesomeriestabilisiertes Addukt mit hoher Carbonylaktivität, das auch mit sterisch anspruchsvollen Aminen in guter Ausbeute abreagiert.

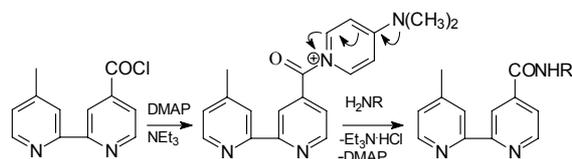


Abb. 36: Amidbildung aus dem Acylchlorid von 19 in Gegenwart katalytischer Mengen Dimethylaminopyridin (DMAP)

Auf diese Weise läßt sich 2-Aminomalonsäurediethylester 20b mit 4'-Methylbipyridin-4-carbonsäure 19 zum 2-[(4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbonyl)amino]malonsäurediethylester 20 umsetzen.

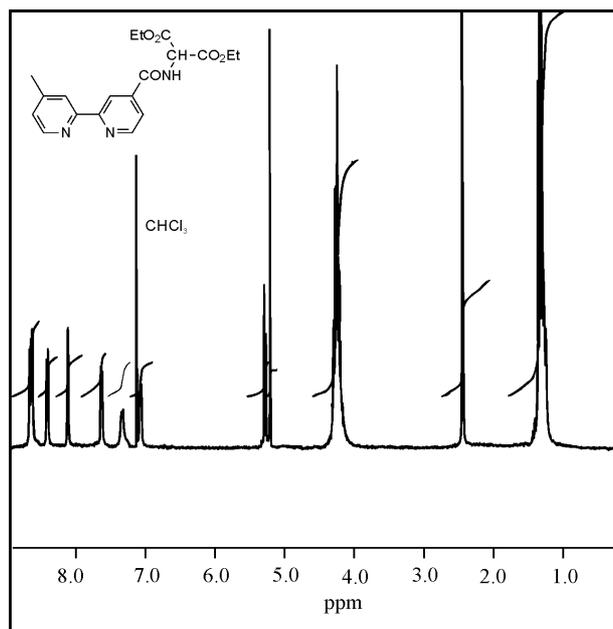


Abb. 37: ^1H -NMR-Spektrum von 2-[(4'-Methyl-2,2'-bipyridinyl-4-carbonyl)amino]malonsäure-diethylester **20**

Der Aromatenbereich des Protonenspektrums ähnelt dem Spektrum des 4'-Methylbipyridyl-4-methanols **18**. Das δ -Proton des Pyridinrings mit Carbonylsubstitution unterliegt einer Fernkopplung zum Doppeldublett des β -Protons bei $\delta = 7,8$ ppm. Im Vergleich zu den β' - und δ' -Protonen, sind die β - und δ -Protonen unter dem Einfluß der Amidgruppe um ca. 1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Außerdem tritt das Amidproton als Dublett bei $\delta = 7,2$ ppm in Erscheinung. Dieses Proton koppelt mit dem Dublett des α -Proton am Malonester, welches bei $\delta = 5,2$ ppm auftritt. Für diese Kopplung beträgt Kopplungskonstante ca. 15 Hz und unterscheidet sich damit deutlich von den Kopplungen am Pyridin, die zwischen 5 und 9 Hz liegen. Die Protonen der beiden Oxymethylengruppen erscheinen bei $\delta = 4,3$ ppm, die Methylprotonen am Aromaten bei $\delta = 2,5$ ppm und die Methylprotonen des Ethylesters bei $\delta = 1,2$ ppm. (Abbildung 37)

Anschließend werden die Estergruppen mit überschüssiger Kalilauge verseift und durch die Zugabe von verdünnter Perchlorsäure in die Säure überführt. Das schwerlösliche Kaliumperchlorat wird abgetrennt und mit Ethanol extrahiert, um Ausbeuteverluste zu begrenzen. Während der Diethylester **20** unterhalb von 80°C stabil zu sein scheint, neigt **21** und ihre Salze zur Decarboxylierung, weil der electrocyclische

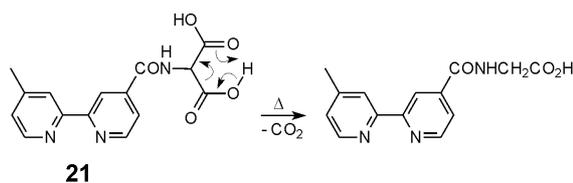


Abb. 38: Decarboxylierung von 2-[(4'-Methyl-2,2'-bipyridinyl-4-carbonyl)amino]malonsäurediethylester **21**

Prozeß durch den sechsgliedrigen Übergangszustands begünstigt wird. (Abbildung 38) Bei Temperaturen unter 40°C läßt sich die Disäure **21** dennoch unzersetzt isolieren: Das Aminomalonsäurederivat **21** wird im Protonenspektrum an einem Dublett bei $\delta = 5,4$ ppm identifiziert, das in Deuteriumoxid verschwindet, weil das α -Methinproton der acylierten Aminomalonsäure einem Deuteriumaustausch mit D₂O unterworfen ist. In Deuteriumoxid ist die Verbindung so gut löslich, daß man stattdessen ¹³C-Resonanzspektren aufnehmen kann. In diesem Fall ist das DEPT-Verfahren vorteilhaft, weil sich damit auf einen Blick feststellen läßt, ob die Decarboxylierung bereits eingesetzt hat. In diesem Falle ließe sich das entstandene Glycinderivat an der α -Methylengruppe identifizieren, die bei einer chemischen Verschiebung von ca. $\delta = 40$ ppm mit negativer Amplitude zu detektieren wäre.^{*)} Dieses Signal tritt nicht auf, statt dessen wird ein Methinsignal bei $\delta = 65$ ppm detektiert, das vom α -Kohlenstoff der Disäure **21** herrührt.

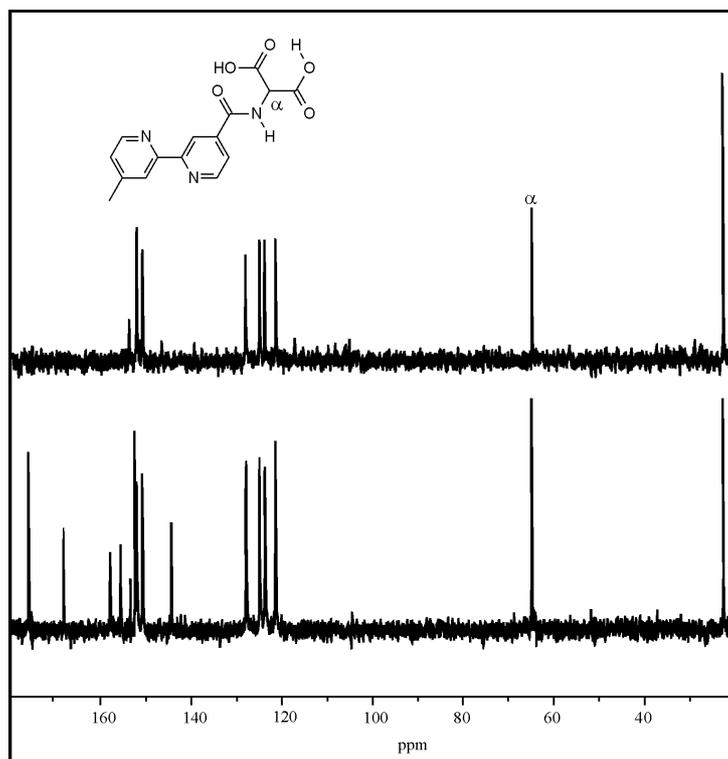


Abb. 39: ¹³C-NMR (unten) und DEPT(135)-Spektrum von der Disäure **21** (oben)

Beim Versuch die Dicarbonsäure **21** in den Dioctadecylester zu überführen, wird die einkettige, decarboxylierte Verbindung **22** erhalten. Da während der Zugabe von Tetrabutylammoniumhydroxid keine Blasenbildung beobachtet worden ist, muß die

^{*)} Beim DEPT-Experiment werden CH-Subspektren aufgezeichnet. Durch die Anwendung einer Impulsfolge unter einem Impulswinkel θ von 135° erhält man für CH und CH₃-Gruppen Signale mit positiver Amplitude und für CH₂-Gruppen Signale mit negativer Amplitude.

Decarboxylierung entweder beim Trocknen des Ammoniumsalzes (ca. 10min bei 40°C und 70mbar) oder bei der Veresterung eintreten (Octadecylbromid, DMF, 12h bei 50-60°C). Bei der Säulenchromatographie wird der Monooctadecylester **22** in reiner Form eluiert. Die Gesamtausbeute der vierstufigen Reaktionssequenz beträgt 46% der theoretischen Ausbeute. Auch bei der Alkylierung mit Hexadecylbromid, wird nur Monoester gefunden. Im Massenspektrum des Rohprodukts wird das Molekülion des Monohexadecylesters **22b** als Ion mit der höchsten Masse (m/z 495) detektiert.

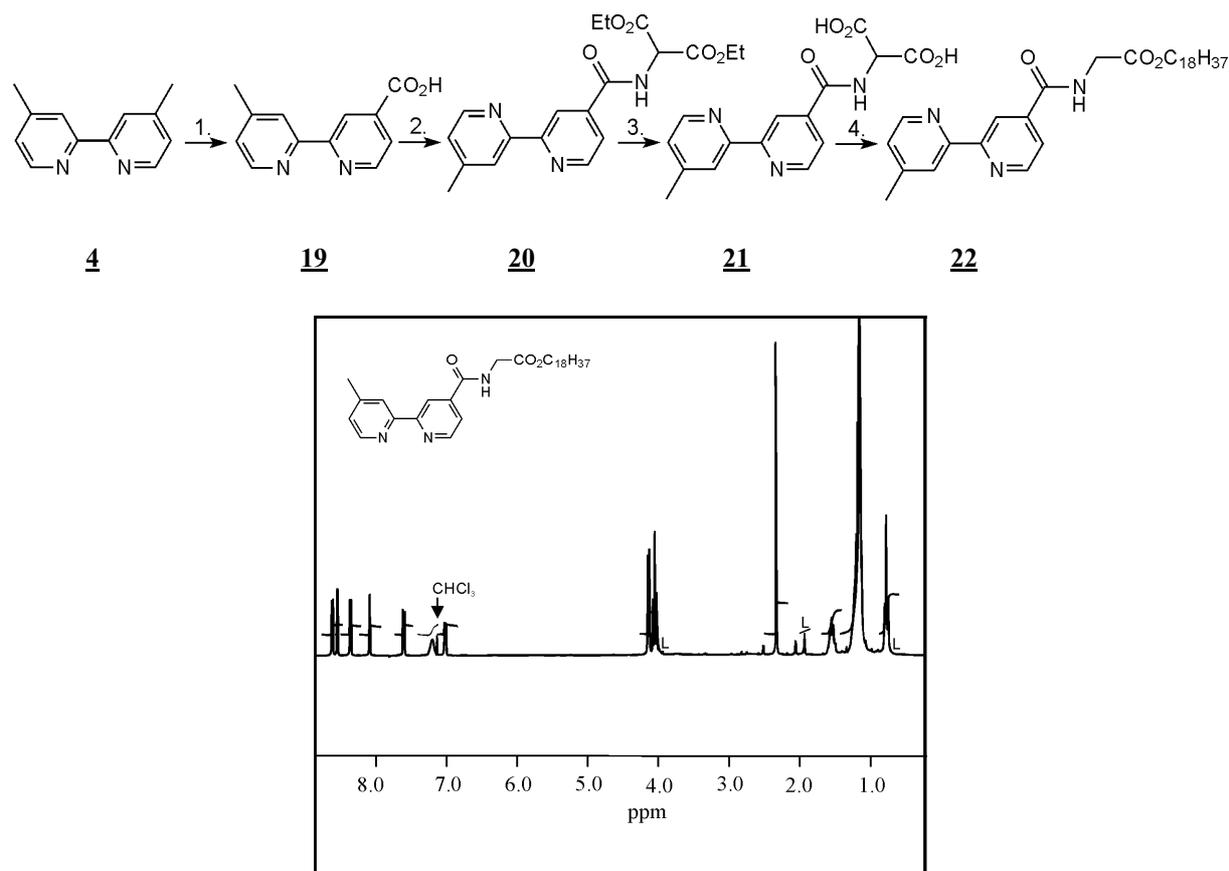


Abb. 40: I) Synthese von Octadecyl[(4'-methyl-2,2'-bipyridinyl-4-carbonyl)amino]acetat **22**; 1a) SeO_2 , Dioxan, Δ ; 1b) Ag_2O ; 2a) SOCl_2 , 2b) CH_2Cl_2 , TEA, DMAP, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$, 3a) KOH , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, Δ ; 3b) HClO_4 , $\text{KClO}_4\downarrow$; 4a) NBu_4OH , $-\text{H}_2\text{O}$, 4b) Δ , $-\text{CO}_2$; 4c) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$, DMF, 60°C; II) ^1H -NMR von **22** in Deuteriochloroform (L: anhaftendes Lösungsmittel)

Im Unterschied zum Malonesterderivat **21** beträgt die chemische Verschiebung des Dubletts der Methylenprotonen in α -Position zur Carboxylfunktion rund $\delta = 7,1$ ppm. Außerdem entspricht die Integralsumme aus Oxymethylenprotonen der Estergruppe und α -Methylenprotonen der Glycingruppe einer Intensität von drei Protonen.

Das nachträgliche Einführen eines zweiten hydrophoben Restes wäre denkbar. Hierfür käme beispielsweise die Aldolkondensation eines langkettigen Aldehyds mit dem Glycinderivat als

Methylenkomponente in Frage. Darauf ist jedoch verzichtet worden, weil Komplexe mit stabilen Liganden benötigt werden, die eine Ultraschallbehandlung mit dem Tip-Sonicator unzersetzt überstehen können.

2.3.4 Synthese von N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamin 25

Ein stabiler Synthesebaustein mit zwei Octadecylresten und einer freien Aminogruppe ist durch eine Mehrfachalkylierung von Ethylendiamin zugänglich, wenn das Diamin zuvor auf einer Seite geschützt worden ist, indem eine Aminogruppe durch Transamidierung mit Ethylacetat unter Gleichgewichtsbedingungen ins N-(2-Aminoethyl)acetamid 23 überführt wird. Anschließend werden die freien Positionen des Acetamids 23 mit zwei Äquivalenten Octadecylbromid und Natriumhydrogencarbonat als Base eine Woche lang in Ethanol alkyliert. Durch Umkristallisation aus Ethanol erhält man 2-(N,N-Dioctadecylaminoethyl)acetamid 24 in einer Ausbeute von 73%. Anschließend wird die Schutzgruppe durch mehrtägiges Erhitzen in ethanolischer NaOH abgespalten. Der gewünschte Synthesebaustein, N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamin 25, ist auf diesem Weg im 10g Maßstab erhältlich, die Gesamtausbeute beträgt etwa 35%.

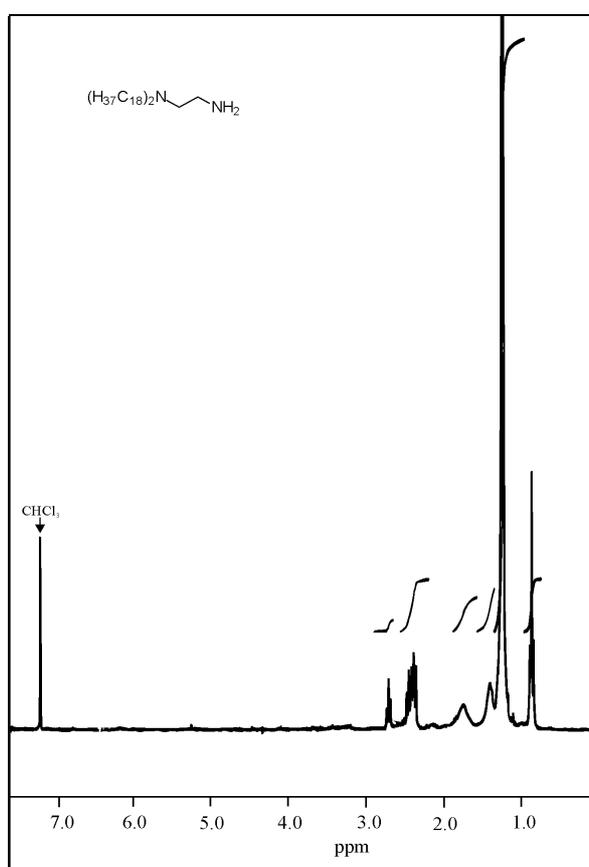


Abb. 41: $^1\text{H-NMR}$ von N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamin 23 in Deuteriochloroform

Anschließend wurde N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamin **30** mit dem Säurechlorid der 4-Methylbipyridin-4'-carbonsäure **19** in absolutem Chloroform, Triethylamin und dem Acylierungskatalysator Dimethylaminopyridin zum N-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethy)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid **31** in einer Ausbeute von 92% umgesetzt.

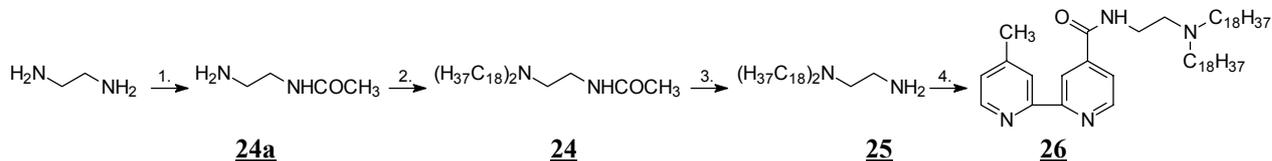


Abb. 42: Synthese von N-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethy)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid **26**; 1) $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{Et}$, pTS, Δ ; 2) $\text{H}_{37}\text{C}_{18}\text{Br}$, NaHCO_3 , EtOH; 3) NaOH, EtOH/ H_2O ; 4a) MebpyCO₂H (**19**), SOCl_2 ; 4b) MebpyCO₂Cl (**20-Cl**), CHCl_3 , TEA, DMAP

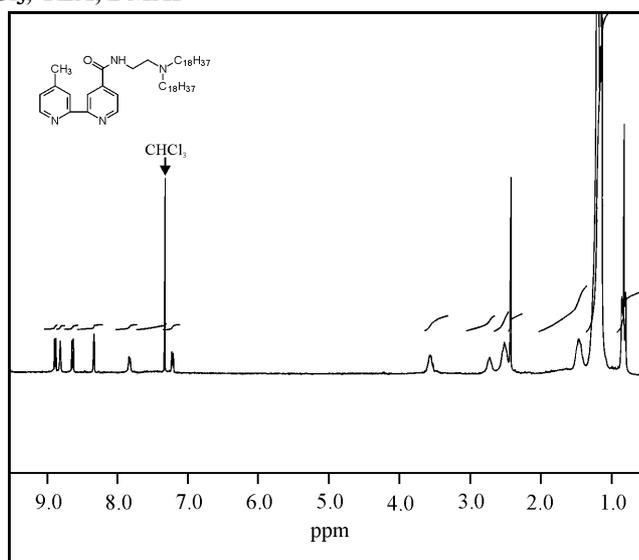


Abb. 43: $^1\text{H-NMR}$ von N-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethy)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid **26** in deuteriertem Chloroform.

2.3.5 Synthese N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamindiessigsäure **27**

Desweiteren ist N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamin **25** zur N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamin-N',N'-diessigsäure **27** umgesetzt worden. Aus einer früheren Arbeit ist bekannt, daß sein Dihexadecylderivat Vesikel bildet, die auf der Vesikeloberfläche Metallionen komplexieren können: [34]

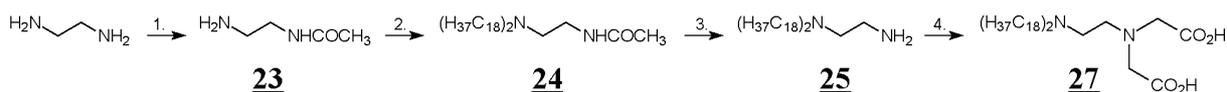


Abb. 44: Synthese von N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamindiessigsäure **27**; 1) $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{Et}$, p-TS, Δ ; 2) $\text{H}_{37}\text{C}_{18}\text{Br}$, NaHCO_3 , EtOH; 3) NaOH, EtOH/ H_2O ; 4) $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, KOH/ K_2CO_3 , DMF

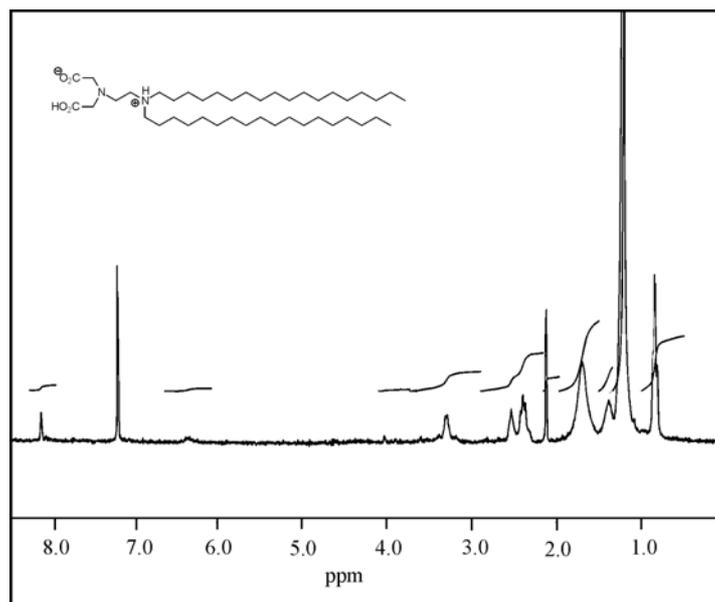


Abb. 45: $^1\text{H-NMR}$ von N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamindiessigsäure **27** in Deuteriochloroform

N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamindiessigsäure **27** ist eine achirale künstliche α -Aminosäure. Wie bei anderen Aminosäuren liegt **27** im Neutralen als Zwitterion vor. Diese Form läßt sich im Protonenspektrum nachweisen. Das schmale Singulett des chelatisierten Säureprotons tritt bei 8,1 ppm mit einer Intensität von einem Proton auf. Das andere Proton ist an einem tertiären Stickstoff zu einem Ammoniumion gebunden und ruft ein verbreitertes Signal bei $\delta = 6,2$ ppm hervor. Die α -Methylenprotonen ergeben vier Signale zwischen $\delta = 2$ und $\delta = 3$ ppm.

2.3.6 Synthese von N-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carboxamid **29**

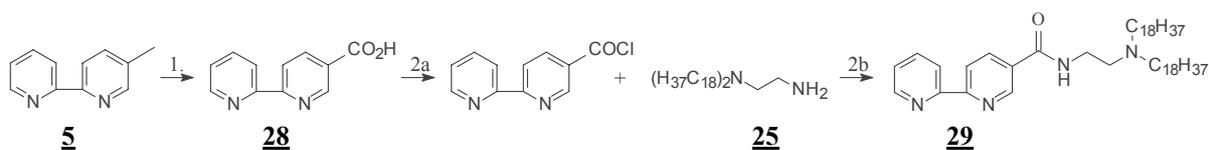


Abb. 46: Synthese von N-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carboxamid **29**; 1) KMnO_4 , H_2O , Δ ; 2a) SOCl_2 ; 2b) DMF, TEA, DMAP

Ausgehend vom 5-Methyl-2,2'-bipyridin **5** gelangt man auf einer Route, die bereits zur Synthese von **26** beschrieben worden ist, zu einem amphiphilen, sehr leicht zu komplexierenden Liganden, bei dem der hydrophobe Rest mit Bipyridin auf einer Achse liegt und keine sterischen Probleme bereiten sollte. Da beim 5-Methyl-2,2'-bipyridin **5** keine Mehrfachoxidation möglich ist, wird die Oxidation mit preiswerterem und weniger giftigem Kaliumpermanganat durchgeführt. Hierbei wird die 2,2'-Bipyridin-5-carbonsäure **28** in einer

Ausbeute von 65% d. Th. isoliert. Im Anschluß daran wird die Säure auf dem bereits beschriebenen Weg (siehe Abbildung 42) mit N,N-Dioctadecyl-1,2-ethandiamin **30** zum N-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethy)-2,2'-bipyridin-5'-carboxamid **29** umgesetzt.

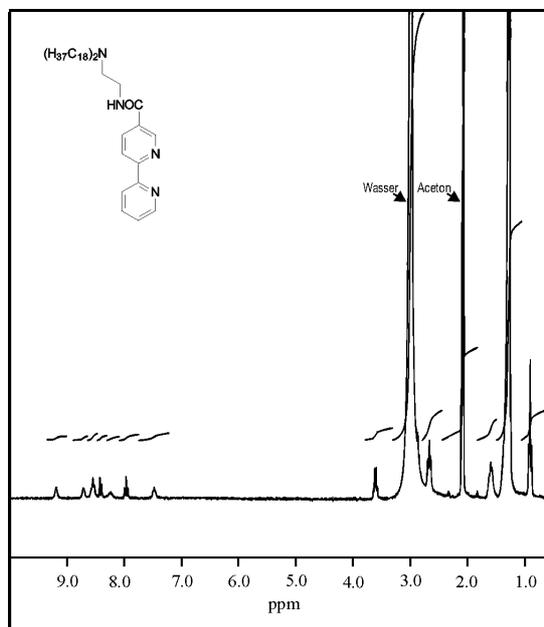


Abb. 47: ¹H-NMR-Spektrum von N-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethy)-2,2'-bipyridin-5'-carboxamid **29** in Hexadeuteroacetone

Das am stärksten entschirmte aromatische Protonensignal des 2,2'-Bipyridincarbonsäureamids **29** wird vom α -Pyridinproton H-6 hervorgerufen ($\delta = 9,3$ ppm). Das verbreiterte Dublett wird durch negative mesomere und induktive Effekte der benachbarten funktionellen Gruppen (Amid und Pyridin-N-Atom) stark entschirmt. Das entsprechende Signal des benachbarten Ringes, welches durch elektronische Effekte unbeeinflusst ist, tritt bei $\delta = 8,8$ ppm auf. Daran schließt sich ein verbreitertes Doppeldublett bei $\delta = 8,6$ ppm an, welches dem γ' -Pyridinproton zugeordnet wird. Bei $\delta = 8,4$ ppm folgt ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 7,5 Hz, die von der δ' -Position hervorgerufen wird. Anhand dieser Kopplung läßt sich das Triplet bei $\delta = 7,9$ ppm der benachbarten β' -Position zuordnen. Das Signal des δ -Proton tritt bei höherem Feld auf ($\delta = 7,5$ ppm), weil der $-M$ -Effekt auf die meta-Position keinen Einfluß hat. Das Multiplett ist verbreitert und besitzt eine umgerechnete Intensität von zwei Protonen, was darauf zurückzuführen ist, daß eine Überschneidung mit dem Signal des Amidproton auftritt. Das tieffeldrigste aliphatische Signal tritt bei $\delta = 3,5$ ppm auf. Dieses Quartett hat eine Intensität von zwei Protonen und stammt von der Methylengruppe, die dem Amidproton benachbart ist. Das Triplet bei $\delta = 2,6$ ppm besitzt eine Intensität von sechs Wasserstoffen. Es wird von Methylenprotonen

hervorgerufen, die der Aminogruppe benachbart sind. Außerdem werden Multipletts bei 1,6 ppm (4H) und 1,3 ppm (60H), sowie ein Triplett bei 0,8 ppm (6H) beobachtet, die von den Octadecylketten hervorgerufen werden. (Abbildung 47)

2.3.7 Die Synthese von Diestern **30**, **31** der 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure **11**

Als Alternative zu Funktionalisierungen von Methylbipyridinen mit Diestern oder langkettigen sekundären Aminen kommen Bipyridindicarboxylate mit benachbarten Estergruppen in Frage. 3,3'-substituierte Bipyridine lassen sich am einfachsten aus Phenanthrolin herstellen. Wie bereits beschrieben, gelangt man durch Permanganatoxidation von Phenanthrolin zur 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure **11**. Ihr Tetrabutylammoniumsalz ist in 80% (74%) Ausbeute mit Hexadecyl- bzw. Octadecylbromid in Dimethylformamid zum Dihexadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylat) **30** bzw. Dioctadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylat) **31** umgesetzt und aus Aceton kristallisiert worden.

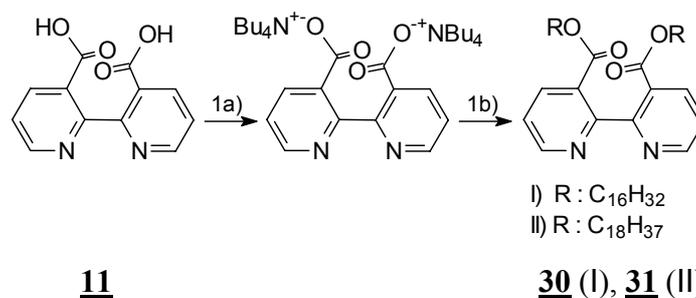


Abb. 48: Synthese des Dialkyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylat) **30**, **31**; 1a) aq. $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}$, $-\text{H}_2\text{O}$; 1b) RBr (I,II), DMF

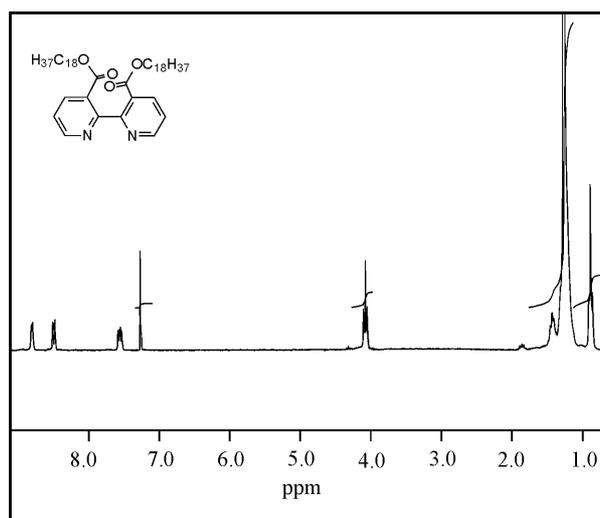


Abb. 49: $^1\text{H-NMR}$ von Dioctadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylat) **31** in Deuteriochloroform

Bei einem symmetrischen δ,δ' -substituierten 2,2'-Bipyridin umfaßt der Aromatenbereich nur drei Signale, nämlich das Dublett der α -Protonen bei $\delta = 8,8$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 5 Hz, das Dublett der γ -Protonen bei $\delta = 8,5$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 7 Hz und das Doppeldublett der β -Protonen bei $\delta = 7,7$ ppm, welches an beiden Kopplungen beteiligt ist. Die Oxymethylenprotonen des Esters ergeben ein Triplet bei $\delta = 4,1$ ppm, die benachbarten Methylenprotonen ein Multiplet bei $\delta = 1,5$ ppm, die übrigen Methylenprotonen ein Multiplet bei $\delta = 1,2$ ppm und die endständigen Methylgruppen ein Triplet bei $\delta = 0,9$ ppm mit einer Intensität von sechs Protonen.

2.3.8 Die Synthese von 3,4-Bis(octadecanoylamino)-N,N-di(pyridin-2-yl)-benzamid 34

Bei der Umsetzung von 2,2'-Dipyridylamin 12a mit Carbonsäurechloriden gelangt man zu 2,2'-Dipyridylen. Infolge des trigonalen Amidstickstoffs am Brückenkopf unterscheidet sich ihre Geometrie vom Bipyridin. Da die Komplexierung eines Dipyridyls mit quadratisch planarer oder oktaedrischer Anordnung zu einer Aufweitung des intermolekularen N-N-Abstands um ca. 0,7Å führt, tritt im Komplex zwischen den beiden Pyridinringen ein Diederwinkel (von etwa 25°) auf. Demzufolge ist der Komplex nur dann stabil, wenn sich die Orbitale des Metalls derart umordnen lassen. Gemäß dem HSAB Prinzip sind dazu nur weiche Zentralionen befähigt, wie zum Beispiel Palladium(II). Buchmeiser und Sinner haben auf dieser Basis Polymerharze zur Festphasenextraktion von Edelmetallionen hergestellt und festgestellt, daß Palladium(II)- und Quecksilber(II)-salze bevorzugt gebunden werden. [35] Dies hat den Anstoß zur Synthese des amphiphilen Dipyridyls 34 gegeben. 3,4-Diaminobenzoesäure und Stearoylchlorid werden zum Diamid 32 umgesetzt.

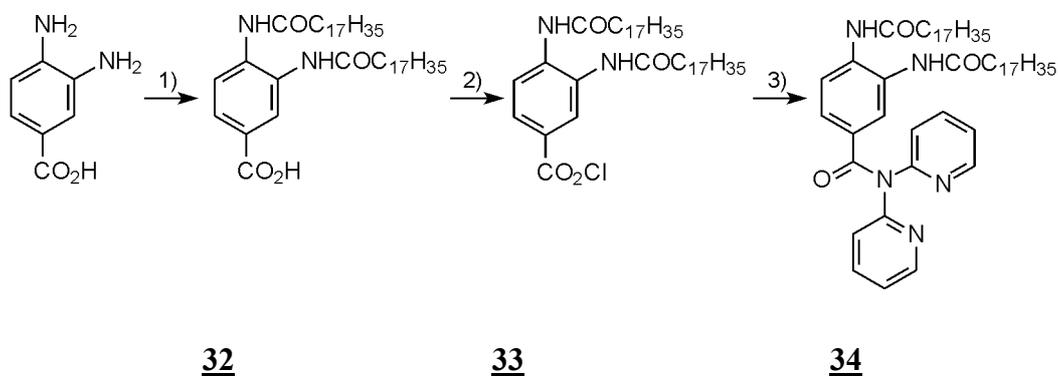


Abb. 50: Synthese von 3,4-Bis(octadecanoylamino)-N,N-di(pyridin-2-yl)-benzamid 34; 1) H₃C(CH₂)₁₆COCl, Dioxan, Pyridin 2a) TMSCl, CH₂Cl₂, Pyridin, DMAP(cat.), RT. 2b) (COCl)₂, DMF(cat.), 0°C; 3) (C₅H₅N)₂NH 12a, Pyridin

Hierbei wird ein 3:1-Gemisch der Edukte mit einem Tropfen Pyridin in heißem Dioxan erhitzt bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Anschließend wird das Produkt kristallisiert und gewaschen. Dazu wird die Suspension mehrmals über Kieselgur abgesaugt. Diese Prozedur ist langwierig, weil das Amphiphil in Wasser Gele ausbildet und dazu neigt, die Fritte zu verstopfen. Trotz Verlusten wird eine Ausbeute von 73% erzielt. Wegen schlechter Löslichkeit läßt sich kein routinemäßiges Protonenspektrum aufnehmen, **32** kann jedoch anhand des FAB-Spektrums unter Anionendetektion (FAB-neg) identifiziert werden, wo der Molekülpeak des Benzoats $m/z = 683$ als intensivstes Signal auftritt. Auch die nachfolgenden Fragmente lassen sich eindeutig zuordnen ($655 [M-CO]^-$, $627 [M-2CO]^-$, etc.). Anhand des Dünnschichtchromatogramms (Fließmittel: Chloroform/Methanol 9:1) kann gezeigt werden, daß im Produkt keine schneller laufenden Komponenten als der leicht verschmierte Startfleck vorhanden sind. Für die Amidierung der Benzoessäure **32** mit 2,2'-Dipyridylamin **12a** sind verschiedene Aktivierungsmethoden ausprobiert worden. Die Umsetzung mit Thionylchlorid hat zu keinem Erfolg geführt, weil unter diesen Bedingungen bereits vorhandene Amidbindungen wieder gespalten werden. Ebenfalls erfolglos geblieben sind Versuche, die Säure **32** mit Chlorameisensäureethylester zu aktivieren, weil **32** in Chloroform und Dioxan zu schlecht löslich ist. In Pyridin ist ein geringer Stoffumsatz beobachtet worden, die Umsetzung des gemischten Anhydrids von **32** mit Dipyridylamin hat jedoch keine Ausbeute erbracht. Deshalb bin ich zu einer Methode übergegangen, die eigentlich zur Amidierung von Hydroxysäuren benutzt wird: Trimethylsilylester lassen sich mit Oxalylchlorid und katalytischen Mengen Dimethylformamid bei 0°C ins Säurechlorid **37** überführen. Der Silylester hat den Vorteil, daß er auch bei tiefer Temperatur leichtlöslich bleibt und bei Raumtemperatur aus **32**, Trimethylsilylchlorid, Pyridin und katalytischen Mengen Dimethylaminopyridin zugänglich ist. Anschließend wird das Säurechlorid **33** mit 2,2'-Dipyridylamin **12a** in Gegenwart von Pyridin in einer Ausbeute von 75% zum Amid **37** umgesetzt.

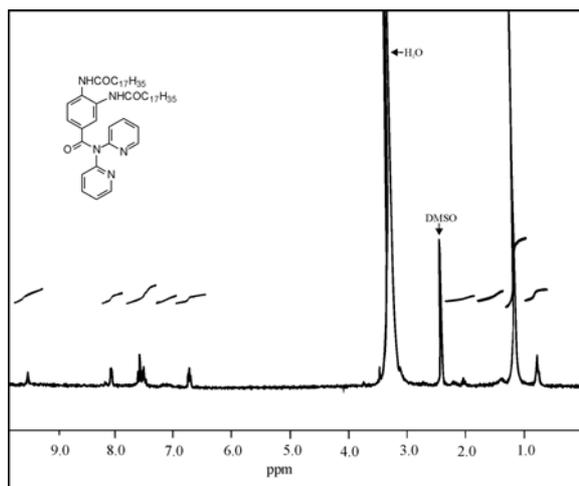


Abb. 51: ^1H -NMR-Spektrum von 3,4-Bis(octadecanoylamino)-N,N-di(pyridin-2-yl)-benzamid **37**

Im Protonenspektrum des 3,4-Bis(octadecanoylamino)-N,N-di(pyridin-2-yl)benzamid **34** wird das tieffeldrigste Signal durch einen Amidwasserstoff hervorgerufen, der in Hexadeuterodimethylsulfoxid als verbreitertes Singulett bei $\delta = 9,7$ ppm auftritt und in protischen Solventien ausgetauscht wird. Das andere Amidproton erscheint bei $\delta = 7,2$ ppm. Das tiefere NH-Signal wird der Amidgruppe in meta-Stellung zugeordnet. Mögliche Ursachen für die unterschiedliche Verschiebung sind intramolekulare Wasserstoffbrücken oder der Ringstrom des räumlich benachbarten Pyridinrings. Das Dublett bei $\delta = 8,3$ ppm, welches von H-1 am Phenylring hervorgerufen wird, wird vom Dublett der α -Pyridinprotonen überlagert (ca. $\delta = 8,2$ ppm). Zusammen besitzen sie die zu erwartende Intensität von 3H. Das Multipllett bei $\delta = 8,6$ ppm setzt sich aus zwei Phenylprotonen und vier paarweise homotopen Pyridinprotonen zusammen. Daraus resultiert eine Intensität von sechs Protonen. Die γ -Pyridinprotonen ergeben ein Triplett bei $\delta = 6,8$ ppm (Intensität 2H). Die Methylenprotonen der Heptadecylketten ergeben insgesamt fünf Signale. Die Methylenprotonen in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe rufen zwei Triplettts bei $\delta = 2,1$ und $\delta = 2,3$ ppm hervor. Die Summe beider Integrale hat die zu erwartende Intensität von vier Wasserstoffatomen. Die folgende Methylengruppe ist für beide Ketten wieder annähernd equivalent, woraus das breite Multipllett bei $\delta = 1,4$ ppm resultiert (Intensität von 4H). Die restlichen Methylenprotonen fallen zu einem gemeinsamen Signal zusammen ($\delta = 1,2$ ppm). Das Triplett der endständigen Methylgruppen tritt bei $\delta = 0,8$ ppm auf und hat eine Intensität von sechs Wasserstoffen.

2.3.9 Synthese von 2,2'-Di(pyridin-2-yl)methylenmalonaten 36-44

2,2'-Dipyridylketon ist eine käufliche Verbindung, die durch Addition eines enolisierbaren Dicarbonsäureesters funktionalisiert werden soll. Dafür kommen in erster Linie Stobbe- und Knoevenagel-Kondensation in Frage. Während der klassische Knoevenagel auf Malonester und Aldehyde beschränkt ist, läßt sich bei der Doebener-Variante auch die Malonsäure einsetzen, wenn Pyridin als Base und Piperidin als Katalysator benutzt wird. Mit Malonitril lassen sich auch viele Ketone in guter Ausbeute kondensieren. Bei dem Versuch Malonitril und Dipyridylketon mit Ammoniumacetat in Toluol am Wasserabscheider zu kondensieren, wird ein schwarzer feinkristalliner Feststoff erhalten, welcher bei Raumtemperatur praktisch unlöslich ist. In heißem Chloroform erhält man eine unbeständige dunkelviolette Lösung und in Essigsäure ist der Stoff ebenfalls partiell löslich. Im Protonenspektrum, aufgenommen in DMSO-D₆, lassen sich die Pyridinprotonen nachweisen. Die Signale sind verbreitert. Im Massenspektrum läßt sich das Molekülsignal nachweisen. Im Infrarot-Spektrum kann die Valenzschwingung der substituierten Doppelbindung jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden, weil der Bereich von Valenzschwingung des Pyridins überlagert wird. Es ist ungewiß, ob der Stoff wirklich als Monomer vorliegt. Deshalb bin ich zur Lehnert-Variante übergegangen. Bei dieser Variante wird das Enolat des Malonester und die Carbonylkomponente mit Titan(IV)-chlorid als Templat in einem sechsgliedrigen Übergangszustand zusammengezufaßt und umgesetzt.. Damit läßt sich der Malonsäurediethylester mit 2,2'-Dipyridylketon 12b, Titan-tetrachlorid und Pyridin in Tetrahydrofuran im Zuge einer Knoevenagelreaktion in einer Ausbeute von 40% zum Dipyridylmethylenmalonsäurediethylester kondensieren. Das Rohprodukt wird durch einmalige Umkristallisation aus Diethylether oder Essigester/Hexan-Gemisch in reiner Form erhalten. Die mäßige Ausbeute ist unproblematisch, da alle verwendeten Ausgangsstoffe käuflich sind und die Reaktion gut skalierbar ist. Im 25g Maßstab werden nach der Umkristallisation rund 20g 2-[Di(pyridin-2-yl)methylen]malonsäurediethylester 35 erhalten.

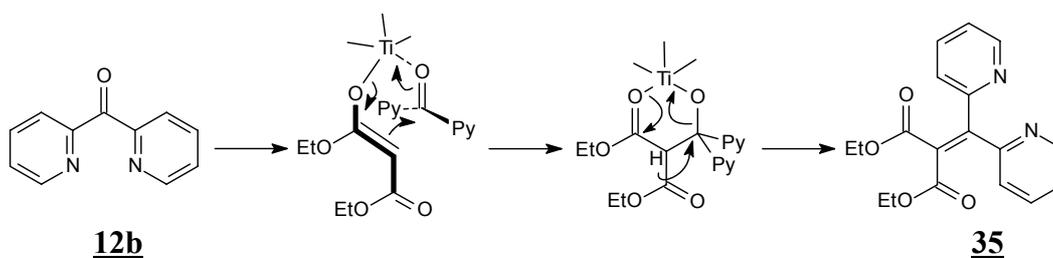


Abb. 52: Mechanismus der Titanunterstützten Kondensation nach Lehnert

Der Malonester wird mit einem Überschuß an Kaliumhydroxid in wäßrigem Alkohol verseift und mit verd. Perchlorsäure neutralisiert. Dabei wird das wasserlösliche Zwitterion **41** erhalten, das mit Tetrabutylammoniumhydroxid neutralisiert wird und anschließend zur Trockene eingengt wird. Das kann am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von ca. 40°C erfolgen. Höhere Temperaturen führen zur Zersetzung. Dabei färbt sich das blaßgelbe Salz dunkelrot. Das Tetrabutylammoniumsalz ist ein nützliches Zwischenprodukt, welches im Gegensatz zum Dikaliumsalz leichtlöslich in Dimethylformamid ist und mit verschiedenen langkettigen Alkylhalogeniden unter SN²-Bedingungen verestert werden kann. Auf diese Weise sind die Alkylester mit Ditetradecyl- **36**, Dihexadecyl- **37**, Dioctadecyl- **38**, Dieicosyl- **39** und Didocosylresten **40** synthetisiert worden. Während die längerkettigen Ester **38**, **39**, **40** beim Umkristallisieren aus Aceton in Ausbeuten um die 85% anfallen, treten bei den kürzerkettigen Derivaten wegen besserer Löslichkeit Schwierigkeiten auf. Diese Ester lassen sich erst im Tiefkühler bei -18°C kristallisieren, wobei ein Produkt/Edukt-Gemische erhalten wird, welches bei der Filtration zu schmelzen beginnt. Nach dreimaliger Umkristallisation wird Ditetradecyl(dipyridylmethylmalonat) **36** in einer Ausbeute von ca. 30% erhalten.

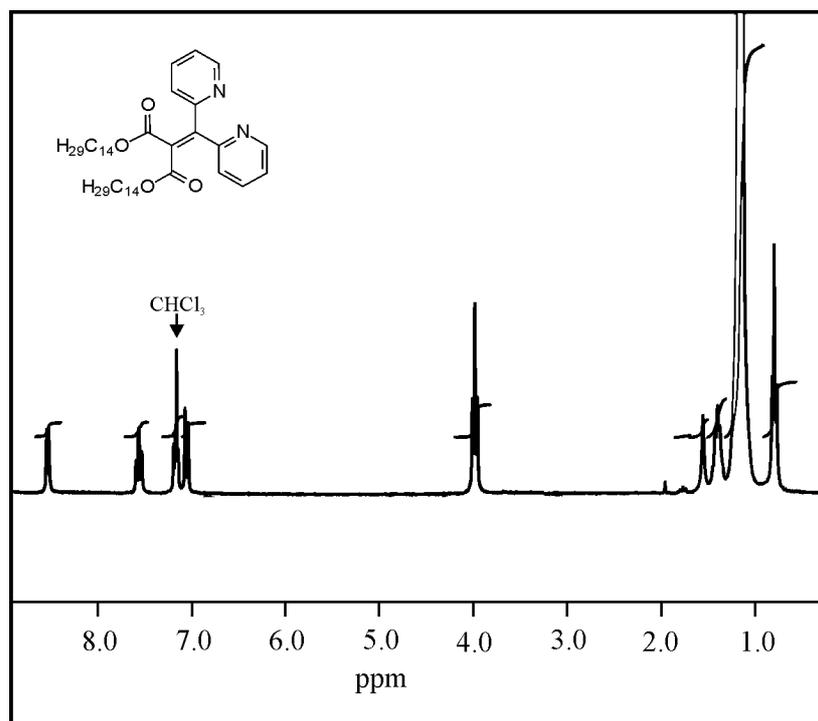


Abb. 53: ¹H-NMR-Spektrum von Ditetradecyldi(pyridin-2-yl)methylmalonat **36** in Deuteriochloroform

Dieses Molekül besitzt eine zweizählige Achse, deshalb sind die aromatischen Protonen beider Pyridine und die Protonen der Tetradecylketten paarweise homotop. Die α-Protonen werden durch die Elektronegativität des Stickstoffs entschirmt und ergeben ein Dublett bei δ = 8,6 ppm. Seine Kopplungskonstante beträgt ca. 6 Hz. Das γ-Proton ruft ein Triplett mit

einer Verschiebung von $\delta = 7,7$ ppm und einer Kopplungskonstante von 8 Hz hervor. Das Dublett bei $\delta = 7,1$ ppm wird dem g-Proton zugeordnet. Das Signal des β -Protons ist ein Doppeldublett, das vom Chloroformsignal überlagert wird. Die Oxymethylenreste rufen ein Triplet bei $\delta = 4,1$ ppm mit einer Intensität von vier Protonen hervor. Die benachbarten Methylenwasserstoffe ergeben das Quintett bei $\delta = 1,4$ ppm, welches eine umgerechnete Intensität von vier Wasserstoffen besitzt. Die übrigen Methylgruppen fallen zu einem gemeinsamen Singulett zusammen, das bei $\delta = 1,1$ ppm auftritt und ein Integral für 48 Wasserstoffatome aufweist. Die endständigen Methylprotonen ergeben das Triplet bei $\delta = 0,8$ ppm (6H). Bei der Darstellung des Dihexadecyl(dipyridylmethyl)malonat **37** wird eine Ausbeute von etwa 60% erzielt, weil beim Waschen mit Wasser Verluste auftreten. Mit der universellen Veresterung lassen sich auch funktionalisierte Ketten einführen.

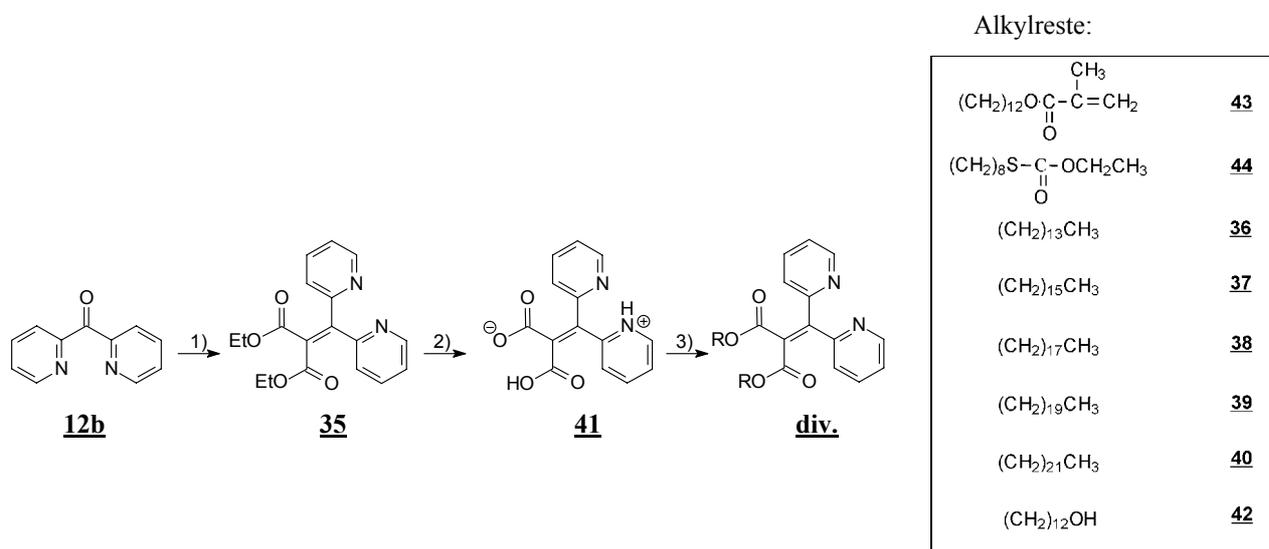


Abb. 54: Synthese von Di(pyridin-2-yl)methylenmalonaten: 1) **12b**, TiCl_4 , $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$, Pyridin, THF, 0°C ; 2a) KOH , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, Δ ; 2b) HClO_4 , KClO_4 ↓; 3a) NBU_4OH , $-\text{H}_2\text{O}$; 3b) div. RBr, DMF, 60°C

Während die zuvor beschriebenen Liganden in der Kopfgruppenregion variiert worden sind – was sich in erster Linie auf die Flexibilität der Pyridine und die Geometrie der Komplexe auswirkt – sind die nun folgenden Liganden an der Alkylkette funktionalisiert worden. Auf diese Weise gelangt man zu Bolaamphiphilen, polymerisierbaren Liganden, Liganden die sich auf Unterflächen binden lassen oder zu Liganden mit fluideren Alkylketten.

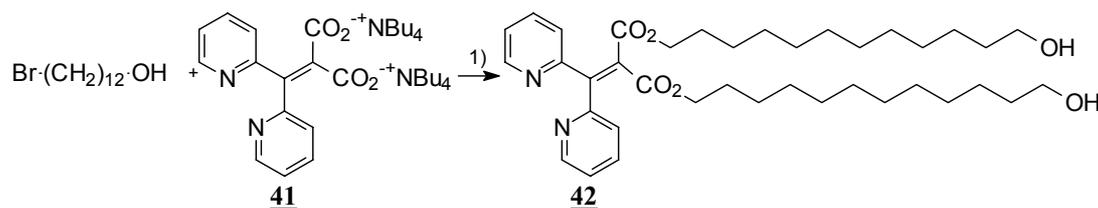


Abb. 55: Synthese von Di(12-hydroxydodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **42**; 1) DMF, 60°C

Aus 12-Bromdodecanol und dem Ditetrabutylammoniumsalz der Dipyridylmethylenmalonsäure **41** ist Di(12-hydroxydodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **42** hergestellt und mit Wasser und Hexan gereinigt worden. Das Aromatenmuster seines Protonenspektrums stimmt mit dem Signalmuster der anderen Dipyridylmethylenmalonate **41** überein. Die Oxymethylenprotonen der Estergruppierungen ergeben ein Triplett bei $\delta = 4$ ppm, die Oxymethylprotonen, welche der endständigen Hydroxygruppen benachbart sind, ergeben ein Triplett bei $\delta = 3,6$ ppm. Die OH-Protonen treten als stark verbreitertes Signal bei $\delta = 2,2$ ppm auf. Die übrigen Signale lassen sich den Protonen der beiden Alkylketten zuordnen.

B. Klarewicz hat nach der selben Methode den Diester mit Oleylresten hergestellt. Das Derivat mit den *cis*-Doppelbindung trägt fluidere Ketten als **38**. Das trifft übrigens auch auf das Derivat mit Methacrylatresten **43** zu, wobei dessen Fluidität auf der Methylgruppe der Methacrylatgruppe (Terpen) beruht.

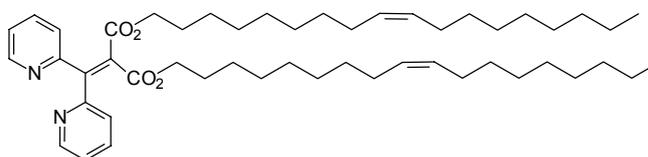


Abb. 56: Ligand mit fluiden Resten von B. Klarewicz

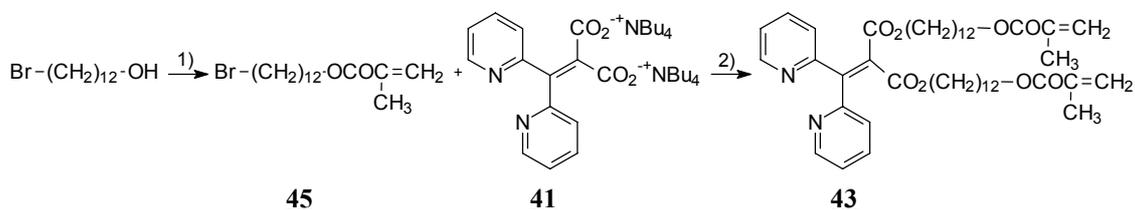


Abb. 57: Synthese von Di(methacryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **43**; 1) CH_2Cl_2 , Triethylamin, DMAP, 0°C -RT; 2) DMF, 60°C , **45**

Bromdodecanol lässt sich mit Metacrylsäurechlorid in Methylenchlorid mit Triethylamin und einem Kristall DMAP zum 12-Bromdodecylmetacrylat **45** verestern. Das Produkt wird chromatographiert und anschließend mit dem Ditetrabutylammoniumsalz der 2,2'-Dipyridylmethylenmalonsäure in einer Ausbeute von 85% zum Di(methacryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **43** umgesetzt und chromatographiert.

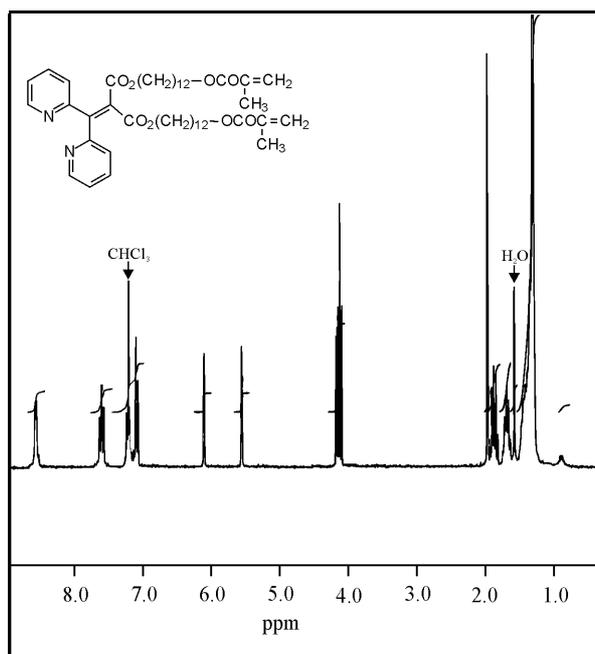


Abb. 58: ¹H-NMR von Di(methacryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **43**

Das Aromatenmuster des Protonenspektrums stimmt mit dem Signalmuster der anderen Dipyridylmethylenmalonate überein. (Abbildung 58) Zusätzlich treten zwei charakteristische Singulets bei $\delta = 6,1$ und $\delta = 5,6$ ppm auf, die eine Intensität von jeweils zwei Protonen besitzen. Diese Signale werden von den Vinylprotonen der Methacrylestergruppierungen hervorgerufen, wobei das Singnal bei höherem Feld eine nur andeutungsweise erkennbare Feinstruktur besitzt, die auf eine Fernkopplung (${}^4J_{\text{HH}}$) mit der allylständigen Methylgruppe hinweist ($|{}^4J_{\text{HH}}| \approx 2\text{-}3$ Hz). Da eine *trans*-Kopplung des Vinylprotons größer ist als eine *cis*-Kopplung, kann das Signal bei 5,6 ppm dem transkoppelnden (*Z*)-Proton zugeordnet werden.^{*)} Dieses Signal ist im Vergleich zum (*E*)-Proton durch den Anisotropiekegel der Carbonylgruppe geringfügig entschirmt. Die Oxymethylenprotonen der Malonat- und Methacrylatfunktionalitäten überlagern sich zu einem Multipllett ($\delta = 4,1$ ppm) mit einer Intensität von insgesamt acht Protonen. Die Methylgruppen der beiden Methacrylate treten als Dublett bei 2 ppm auf und besitzen eine Intensität von insgesamt 6 Protonen ($|{}^4J_{\text{HH}}| \approx 2\text{-}3$ Hz). Die restlichen Protonen sind den Protonen der Alkylkette zuzuordnen.

In unserer Arbeitsgruppe werden seit längerer Zeit Farbstoffe und Amphiphile mit endständigen Phosphonat-, Ammonium- oder Thiolgruppen synthetisiert. [37] Sie dienen uns als molekulare Bausteine, die auf diversen Unterflächen binden. Thiole eignen sich besonders für planares oder kolloidales Gold. Dazu habe ich den folgenden Liganden mit endständiger

^{*)} Die *trans*-Kopplung bezüglich der Methylgruppe ist gemäß IUPAC-Definition eine *J*(*Z*)-Kopplung, da die Methylgruppe geringere Priorität als die Carboxylgruppe besitzt.

Xanthogenatgruppierung hergestellt. Das Xanthogenat läßt sich mit Natriumborhydrid und Ethylendiamin in ein Thiol überführen.

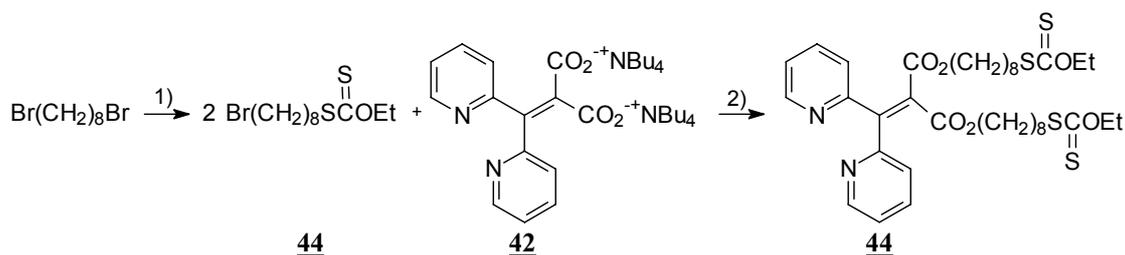


Abb. 59: Synthese von Di(ethylxanthogenyl-S-octyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **44**; 1) KS(CS)OEt 2) DMF, 60°C

8-Bromooctylxanthogenat **46** ist durch die Umsetzung von 1,8-Dibromooctan mit 0,7 Äquivalenten des käuflichen Kalium O-Ethylthiocarbonat hergestellt und durch Abdestillieren des unumgesetzten Halogenalkans im Ölpumpenvakuum isoliert worden. Daraus wird das Di(ethylxanthogenyl-S-octyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonate **44** durch die Umsetzung mit dem Tetrabutylammoniumsalz der Disäure **41** in DMF hergestellt und anschließend an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Dabei wird eine Ausbeute von 80% erzielt. Die anschließend aufgenommene Dünnschicht hat einen einheitlichen Produktfleck ergeben. Das Kationen-FAB-Spektrum zeigt, daß die Malonsäure zweifach verestert werden konnte und frei vom Monoester und 8-Bromooctylxanthogenat **46** ist. Bei $m/z = 735$ wird das Molekülsignal des protonierten Produkts detektiert. Das Fragment bei $m/z = 707$ resultiert aus der Eliminierung von Ethen. Das ungeradzahlige Ion ist kein typisches McLafferty-Fragment, sondern das Folgeprodukt einer Tschugajew Reaktion von $[M+H]^+$:

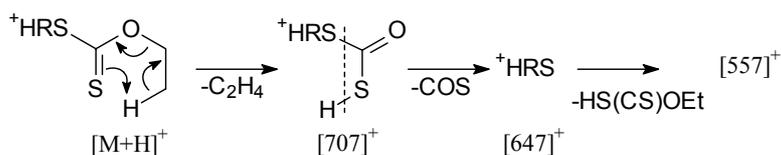


Abb. 60: Fragmentierung von **44**

Im Elektronenstoß-Spektrum (EI) wird kein geradzahliges McLafferty-Fragment [706] detektiert. Das schwerste charakteristische Fragment tritt hier bei $m/z = 645$ auf und ist auf eine α -Spaltung am Schwefel zurückzuführen.

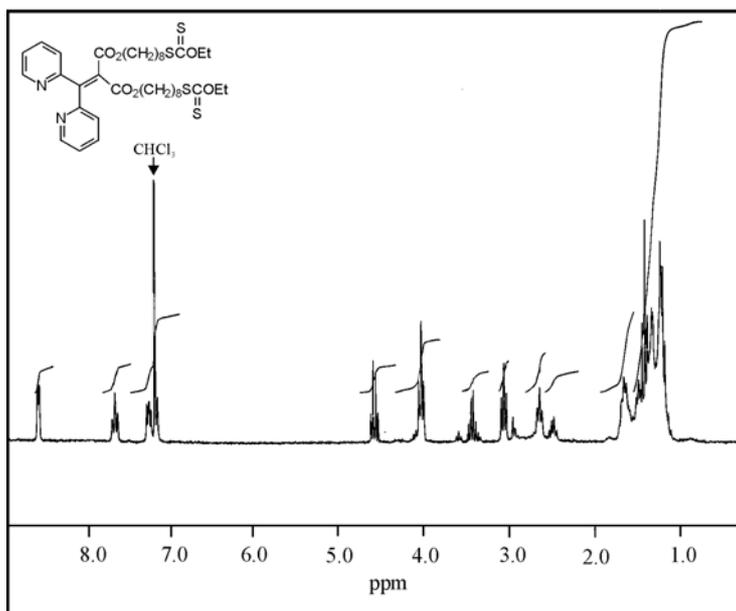


Abb. 61: $^1\text{H-NMR}$ von Di(ethylxanthogenyl-S-dodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **44**

Das Aromatenmuster des obigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums stimmt mit dem Signalmuster der anderen Dipyridylmethylenmalonate überein. Gleiches gilt für die äquivalenten Estergruppen. Die Oxymethylenprotonen ergeben ein gemeinsames Triplet bei $\delta = 4,1$ ppm mit einer umgerechneten Intensität von vier 4H-Atomen. Dies zeigt eine vollständige Veresterung an. Um so überraschender ist es, daß die Methylengruppen, welche in direkter Nachbarschaft zum Xanthogenat liegen, zusammengenommen vier Multipletts mit einer Intensität von jeweils 2H-Atomen ergeben, die paarweise gleiche Multiplizität besitzen, aber unterschiedlich verschoben sind. Dies bedeutet, daß die betroffenen Methylengruppen beider Ketten nicht mehr äquivalent sind. Die Differenz der δ -Werte zweier Quartetts bei $\delta = 4,6$ ppm und $\delta = 3,5$ ppm deutet auf eine Isomerisierung hin. Der Strukturvorschlag I ließe sich damit in Einklang bringen, wobei Gemische aus gleichen Anteilen homogener substituierter Isomere ebenfalls vorliegen könnten.

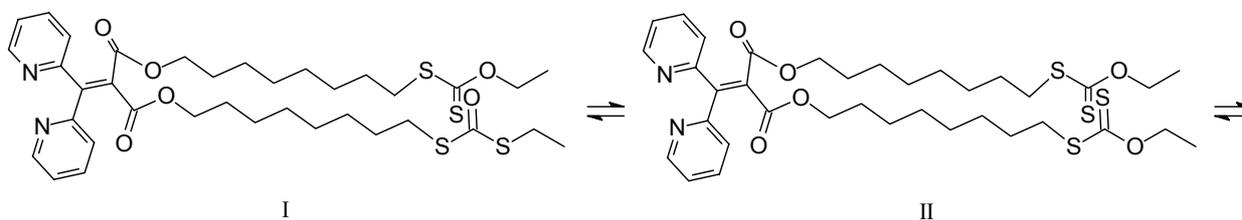


Abb. 62: Isomergleichgewicht beim Di(ethylxanthogenyl-S-dodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **44**

Es ist bekannt, daß Xanthogenate bei höherer Temperatur zum Olefin eliminieren können. Das ist unter den vorliegenden Bedingungen aber nicht der Fall, wie durch

Massenspektroskopie, Dünnschichtchromatographie und dem Fehlen von olefinischen Signalen im Protonenspektrum und der gefundenen Integralsumme gezeigt worden ist: Im Protonenspektrum werden 8 Triplet- und 6 Quartettprotonen detektiert, die zu Methylengruppen gehören, welche sich in direkter Nachbarschaft von Heteroatomen befinden. Das gefundene Signalpattern deutet darauf hin, daß etwa die Hälfte der Xanthogenatgruppen durch [1.3]-Ethyl-Shift isomerisiert worden ist. Da dieser Prozeß als elektrocyclische Reaktion

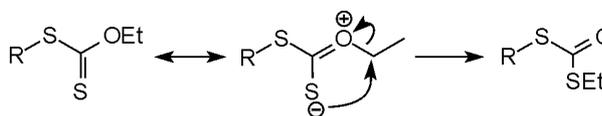


Abb. 63: mechanistischer Vorschlag für die Isomerisierung von 44

thermisch verboten ist, kommen nur mehrstufige, radikalisch oder dipolar verlaufende Mechanismen in Frage. Die Isomerisierung wird eventuell durch Nachbargruppeneffekt und die Reaktionsfähigkeit der labilen C=S-Doppelbindung begünstigt.

2.4 Ruthenium(II)-Komplexe

Die Platinmetalle Osmium und Ruthenium gehören zu den seltenen Elementen; ihre Häufigkeit in der Erdkruste wird beim Osmium auf 0.005 ppm und Ruthenium auf 0.0001 ppm geschätzt. Ruthenium ist in gediegener Form an den Ufern des Urals (Ruthenia, lat. Russland) gefunden worden und läßt sich aus den „Platinkonzentraten“ [37], die als Anodenschlamm bei der elektrolytischen Nickelraffinierung anfallen, gewinnen. Ruthenium und Osmium werden nach oxidativen Aufschlüssen und Trennung aus Osmaten und Ruthenaten mit Chlor in die flüchtigen Tetraoxide überführt. Osmium(VIII)-oxid ist löslich in Alkalien und besitzt den charakteristisch stechenden Geruch, dem das Metall seinen Namen verdankt (osme gr. Gestank). Nach Aufnehmen des Ru(VIII)-oxids in heißer Salzsäure und Eindampfen der Lösung wird Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat erhalten. 10g des käuflichen Trichlorids kosten etwa 250 DM. Es bildet eine umfangreiche Reihe von Komplexen mit Halogenidliganden: Durch Behandeln von RuCl₃ mit wäßriger Ammoniaklösung in Gegenwart von Luft bildet sich ein dreikerniges, sauerstoffverbrücktes Ammoniakat, das Rutheniumrot genannt wird. Das Hexacyanoruthenat ist im Gegensatz zum Berliner Blau und dem roten Blutlaugensalz K₃[Fe(CN)₆] nur in der Oxidationsstufe (+II) bekannt. Ausgehend von K₃[Ru(CN)₆] lassen sich durch UV-Bestrahlung zwei Cyanidionen gegen einen Bipyridinliganden austauschen. Auf diese Weise gelangt man zu einem Rutheniumbipyridyl mit minimaler chromophorer Einheit. [40]

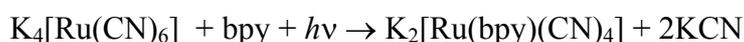


Abb. 64

Der außergewöhnlichen kinetischen Stabilität von Komplexbindungen zwischen Ru^{2+} und Pyridinen ist es zu verdanken, daß man aus Rutheniumtrichlorid Bipyridyle mit bis zu drei verschiedenen Bipyridinliganden herstellen kann, die in Lösung beständig sind.

2.4.1 Trisbipyridinruthenium(II)-dichlorid **47a**

Beim Erhitzen eines Molequivalents RuCl_3 mit fünf Molequivalenten 2,2'-Bipyridin und einem Überschuß an Lithiumchlorid in Dimethylformamid oder Ethanol, erhält man das wasserlösliche $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ **47a**. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt vier Protonensignale, die unter Berücksichtigung der Kopplungskonstanten zugeordnet werden können. So läßt sich das Proton H-1 aufgrund der niedrigeren Kopplungskonstante ($J_{1,2} = 5 \text{ Hz}$) dem Dublett bei $\delta_{\text{H-1}} = 7,8 \text{ ppm}$ zuweisen, weil für Derivate des Pyridins $J_{1,2} < J_{3,4}$ gilt. Im Vergleich zum freien Bipyridin sind die in der Umgebung des Zentralions gelegenen Ringprotonen H-1, H-2 und H-3 hochfeldverschoben, während das an der Peripherie gelegene Proton H-4 ($\delta_{\text{H-4}} = 8,6 \text{ ppm}$, $J_{3,4} = 8 \text{ Hz}$) praktisch unverändert bleibt.

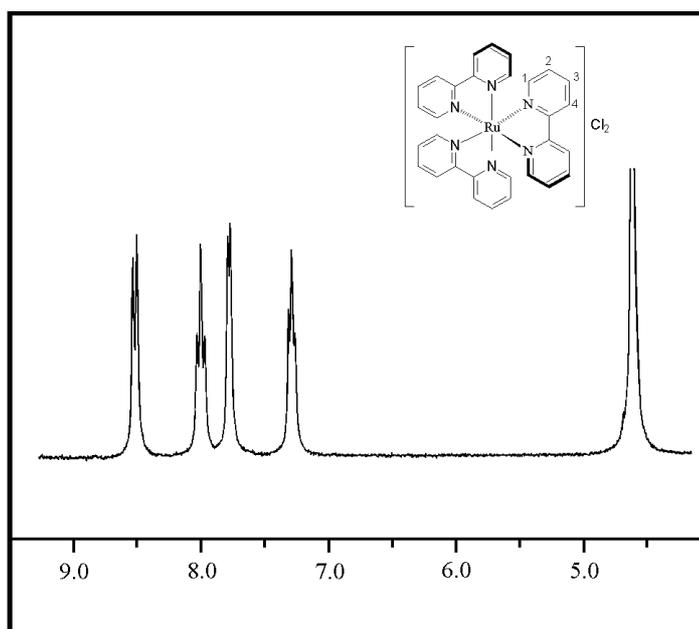


Abb. 65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-dichlorid **47a** in Deuteriumoxid ($\delta=4,65 \text{ ppm}$)

47a ist ein hochsymmetrisches, oktaedrisches Komplexion mit chiralhelicaler Struktur, das der Punktgruppe D_3 angehört. Die Konfiguration solch eines „Molekularen Propellers“ läßt sich bestimmen, indem man das Molekül entlang der C_3 -Achse betrachtet. Beim Λ -Isomer ist die Propellerschraube linksgängig, beim Δ -Isomer dagegen rechtsgängig. Racemische Gemische von **47a** lassen sich durch bevorzugte Kristallisation als Oxalat trennen. [38]

2.5 Die Synthese von Ruthenium(II)-komplexen

Das *cis*-Dichlorotetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II) **47b**, welches nach kurzzeitigem Erhitzen von Ruthenium(III)-chlorid in Dimethylsulfoxid entsteht, ist eine nützliche Vorstufe zur Synthese von Trisbipyridylrutheniumkomplexen. Mit Silbertriflat läßt sich daraus eine triflatsubstituierte Spezies herstellen, die in Ethanol mit Bipyridinen zu Komplexen des allgemeinen Typs $[\text{Ru}(\text{bpy}')_3]\text{X}_2$ abreagiert. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids läßt sich der Komplex als Perchlorat, Tetrafluorborat oder Hexafluorophosphat ausfällen. Das Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat ist leichtlöslich in Aceton und Acetonitril.

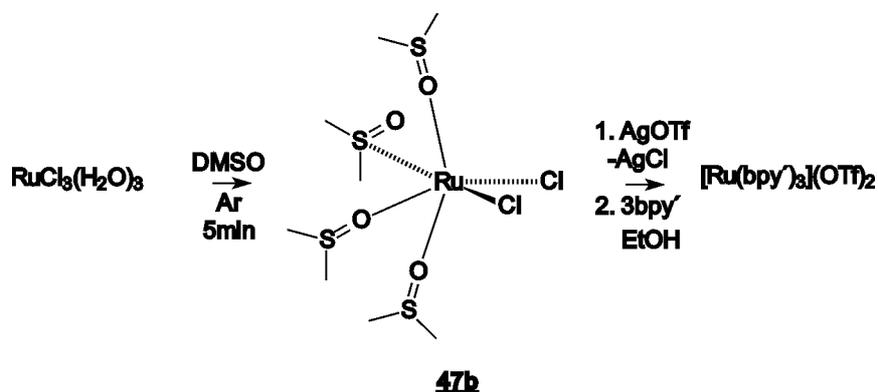


Abb. 66: Synthese von homoleptischen Trisbipyridinruthenium(II)-triflaten

Wem die mehrstufige Sequenz zu mühsam ist, kann die Umsetzung von *cis*-Dichlorotetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II) **47b** und 2,2'-Bipyridin auch in siedendem Ethylenglykol ausprobieren. Außerdem läßt sich das Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-chlorid auch aus RuCl_3 und 2,2'-Bipyridinen in Dimethylformamid herstellen. Dafür sind allerdings drastische Bedingungen (8-10 h bei 153 °C) erforderlich, weil die Reduktion des RuCl_3 in Dimethylformamid sehr langsam abläuft:



Abb. 67

Die Stöchiometrie bestimmt den Reaktionsverlauf.

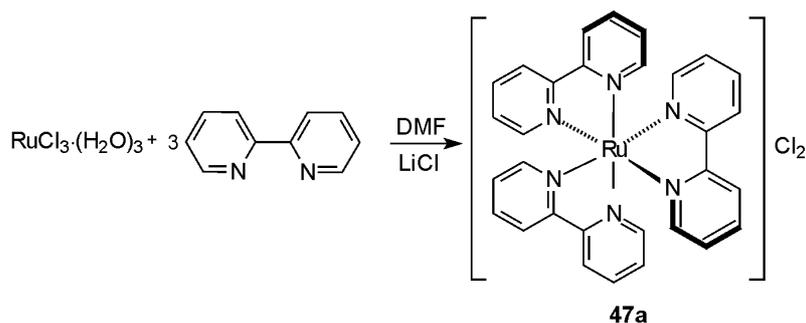


Abb. 68: Synthese von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ **47a**

Setzt man ein Molequivalent Ruthenium(III)-chlorid mit zwei Molequivalenten 2,2'-Bipyridin und 6,6 Molequivalenten Lithiumchlorid, in siedendem Dimethylformamid um, so wird ein Gemisch aus 70 % *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 10-20 % Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-chlorid **47a** erhalten. Bei dieser Präparation entsteht nur die *cis*-Form vom Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c**, die ihrerseits ein Racemat darstellt. In der Literatur ist die Enantiomerentrennung für das *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dipyridinruthenium(II)-Komplexion mittels (+)-Natriumdibenzoyltartrat beschrieben, bei dem sich die beiden Pyridinliganden unter Retention der Konfiguration austauschen lassen. [39]

2.5.1 Bis(bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c**

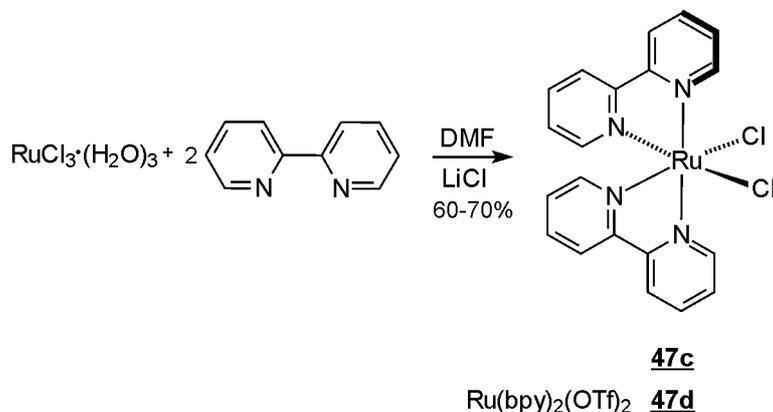


Abb. 69: Synthese von *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c**

Zur Analyse des Protonen-NMR-Spektrums von *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** in Hexadeuterodimethylsulfoxid geht man vom 2,2'-Bipyridin aus. In der lokalen Umgebung des Komplexes treten Protonensignale des freien Bipyridins doppelt auf, weil sich die Protonen H-1, H-2, H-3 und H-4 in einer anderen chemischen Umgebung befinden wie H-1', H-2', H-3' und H-4'. Dieses Arrangement hat zur Folge, daß die Protonen H-1, H-2, H-3 und H-4 in der Reihenfolge 1>2>3>4 aufgrund ihrer räumlichen Nähe zu den Chloroliganden deutlich zu tieferem Feld verschoben sind.

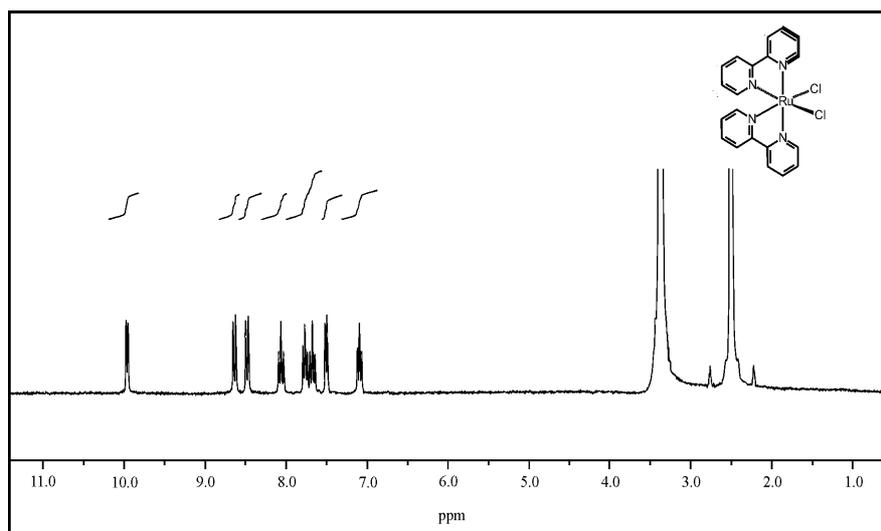


Abb. 70: ^1H -NMR-Spektrum von **47c** in Dimethylsulfoxid- d_6

Das *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** ist die gängige Vorstufe zur Darstellung von Bipyridinruthenium(II)-komplexen des Typs $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]\text{X}_2$ mit zwei Bipyridinliganden und einem andersartigen zweizähligen Stickstoffbase-Liganden. Empfindliche Liganden lassen sich mit dem Ditriflat **47d** in Aceton bei Raumtemperatur umsetzen. Dazu wird Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** unter Schutzgas in Aceton mit Silbertriflat erhitzt, von präzipitiertem Silberchlorid abgetrennt und mit einer Transferkannüle in die Lösung des Liganden transferiert. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit von **47d** muß bei dieser Methode auf den strikten Ausschluß von Luftsauerstoff geachtet werden. Die Umsetzung eines Bipyridins bpy' mit Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** wird üblicherweise in siedendem Ethanol bzw. Methanol/Wasser unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Der Reaktionsverlauf läßt sich absorptionsspektroskopisch verfolgen, da die MLCT-Absorption des Produkts im Verlauf der Reaktion an Intensität zunimmt, während die längerwelligen Banden des Edukts **2** bei 400 nm und 485 nm zunehmend verblassen. Dem geübten Auge genügt dafür ein Blick auf den Reaktionskolben, der sich mit zunehmender Dauer von violett bis tiefrot verfärbt.

2.6 Bis(bipyridin)dichloroosmium(II) **47e**

Zur Synthese von Osmiumkomplexen mit zwei Bipyridinen und einem andersartigen Dipirydylliganden geht man üblicherweise vom Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) aus. Seine Reaktivität ist etwas geringer als bei der Rutheniumverbindung **47c**, weshalb die Umsetzung in siedendem Ethylenglykol unter explicitem Ausschluß von Luftaustausch durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen lassen sich jedoch keine thermisch labilen Liganden einsetzen. Für solche Liganden wird in der Literatur die Benutzung einer

Mikrowellenapparatur empfohlen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man eine reaktionsfähigere Vorstufe, wie z.B. Os(bpy)₂Br₂ einsetzt, welches aus OsBr₃ hergestellt werden kann.

Anders als beim Ruthenium geht man zur Darstellung des Dichloroosmiumkomplexes **47e** vom Kaliumhexachloroosmat(IV) aus. Dieser kommerziell erhältliche Stoff wird mit Bipyridin in Dimethylformamid zum Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(III)-chlorid Dihydrat umgesetzt, anschließend dehydratisiert und getrocknet. Hinterher wird der Os(III)-Komplex mit wäßriger Natriumdithionit-Lösung zum Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) reduziert, wobei eine Ausbeute von ca. 85% erzielt wird.

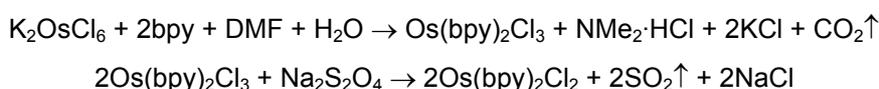


Abb. 71

2.7 Ru²⁺-komplexe der (Dipyridylmethyl)malonate

2.7.1 Der Ru²⁺-Komplex **48** des Malonats **41**

Symmetrische 2-[2,2'-Di(pyridin-2-yl)methylen]malonate lassen sich in der Siedehitze mit drei Äquivalenten ethanolischer Kalilauge hydrolysieren. Neutralisiert man das überzählige Äquivalent an KOH durch Zugabe eines Äquivalents verdünnter Perchlorsäure, so läßt sich die Sole des Dikaliumsalzes abtrennen, indem überschüssige Kaliumionen als Perchlorat gefällt werden. Anschließend wird die Sole mit einem Volumenteil Methanol und *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** in einer Inertgasatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht Bis(2,2'-bipyridin){[2,2'-di(pyridin-2-yl)methylen]malonato}ruthenium(II) **48** in Form des elektroneutralen Zwitterions, welches durch Chromatographieren an Kieselgel und silanisierendem Kieselgel (RP-18) mit wäßrigen Fließmitteln gereinigt wird. Die wäßrige Lösung kann zur Trockene eingengt oder mit Hexafluorophosphorsäure als Dihexafluorophosphat **48a** gefällt werden.

2.7.2 Os²⁺-Komplex **49** des Malonats **41**

Da die Osmiumkomplexe größere kinetische Stabilität besitzen als die Rutheniumverbindungen, läßt sich das Analogon **49** nur durch mehrstündiges Erhitzen von *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) **47e** mit dem Di(tetrabutylammonium)-Salz der 2,2'-Dipyridylmethylmalonsäure **41** in siedendem Ethylenglykol herstellen. Die hohe Reaktionstemperatur führt dazu, daß die Carboxylate durch Kondensation mit dem Lösungsmittel verestert werden. Aus diesem Grund wird das Rohprodukt als

Hexafluorophosphat gefällt, mit Wasser gewaschen, anschließend mit ethanolischer Kalilauge hydrolysiert und abschließend an Kieselgel chromatographiert.

2.7.3 Grundlagen der H-NMR-Spektroskopie von Bipyridinkomplexen

Um festzustellen, ob das Metall vom Liganden tatsächlich komplexiert wird, bietet sich in erster Linie die Absorptionsspektroskopie an. In den meisten Fällen ist die Protonenspektroskopie ebenfalls gut geeignet. [40] Belser et al. haben Regeln zur Interpretation von Protonenspektren der Bipyridinkomplexe des Rutheniums aufgestellt.

Einfluß der Komplexbildung auf die chemische Verschiebung der α -Protonen

Beim Pyridin erscheint das Signal der α -Protonen bei 8,5 ppm. Dieser Wert bleibt beim 2,2'-Bipyridin und den 4,4'-substituierten Derivaten konstant, nur Phenantroline (ca. 9,1 ppm) weisen etwas höhere Werte auf, was auf den größeren Ringstromeinfluß, entsprechend einer kleineren Abschirmung, zurückzuführen ist. In ihren Komplexen verschiebt sich das α -Proton um ca. 1 ppm zu höherem Feld.

Abgesehen vom Öffnungswinkel wird der Ru-N-Abstand durch die Elektronendichte am Stickstoff beeinflusst. Elektronenschiebende Substituenten in para-Position sorgen für eine Stärkung und Verkürzung des Ru-N-Bindungsabstands, was zum stärkeren Eintauchen der α -Protonen in den Ringstrom der beiden übrigen Bipyridine führt.

Einfluß des Öffnungswinkels auf die Lage der α -Protonen des komplexierten Liganden

Bei großem Öffnungswinkel werden die α -Protonen des funktionalisierten Liganden durch die beiden Bipyridine kaum beeinflusst. Die Ladungsverschiebung bedingt durch die Ru-N-Bindung, bewirkt die Verschiebung der α -Protonen. Bei Komplexen mit zu kleinem Öffnungswinkel werden die α -Protonen durch das „Eintauchen“ in den Ringstrom der Bipyridine stark nach tieferem Feld verschoben.

2.7.4 Os²⁺- und Ru²⁺-Chelat im H-NMR-Vergleich

Der ¹H-NMR-Vergleich zwischen **48** und **49** zeigt, daß Reihenfolge und chemische Verschiebung der Signalgruppen bis auf wenige Zehntel übereinstimmen. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf die Lanthanidenkontraktion zurückzuführen, die zu vergleichbaren Bindungslängen der N-Metallbindung führt, so daß sich die Ringströme der 2,2'-Bipyridine gleichartig auswirken. Der markanteste Unterschied beider Spektren ist die Verschiebung des

α -Protons, welches beim Osmium aufgrund einer ausgeprägteren Tendenz zur π -Rückbindung um 0,3 ppm nach höherem Feld verschoben ist. Dieser Effekt ist auf eine Rückübertragung von Elektronendichte zurückzuführen, welche dem Elektronenzug des Metalls auf die α -Position entgegenwirkt.^{*)}

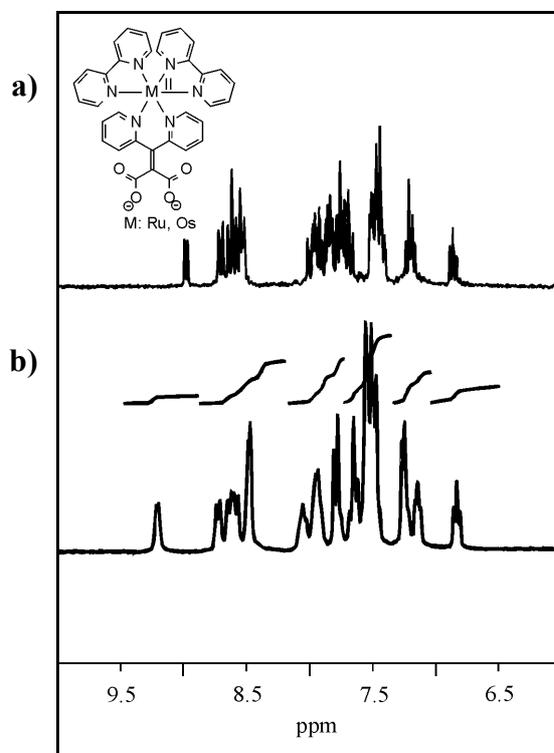


Abb. 72: Das Aromatenmuster von Ru²⁺-Komplex 48 und Os²⁺-Komplex 49 mit dem Dicarboxylatliganden 41 zum Vergleich

Aufgrund helizitärer Chiralität und fehlender Symmetrieachsen sind alle 24 Pyridinprotonen des Bis(2,2'-bipyridin)-2-dipyridin-2-ylmethylmalonatoruthenium(II)-Komplexes diastereotop. Demnach könnte das Protonenspektrum von 48 aus maximal 24 verschiedenen Protonensignalen bestehen, die im 250 MHz Spektrum zu 13 Signalen zusammenfallen. Aus konformativen Gründen, die nachfolgend erläutert werden, sind die α -Protonen des Malonates 41 nicht equivalent. Gleiches gilt für die Ringhälften des 2,2'-Bipyridins, die in Richtung des Dipyridylmethylmalonat-Liganden zeigen. Auf der ihm abgewendeten Seite ist sein Einfluß (auf die chemische Umgebung der Bipyridinprotonen) indes so gering, daß die Pyridinsignale dort paarweise equivalent erscheinen. Ferner fallen die beiden β -Protonen der Bipyridine zu einem gemeinsamen Triplet, die beiden β' -Protonen der Bipyridine zu einem weiteren Triplet und δ - und δ' -Protonen der Bipyridine zu einem gemeinsamen Multiplett zusammen. Daraus resultieren insgesamt 13 Signale, die sich wie folgt zuordnen lassen: Die α -Protonen

^{*)} Solche Substituenten können nur dann maßgeblichen Einfluß auf die Bindungslänge bekommen, wenn die Komplexgeometrie nicht durch den Öffnungswinkel verzerrt ist

des Dipyridylmethylenmalonatliganden ergeben zwei Dubletts bei 9,3 ppm und 8,6 ppm mit einer Gesamtintensität von zwei Protonen. Die Protonen in γ -Position rufen ein gemeinsames Triplet bei 7,75 ppm, δ -Protonen ein Dublett bei 7,6 ppm und β -Protonen ein Triplet bei 7,3 ppm hervor. Die Intensitäten betragen jeweils zwei Protonen. Die α -Protonen der 2,2'-Bipyridinen rufen drei Dubletts zwischen 8,5 ppm und 8,8 ppm mit einer Gesamtintensität von 4 Protonen hervor. Ihre β, β' - und γ, γ' -Protonen ergeben vier Triplets zwischen 6,8 ppm und 7,1 ppm mit einer Gesamtintensität von umgerechnet 4 Protonen und die δ, δ' -Protonen treten in Form eines Multipletts bei 7,4 ppm auf, das eine Intensität von umgerechnet vier Protonen besitzt. Wie bereits angedeutet, läßt die Anisochronie der α -Protonen des 2,2'-Dipyridylmethylenmalonsäure **41** darauf schließen, daß die Konformation bei der Komplexbildung geändert wird. Dafür käme eine gemeinsame Rotationsbewegung der Pyridinringe in Frage, welche zur Ausbildung eines Diederwinkels und zum Verlust der zweizähligen Symmetrieachse führen würde. Durch Symmetrieverlust geraten die α -Protonen des Dipyridylmethylenmalonats in unterschiedliche chemische Umgebung, was eine unterschiedliche chemische Verschiebung beider Signale zur Folge hat. Als Ursache für die Tieffeldverschiebung kommt in erster Linie der Öffnungswinkel (engl. bite angle) in Frage, und der ist bei den (Dipyridylmethylen)malonaten deutlich kleiner als beim 2,2'-Bipyridin. Die α -Protonen liegen dichter zusammen und werden beim Eintauchen in den Ringstrom der Bipyridine entschirmt. Der Grund für die konformative Verdrehung der koordinierten Pyridinringe, ist vermutlich der gleiche wie bei den Dipyridylamiden.[35] Dort ist die Distanz zwischen den Stickstoffatomen, die in coplanarer Anordnung der Pyridinringe ca. 2,1 Å beträgt, für eine oktaedrische Koordination zu gering. Deshalb ist zu vermuten, daß die Komplexierung zu konformativen Veränderungen führt. Unter Annahme eines Kegelwinkels (N-Metall-N) von 90° und einer Bindungslänge (N-Metall) von 2 Å sollte der optimale N,N-Abstand ca. 3 Å betragen. Im Modell läßt sich das erreichen, wenn die Pyridylgruppen nach einer synchronen Drehung um ihre C-C-Einfachbindungen mit dem kreuzkonjugierten π -Systems einen Diederwinkel von ca. 20° bilden. Diese Struktur ist jedoch nur geometrisch begründet und berücksichtigt nicht die verlorengegangene Resonanzenergie, die aus der Störung des kreuzkonjugierten π -Systems resultieren würde. In Übereinstimmung mit dem geometrischen Modell ergibt der Vergleich von δ -Werten für α -Protonen zwischen Protonenspektren des komplexierten Dicarboxylats **48** und des komplexierten Ester (z.B. **36**) keinen Hinweis auf Konjugation zwischen Pyridinringen und Carboxylatgruppen, ferner zeigt sich, daß die Lösungsmittelabhängigkeit der amphiphilen Ester untereinander größer ist als im Vergleich zum komplexen Malonat **48**.

2.7.5 Amphiphile Ru²⁺-Komplexe

Neben dem Dikaliumsalz der (Dipyridylmethyl)malonsäure **41** sind auch Ditetradecyl-, Dihexadecyl-, Dioctadecyl-, Dieicosyl- und Didocosylester **36-40** mit Ru²⁺ komplexiert worden. Dazu sind die Ester in siedendem Ethanol mit Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** umgesetzt, als Dihexafluorophosphate gefällt und durch wiederholte Umkristallisation gereinigt worden.

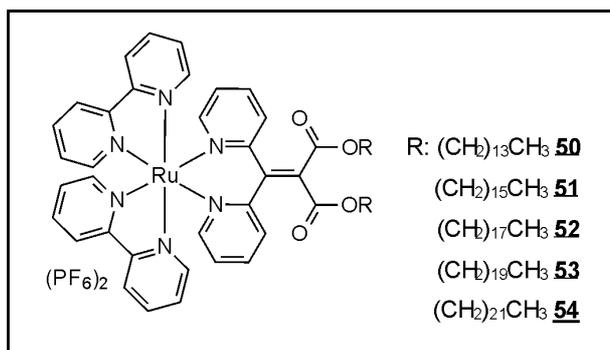


Abb. 73: [Bis(2,2'-bipyridyl)(dialkyl-2-[dipyridin-2-ylmethyl)malonat)ruthenium(II)]-dihexafluorophosphat

Das Amphiphil mit zwei Octadecylresten ist auch in der Form des Dichlorids **52a** isoliert worden. Von der (PF₆⁻)₂-Form **52** unterscheidet sich die (Cl)₂-Form **52a** anhand ihrer Löslichkeit in Alkohol, der höheren Löslichkeit in Wasser und dem Aggregationsverhalten. Die komplexen Amphiphile **50-54** sind hergestellt worden, um dadurch eine Ultraschallbehandlung der wässrigen Suspensionen Vesikel zu erzeugen.

2.7.5.1 Ru²⁺-Komplex des Ditetradecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl)malonats **50**

Der Ru²⁺-Komplex des Ditetradecylesters **50** ist das kürzeste meiner Amphiphile. Das hellrote feinkristalline Salz ist in Wasser und Alkohol praktisch unlöslich und in aprotischen polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril, Aceton und Methylenchlorid leichtlöslich. Kristallstrukturdaten liegen derzeit nicht vor. Die verdünnte Lösung besitzt ein charakteristisches dreibandiges U/VIS-Spektrum. Während die UV-Absorptionen bei 254 nm ($\epsilon = 4 \cdot 10^4 \frac{l}{mol \cdot cm}$) und 290 nm ($\epsilon = 7 \cdot 10^5 \frac{l}{mol \cdot cm}$) ligandenspezifisch sind, tritt bei ca. 470 nm ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^4 \frac{l}{mol \cdot cm}$) die komplexspezifische Charge Transferbande (MLCT-Absorption) auf. Amphiphile mit geringeren Kettenlängen als C₁₄H₂₉ sind nicht hergestellt worden, weil die Bildung von stabilen Aggregaten unwahrscheinlich ist (M > 1300 u). Der Tetradecylketter **50** ergibt ein charakteristisches (+)FAB-Spektrum mit intensiven Signalen bei m/z = 1221 [M-PF₆]⁺ und 1076 [M-(PF₆)₂]⁺. Bei der Isotopenanalyse wird die Intensitätsverteilung der

detektierten Signalgruppe (z.B. $[M-PF_6]^+$) mit dem berechneten Isotopenmuster verglichen. Hierdurch wird die Identität des detektierten Ions zweifelsfrei nachgewiesen.

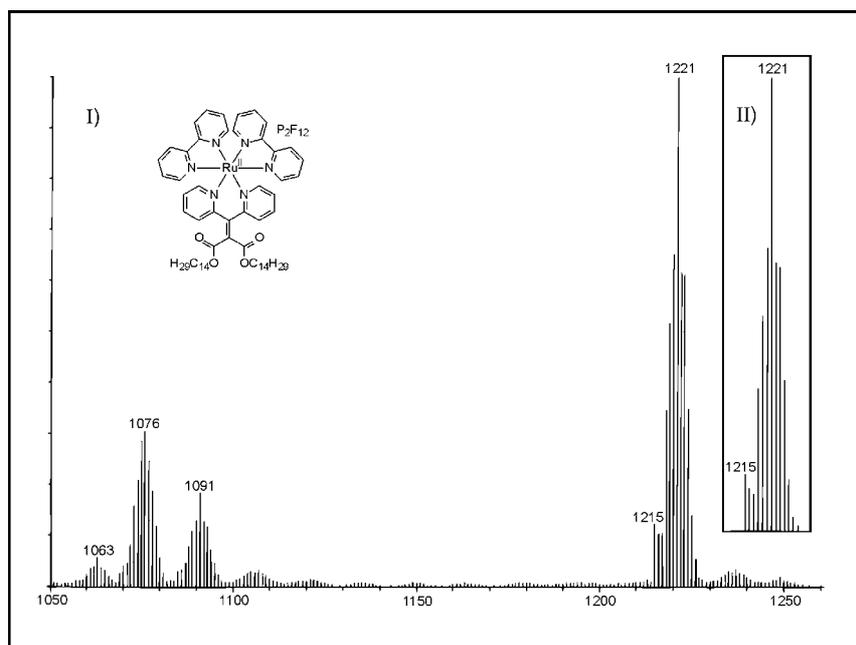
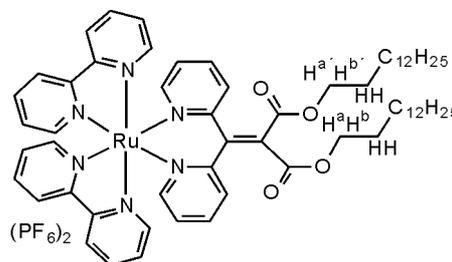


Abb. 74: FAB(+)-Spektrum des [Bis(2,2'-bipyridyl)(ditetradecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl]malonat)ruthenium(II)]-dihexafluorophosphat 50

Das Protonenspektrum des [Bis(2,2'-bipyridyl)(ditetradecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl]malonat)ruthenium(II)]-dihexafluorophosphat 50 zeigt

17 aromatische Signale. Bei 9,4 ppm tritt das α -Proton des Dipyridylmethylmalonatliganden auf (Intensität 1H), gefolgt von α - und δ -Protonen der 2,2'-Bipyridinliganden zwischen 9,0-8,6 ppm und dem α' -Proton des Dipyridylmethylmalonat bei 8,4 ppm. Der



amphiphile Tetradecylkomplex ist den selben geometrischen Einflüssen unterworfen wie das Dicarboxylat 48. Ein Vergleich zwischen den 1H -NMR-Spektren von 50 und seinem freien Liganden 36 zeigt sich der Einfluß, den die helizitätarchirale Kopfgruppe auf die Signale der benachbarten Oxymethylenprotonen an den Estergruppen hat: Die Oxymethylenprotonen ergeben zwei Signale mit einer Intensität von je zwei Protonen. Aus konformativen Gründen koppeln die diastereotopen CH_2 -Protonen beider Alkylketten unterschiedlich, weil die chemische Umgebung der inneren Protonen anders als die der äußeren ist. Die äußeren Protonen ergeben ein Triplett ($H^{a'} \cong H^{b'}$) bei 3,75 ppm. Die inneren Protonen ($H^a \neq H^b$) rufen das symmetrische Multipllett bei 4,25 ppm hervor.

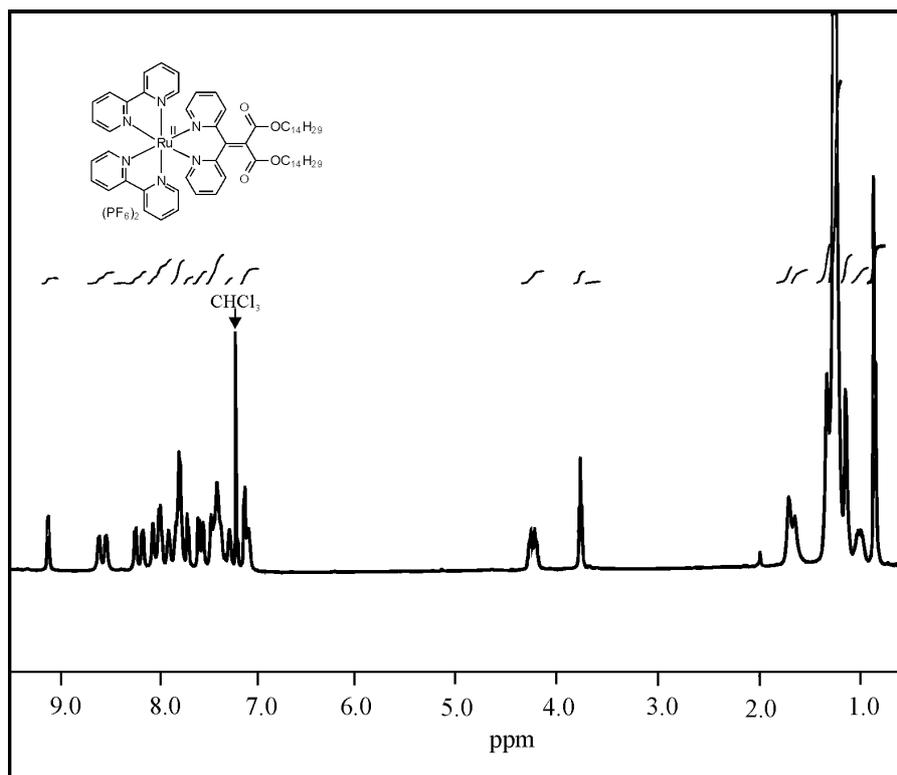


Abb. 75: Protonenspektrum von [Bis(2,2'-bipyridyl)(ditetradecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylene]malonate)ruthenium(II)]-dihexafluorophosphat **50** in Deuteriochloroform

Zusätzlich zu den Ru^{2+} -Komplexen **50-54** der gesättigten Ester **36-40** sind komplexe Amphiphile hergestellt worden, die an den Kettenenden funktionalisiert sind. Amphiphile mit Methacrylatfunktion könnten polymerisiert oder durch die Michael-Addition in Bolaamphiphile überführt werden.

2.7.6 Amphiphile Ru²⁺-Komplexe mit funktionalisierten Kettenenden

2.7.6.1 Synthese eines Amphiphils mit zu polymerisierenden Methacrylatresten

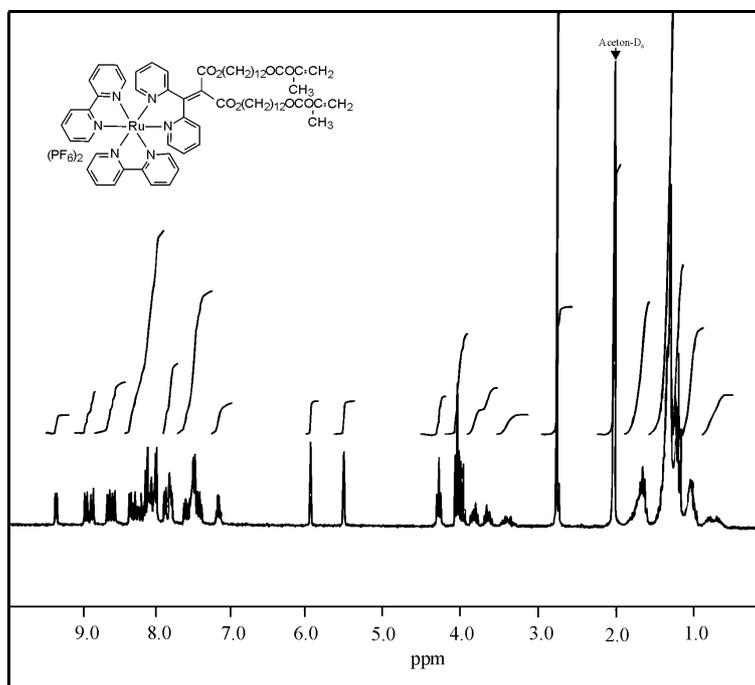


Abb. 76: Protonenspektrum von Bis(2,2'-bipyridin)(di(methacryloxy-carbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **55** in Aceton-D₆

Das Aromatenmuster des Komplexes **55** besteht aus 16 Linien (je 4-Linien pro Teilring des 2,2'-Bipyridins und 4-Linien pro Pyridinrest des Malonatliganden). Die diastereotopen Oxymethylenprotonen der Malonestergruppierungen sind wiederum in zwei Signale aufgespalten (Triplet bei 3,3 ppm und Multiplett bei 3,9 ppm). Infolge der räumlichen Distanz zur chiralen Kopfgruppe ergeben die OCH₂-Protonen der endständigen Methacylestergruppierungen ein gemeinsames Triplet bei 4,05 ppm mit einer Intensität von umgerechnet vier Protonen. Die Methacrylatgruppen identifiziert man an zwei vinylichen Singulett bei 5,5 ppm (2H) und 6,1 ppm (2H) und dem Singulett der Methylgruppe bei 2,3 ppm (6H). Die Alkylreste rufen die selben Signale hervor wie im Spektrum des freien Liganden. Im FAB(+)-Spektrum wird das Molekül anhand der Massen $m/z = 1333$ [M-PF₆]⁺ und $m/z = 1189$ [M-2PF₆]⁺ nachgewiesen.

2.7.6.2 Ru²⁺-Komplex **56** mit Xanthogenatgruppen

56 ist der Ru²⁺-Komplex eines (Dipyridylmethylen)malonesters mit zwei Ethylxanthogenyl-S-octylresten **44**. Die Xanthogenatgruppen lassen sich durch eine nukleophile Verseifung mit Ethylendiamin in Gegenwart von NaBH₄ zum Dithiol spalten, das auf Metalloberflächen, wie z.B. Goldelektroden oder Goldkolloiden gebunden wird.

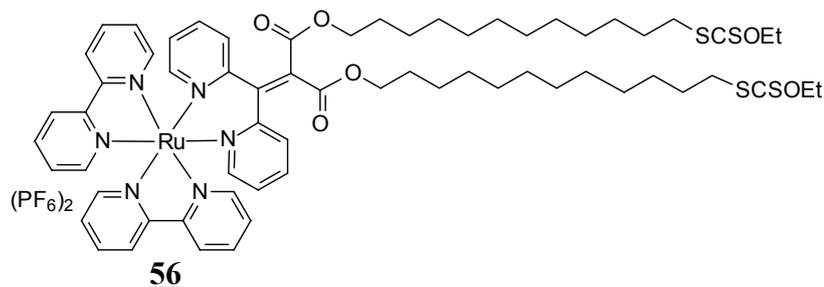


Abb. 77: Bis(2,2'-bipyridin)(di(ethylxanthogenyl-S-octyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **56**

Sein Aromatenspektrum und die Oxymethylenprotonen des Esters entsprechen dem Spektrum des Methacrylats **56**, ansonsten leitet sich sein Spektrum vom Liganden ab. Im FAB(+)-Spektrum wird das Molekülion [M-PF₆]⁺ bei m/z = 1293 und [M-2PF₆-H]⁺ bei m/z = 1147 detektiert.

2.7.7 Os²⁺-Komplexe von Estern der (Dipyridylmethylen)malonsäure **41**

Wie bereits beschrieben, gelingt die Umsetzung von Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) **47e** und Bis(2,2'-bipyridyl)(dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen]malonaten) **38** nur in siedendem Ethylenglykol, wobei die Octadecylester zu Glykolestern umgeestert werden. Diese Zwischenstufe ist als Hexafluorophosphat gefällt, durch Protonenspektroskopie und FAB(+)-Spektroskopie identifiziert und sofort mit überschüssigem Caprinsäurechlorid zum [Bis(2,2'-bipyridyl)di(2-decanoyloxyethyl)(2,2'-dipyridylmethylen)malonat] osmium(II) **58** umgesetzt worden. Der Komplex wird erneut zum Dihexafluorophosphat **58** gefällt und umkristallisiert.

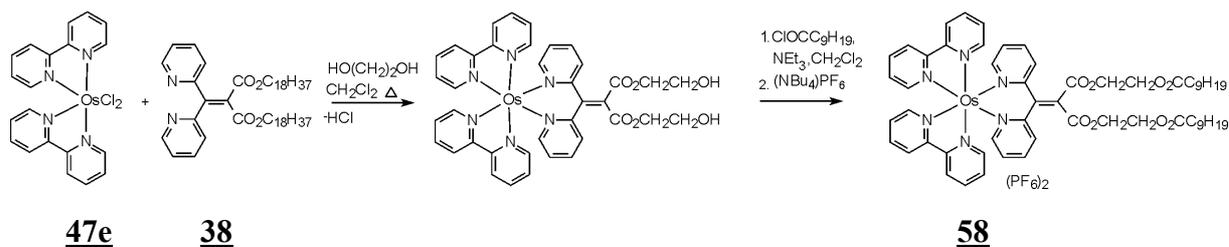


Abb. 78: Synthese von [Bis(2,2'-bipyridyl)di(2-decanoyloxyethyl)(2,2'-dipyridylmethylen)malonat]osmium(II)-dihexafluorophosphat **58**

Das Protonenspektrum von **58** ähnelt den Rutheniumspektren, die Oxymethylenprotonen der Decanoyloxyethylgruppe bei 4,05 ppm, 4,4 ppm und 4,6 ppm sind für diese Verbindung charakteristisch.

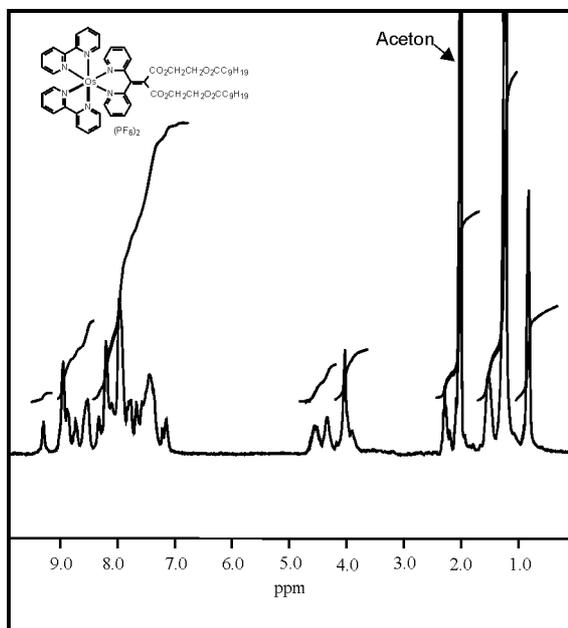


Abb.79: Protonenspektrum des Os²⁺-Amphiphils **58** in Hexadeuteroacetone

Das FAB(+)-Spektrum zeigt die Fragmentationen 1315 [M-PF₆]⁺ und 1168 [M-2HPF₆]⁺. Das Isotopenmuster des Ion [M-PF₆]⁺ stimmt mit der berechneten Verteilung gut überein. Da der direkte Weg zu einem Amphiphil mit Ethylenglykol-Spacer **58** geführt hat, ist das gewünschte Osmium-Analoge des Rutheniumkomplexes **51** durch eine nachträgliche Veresterung der komplexierten Säure hergestellt worden.

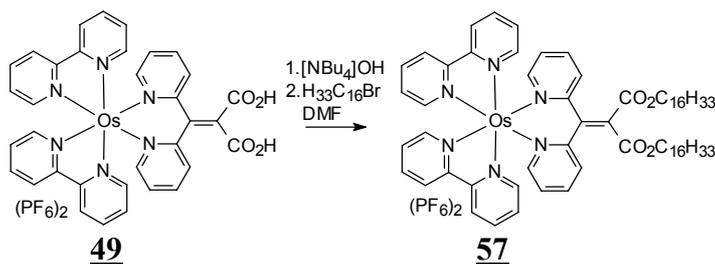


Abb. 80: Synthese von [Bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2,2'-(di(pyridin-2-yl)methylen)malonat)-osmium(II)]-dihexafluorophosphat **57**

Dazu ist das Malonat **49** mit wäßriger Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung ins Ammoniumsalz überführt, anschließend getrocknet und mit einem Überschuß von Hexadecylammoniumbromid in Dimethylformamid alkyliert worden. Das Rohprodukt ist an Kieselgel chromatographiert und aus Diethylether/Aceton (4:1) umkristallisiert worden. Sein Protonenspektrum entspricht den Erwartungen. Im FAB-Spektrum werden Ionen mit einem

Verhältnis zwischen Masse und Ladung von 1367 $[M-PF_6]^+$, 1222 $[M-2PF_6]^+$, 997 $[C_{50}H_{57}N_6O_4Os]^+$ detektiert. Die Isotopenverteilung für das Kation $[M-PF_6]^+$ 1367 stimmt mit der berechneten Isotopenverteilung gut überein (II).

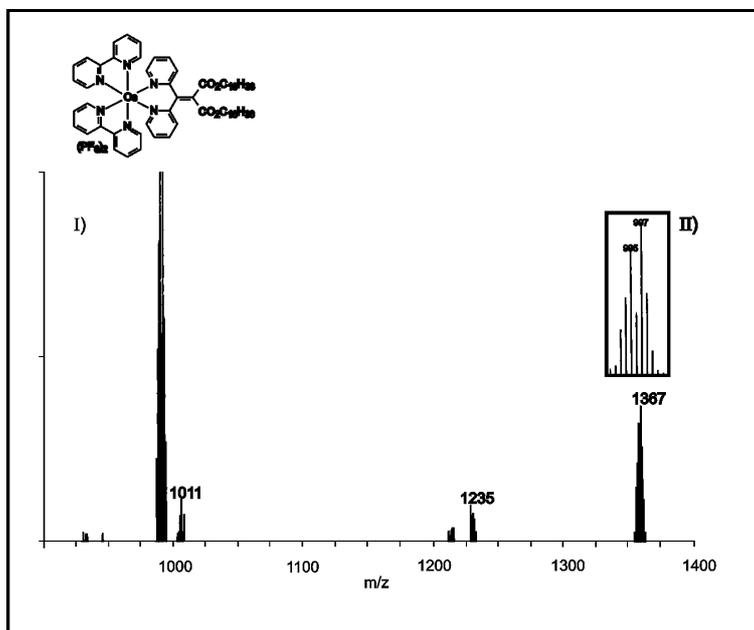
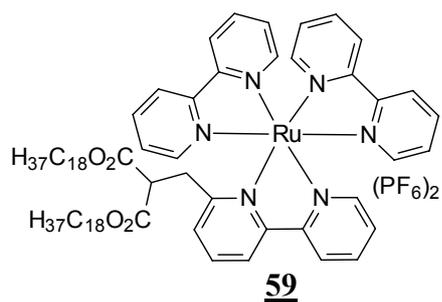


Abb. 81: FAB(+)-Spektrum des Os^{2+} -Amphiphils **59**

2.8 Amphiphile mit langkettigen Bipyridinen

2.8.1 Ru^{2+} -Komplex des Dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonats **16** (Typ II)

Ausgehend vom 6-Methyl-2,2'-bipyridin **10** ist der Dioctadecylester **16** der 2-(2,2'-Bipyridin-6-ylmethyl)malonsäure **15** durch Bromierung, Malonestersynthese, Verseifung mit KOH und Veresterung des Tetrabutylammoniumsalzes von **15** mit Octadecylbromid hergestellt und mittels *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** in Ethanol zum [Bis(2,2'-bipyridin)(dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat)ruthenium(II)]-salz umgesetzt und als Hexafluorophosphat **59** gefällt worden.



Bis(2,2'-bipyridin)[dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat 59

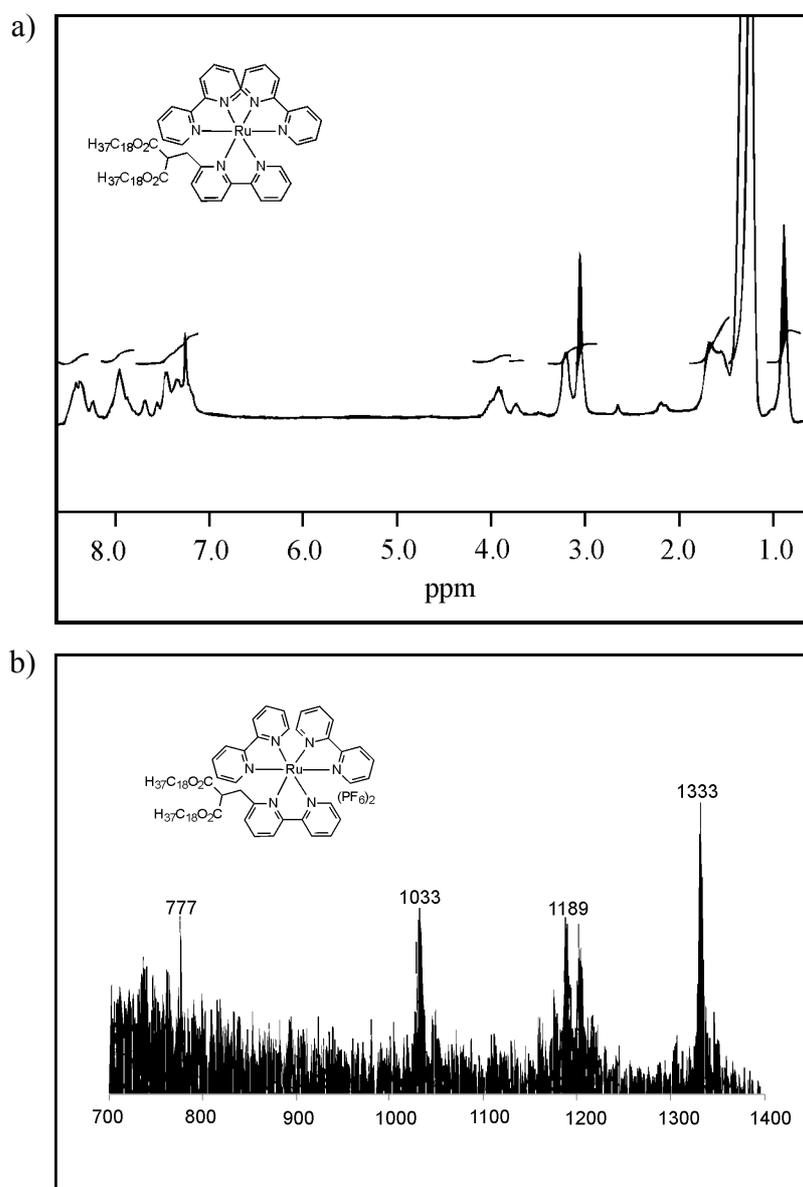


Abb. 82: a) Protonenspektrum von 59 in deuteriertem Chloroform. Die Verbindung ist nur in der Wärme leichtlöslich und kristallisiert beim Abkühlen aus; b) FAB(+)-Spektrum von 59

Im Gegensatz zu den Dipyridylmethylenmalonaten wird die chemische Verschiebung der α -Protonen beim Dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat **16** durch die

Komplexierung nicht verändert. Der Öffnungswinkel des Liganden ist größer als beim Bipyridin, da der Substituent aufgrund seines sterischen Anspruchs die oktaedrische Komplexgeometrie stört (engl. bite angle distortion). **59** ist in Aceton-D₆ und DMSO-D₆ unlöslich, löst sich in heißem CDCl₃. Beim Abkühlen trübt sich die Lösung und ergibt verbreiterte Banden im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 82). Eine exakte Zuordnung der Signale ist nicht möglich. Im Gegensatz zu Komplexen mit geringen Öffnungswinkeln (<90°), hat die Komplexbildung keinen Einfluß auf die chemische Verschiebung der α-Protonen. Das Signal des Methinprotons an der Malonylgruppe tritt bei 4,1 ppm auf, das Signal der 6-Methylengruppe bei 3,2 ppm, die Oxymethylensignale der Ester bei 3,3 ppm und die restlichen Alkylgruppen zwischen 0,8-1,8 ppm. Im FAB(+)-Spektrum läßt sich das Produkt eindeutig nachweisen. Es werden die Ionen [M-PF₆]⁺ bei m/z = 1333, [M-2PF₆]⁺ bei m/z = 1189, [M-bpy-2PF₆]⁺ bei m/z = 1033 und das Molekülion des Liganden bei m/z = 777 nachgewiesen.

2.8.2 Ru²⁺-Komplex des Octadecyl[(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbonyl)-amino]-acetats (Typ III)

Beim Versuch, das Monoamid aus 4'-Methylbipyridin-4-carbonsäure **19** und 2-Aminomalonsäuredioctadecylester herzustellen, ist das Decarboxylierungsprodukt **22** mit einer Octadecylkette isoliert worden. Dieser Ligand ist durch die übliche Methode in siedendem Alkohol mit **47c** zum Komplexsalz umgesetzt und als Dihexafluorophosphat **60** gefällt worden. Bis(2,2'-bipyridin){octadecyl[(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbonyl)-amino]acetat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **60** ist durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt worden.

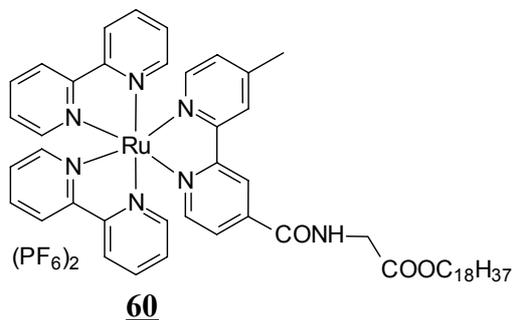


Abb. 83: Bis(2,2'-bipyridin){octadecyl[(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbonyl)-amino]acetat}-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **60**

Der Aromatenbereich seines ¹H-NMR-spektrums besteht aus 11 Signalen. Bei diesem 4,4'-substituierten amphiphilen Liganden stimmt der Öffnungswinkel ungefähr mit dem der nicht substituierten 2,2'-Bipyridine überein. Hier bewirkt eine Ladungsverschiebung bedingt durch

die Ru-N-Bindung die Verschiebung des Signals zu tieferem Feld. Deshalb werden die α -Protonen, die beim freien Liganden zwischen 8,6-8,4 ppm auftreten, nach 9,1 ppm bzw. 8,8 ppm verschoben. Das α' -Proton bei 8,8 ppm tritt zusammen mit den übrigen α -Protonen der 2,2'-Bipyridine auf. Das Singnal bei 8,5 ppm ist dem Amidproton zuzuordnen. Die restlichen Pyridinsignale treten wie erwartet zwischen 8,3-7,4 ppm auf. Die Alkylsignale stimmen mit dem Spektrum des freien Liganden überein.

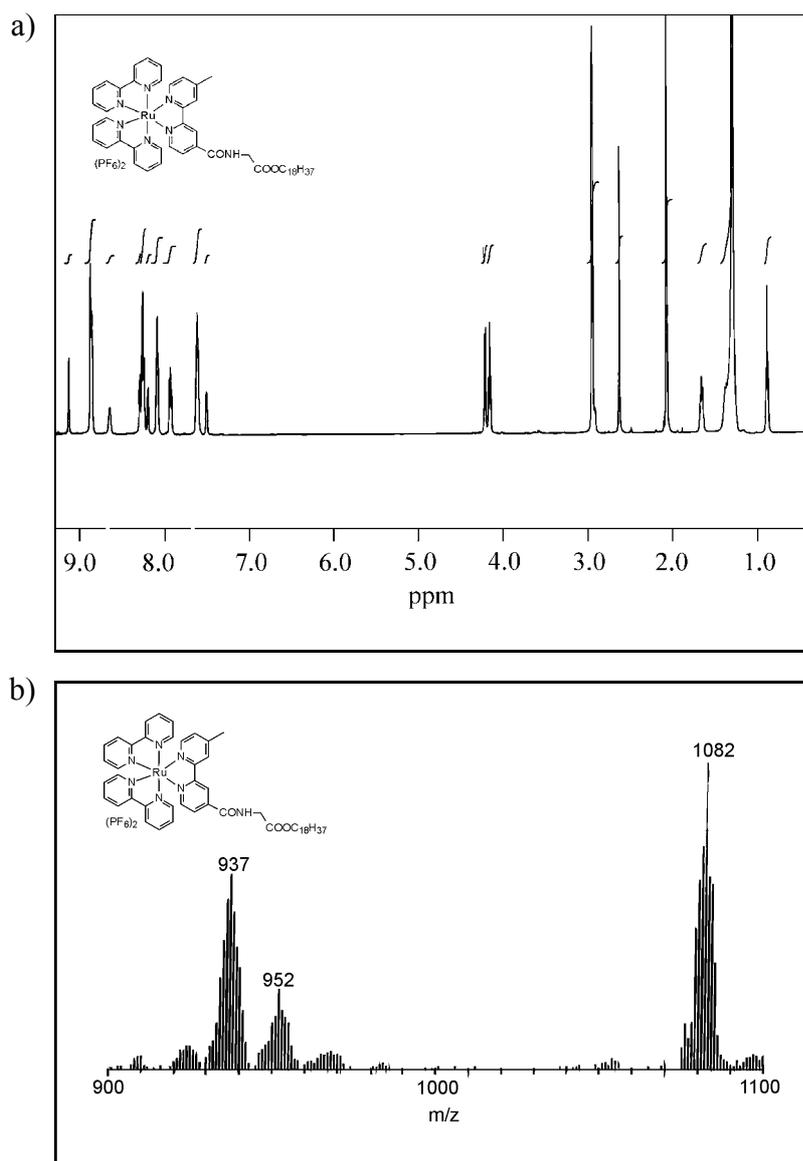
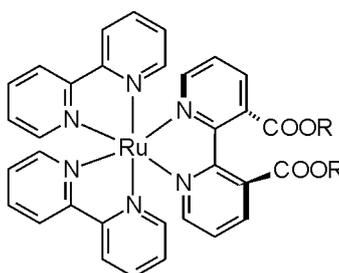


Abb. 84: a) Protonenspektrum von Ru^{2+} -Komplex **60** in Hexadeuteroacetone; b) sein FAB(+)-Spektrum

Im FAB(+)-Spektrum läßt sich das Produkt eindeutig nachweisen. Es werden die Ionen $[\text{M-PF}_6]^+$ bei $m/z = 1082$, $[\text{M-2PF}_6]^+$ bei $m/z = 937$, $[\text{M-bpy-2PF}_6]^+$ bei $m/z = 781$ detektiert.

2.8.3 Ru²⁺-Komplexe der 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäureester **61**, **62** (Typ IV)

Die Permanganatoxidation von 2,2'-Phenanthrolin führt zur symmetrischen Dicarbonsäure **11**. Ihre Dihexadecyl- **30** und Dioctadecylester **31** lassen sich mit *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** in Ethanol komplexieren und mit Ammoniumhexafluorophosphat ausfällen, so gelangt man zu den amphiphilen Komplexen Bis(2,2'-bipyridin)dihexadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylate)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **61** und Bis(2,2'-bipyridin)dioctadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylate)-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **62**?



- I) R: C₁₆H₃₂ **61**
 II) R: C₁₈H₃₇ **62**

Abb. 85: Bis(2,2'-bipyridin)[dihexadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylate)]ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **61** und Bis(2,2'-bipyridin)[dioctadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylate)]ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **62**

Der Aromatenbereich des in deuteriertem Aceton aufgenommenen Protonenspektrum besteht aus acht Pyridinsignalen mit einer Gesamtintensität von umgerechnet 22 Protonen. Bei den 3,3'-substituierten 2,2'-Bipyridinen **30**, **31** stimmt der Öffnungswinkel ungefähr mit dem von 2,2'-Bipyridin überein. Die Verschiebung der α -Protonen des amphiphilen Liganden wird durch die Komplexbildung kaum beeinflusst (geringe Verschiebung ins höhere Feld). Die α, α' -Protonen des komplexierten 2,2'-Bipyridin-3,3'-diesters ergeben ein gemeinsames Dublett bei 8,8 ppm mit einer Intensität von 2 Protonen, dicht gefolgt von zwei α -Protonen der Bipyridine, die ein Dublett bei 8,7 ppm ergeben. Bei 8,5 ppm treten die α' -Protonen der Bipyridine auf (Dublett, Intensität 2H). Das benachbarte Triplet bei 8,2 ppm wird den γ, γ' -Protonen der Bipyridine zugeordnet (Intensität 4H). Bei 8 ppm treten die γ, γ' -Protonen des Esterliganden auf (Dublett, Intensität 2H). Bei 7,8 und 7,5 ppm treten die restlichen β, β' -Protonen in Form zweier Multipletts in Erscheinung. Die übrigen Signale entsprechen dem Spektrum des freien Liganden.

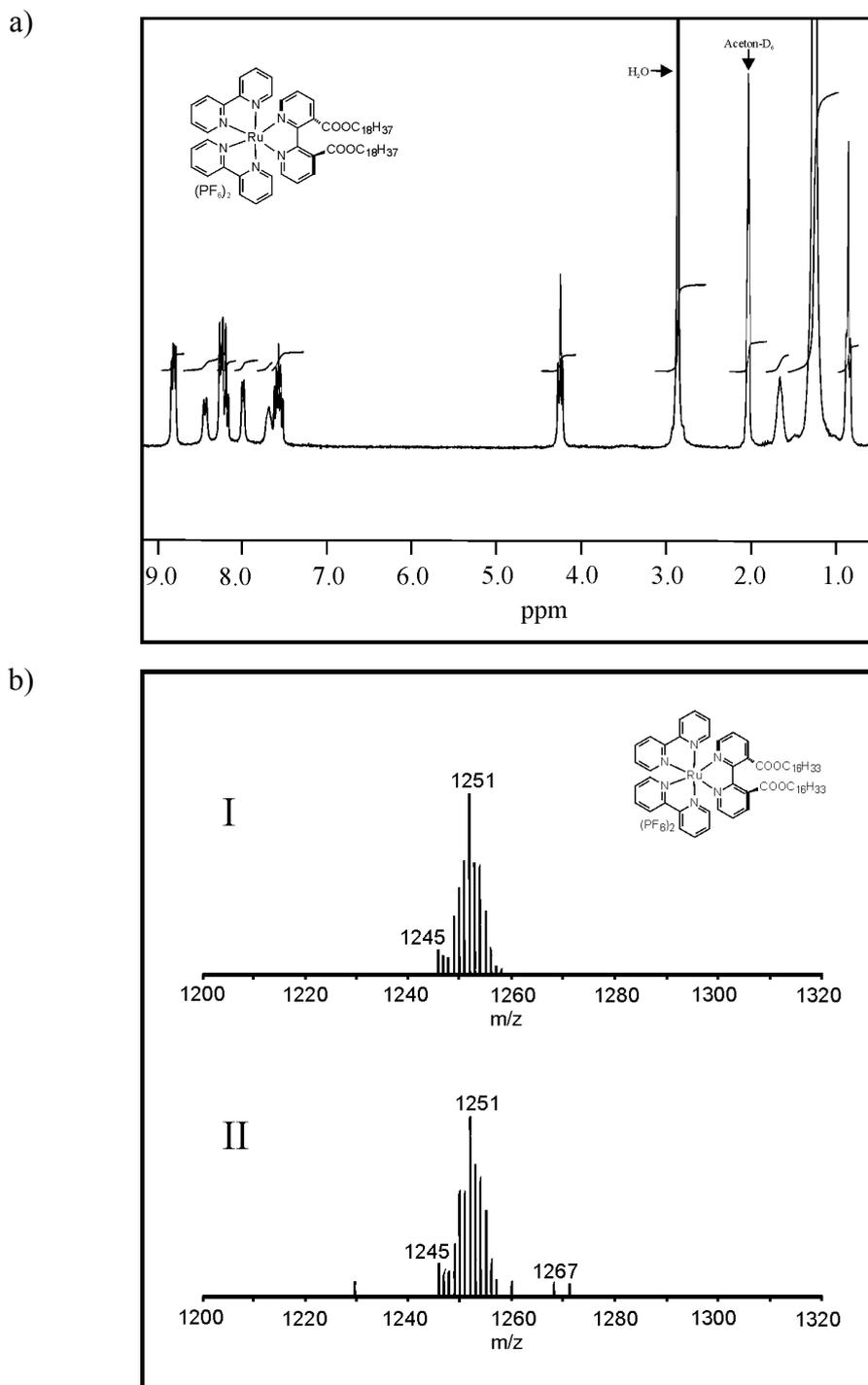


Abb. 86: a) Protonenspektrum von **62** (Di-octadecylketter) in Aceton- D_6 (a); Ausschnitt aus dem FAB(+)-Spektrum des Di-hexadecylketter **61**: Isotopenverteilung (II) des Molekülion $[M-PF_6]^+$ im Vergleich zur berechneten Verteilung (I)

Im FAB(+)-Spektrum des Amphiphils **62**, dem Komplex des Di-octadecylesters, werden die Ionen $[M-PF_6]^+$ bei $m/z = 1307$ und $[M-2PF_6]^+$ bei $m/z = 1162$ detektiert. Im FAB(+)-Spektrum des Di-hexadecylketter **61** werden die Ionen $[M-PF_6]^+$ bei $m/z = 1251$ und $[M-2PF_6]^+$ bei $m/z = 1106$ detektiert. Abbildung 88 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Molekülion $[M-PF_6]^+$ bei $m/z = 1307$. Der Vergleich des Isotopenmusters (II) mit der theoretisch berechneten Verteilung (I) zeigt gute Übereinstimmung.

2.8.4 Ru²⁺-Komplex des N'-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamids (Klasse V)

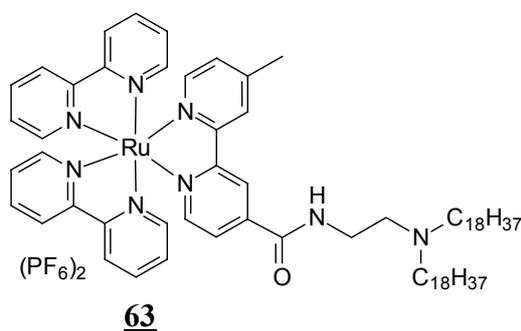


Abb. 87: Bis(2,2'-bipyridin)(N'-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid)-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **63**

4-Methyl-2,2'-bipyridin-4'-carbonsäure **19** ist durch die Amidbildung mit Dioctadecylaminoethylenamin **25** zum N'-(N,N-Dioctadecyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid **31** umgesetzt worden. Anschließend ist dieser Ligand mit *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** in Ethanol komplexiert und als Dihexafluorophosphat gefällt worden.

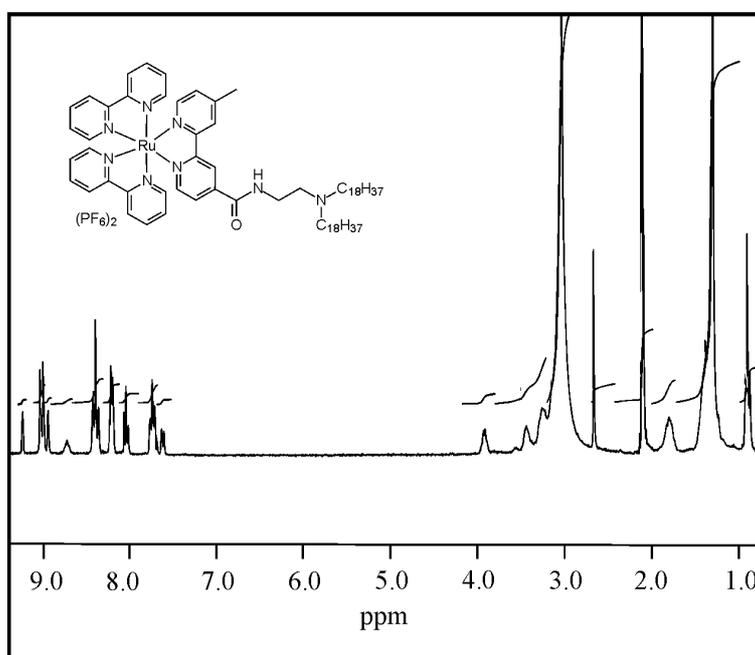


Abb. 88: Bis(2,2'-bipyridin)(N-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid)-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **63**

Das Aromatenspektrum des Bis(2,2'-bipyridin)(N-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carboxamid)ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **63** besteht aus 10 Signalen. Bei 9,1 ppm tritt das Singulett des δ -Protons auf, welches durch die benachbarte

Carboxamidfunktion des Amidliganden **26** stark entschirmt wird. Bei 8,8 ppm folgt das Dublett für die α - und α' -Protonen der 2,2'-Bipyridine (4H). Das Singulett bei 8,7 ppm wird dem δ' -Proton des Amidliganden **26** zugeordnet. Das NH-Signal der Amidgruppe ergibt ein verbreitertes Triplett bei 8,6 ppm. Bei 8,25 ppm erscheint das Triplett für γ - und γ' -Positionen der –Bipyridine (4H). Bei 8,2 ppm folgt das α -Position von **26**. Bei 8,05 ppm tritt ein Multipllett für vier β -, β' -Bipyridinprotonen auf. Die β - und β' -Protonen von **26** ergeben ein gemeinsames Multipllett bei 7,9 ppm. Die vier δ , δ' -Protonen der 2,2'-Bipyridine erscheinen bei 7,6 ppm. Das Dublett bei 7,4 ppm ist dem α' -Proton des amphiphilen Bipyridins **26** zuzuordnen. Die Protonensignale des Ethylendiamin-Spacers und der CH₂-Gruppen in den Octadecylketten haben die selbe Verschiebung wie im freien Liganden.

Im FAB(+)-Spektrum läßt sich das Produkt ebenfalls eindeutig nachweisen. Es werden die Ionen $[M+H]^+$ bei $m/z = 1466$, $[M-PF_6]^+$ bei $m/z = 1320$, $[M-2PF_6]^+$ bei $m/z = 1175$ und $[M-bpy-HPF_6-PF_6]^+$ bei $m/z = 1018$. Das Isotopenmuster des Ions $[M-PF_6]^+$ bei $m/z = 1320$ stimmt mit der theoretisch berechneten Verteilung sehr gut überein.

2.8.5 Ru²⁺-Komplex des N'-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carboxamids (Typ VI)

Bei der Reaktion von N'-(N,N-Dioctadecyl-2-aminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carboxamid **29** und *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** entsteht das Bis(2,2'-bipyridin)[N'-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carboxamid]ruthenium(II)-dichlorid **64**. Diese Verbindung wird gewaschen, mit Ammoniumhexafluorophosphat gefällt und chromatographiert. Dabei fällt das Dihexafluorophosphat **64** in einer Ausbeute von 72% d. Th. an.

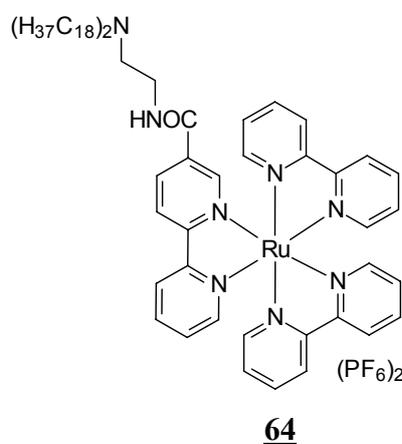


Abb. 89: Bis(2,2'-bipyridin) [N'-(N,N-dioctadecyl-2-aminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carboxamid]-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **64**

Der Aromatenbereich des Protonenspektrums besteht aus 10 Signalen. Die chemische Verschiebung der α - (9 ppm) und α' -Protonen (8,6 ppm) des Bipyridin-5-carboxamids **29** wird durch die Chelatbildung kaum beeinflusst. Die α -Position wird durch die Carbonylfunktion entschirmt. Zwischen 8,2-8,5 ppm (4H) treten α -, α' - und γ , γ' - Protonen der Bipyridinliganden auf. Bei 8,3 (1H) und 8,1 ppm (1H) werden Dubletts detektiert, die man den γ - und δ -Protonen von **29** zuordnen kann. Um 7,9 ppm tritt ein breites Multiplett auf, das von den δ -, δ' -Protonen der Bipyridine hervorgerufen wird (4H). Das Triplet bei 7,8 ppm stammt vom γ' -Proton (1H). Das Multiplett bei 8,7 ppm wird vom d' -Proton (1H) und das Triplet bei 7,6 ppm vom β' -Proton (1H) des Carboxamidliganden **29** hervorgerufen. Die restlichen β , β' -Protonen der Bipyridine treten als breites Multiplett bei 7,4 ppm (4H) in Erscheinung. Das Amidproton ruft ein Singulett bei 5,3 ppm (1H) hervor. Bei 3,7 ppm werden die beiden Methylenprotonen detektiert, die dem Amid direkt benachbart sind. Zwischen 2,8-3,2 ppm (4H) treten zwei Multipletts auf, die den diastereotopen Wasserstoffen der $N(CH_2)_2$ -Gruppen zuzuordnen sind. Bei 2,75 ppm tritt das Triplet der anderen Methylengruppe (2H) des Ethylendiamins auf. Bei 1,6 ppm (4H) und 1,2 ppm (60H) treten Multipletts für Methylenprotonen der hydrophoben Reste auf. Bei 0,9 ppm wird das Triplet der endständigen Methylgruppen detektiert (6H). Im FAB(+) Spektrum werden die Ionen $[M-PF_6]^+$ bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von $m/z = 1306$ und $[M-2PF_6]^+$ bei $m/z = 1161$ detektiert.

2.9 Amphiphiler Palladiumkomplex (Typ VII)

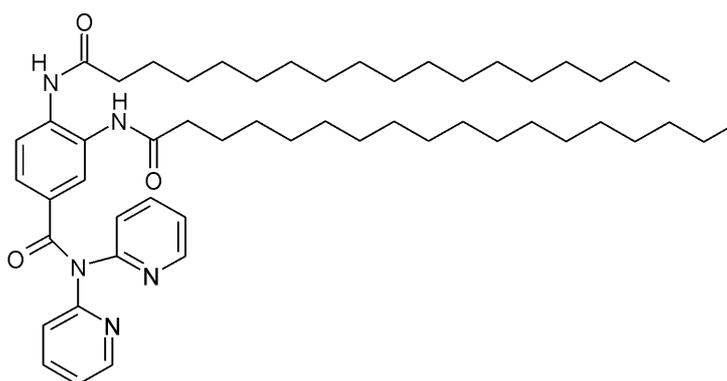


Abb. 90: 3,4-Bis(octadecanoylamino)-N,N-di(pyridin-2-yl)-benzamidichloropalladium(II) **65**

Die Zahl der Pd-katalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen, z.B. Heck-, Suzuki-, und Stille-Kupplungen nimmt ständig zu. Hierfür ist das Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) einer der am häufigsten benutzten Katalysatoren. Allerdings scheidet dieser mangels Löslichkeit für wässrige Systeme aus. Eine von wenigen Alternativen für das wässrige Milieu sind Palladiumsalze, die mittels sulfonierten Phosphinderivaten unter den Reaktionsbedingungen

zu Palladium(0)-Komplexen reduziert werden. Reine Palladiumsalze führen in diesem Fall zu schlechten Ausbeuten. Micellare Lösungen von amphiphilen Palladiumkomplexen kommen als Alternative in Frage. Durch behutsame Reduktion von mehrschaligen Pd²⁺-Micellen sollen Aggregate erzeugt werden, die an der Oberfläche mit elementarem Palladium besetzt sind, von denen wir uns eine katalytische Aktivität für Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen oder die Hydrierung von Olefinen in Wasser versprechen. Bei der Umsetzung von 2,2'-Dipyridylamin **12a** und Bis(octadecanoylamino)benzoesäure **32** gelangt man zum 3,4-Bis(octadecanoylamino)amino-N,N-di(pyridin-2-yl)-benzamid **37**. Dieser amphiphile Ligand lässt sich mit Palladiumdichlorid in Methanol zum 3,4-Bis(octadecanoylamino)amino-N,N-di(pyridin-2-yl)-benzamidichloropalladium(II) **65** umsetzen und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ethylacetat/Methanol 3:1 reinigen.

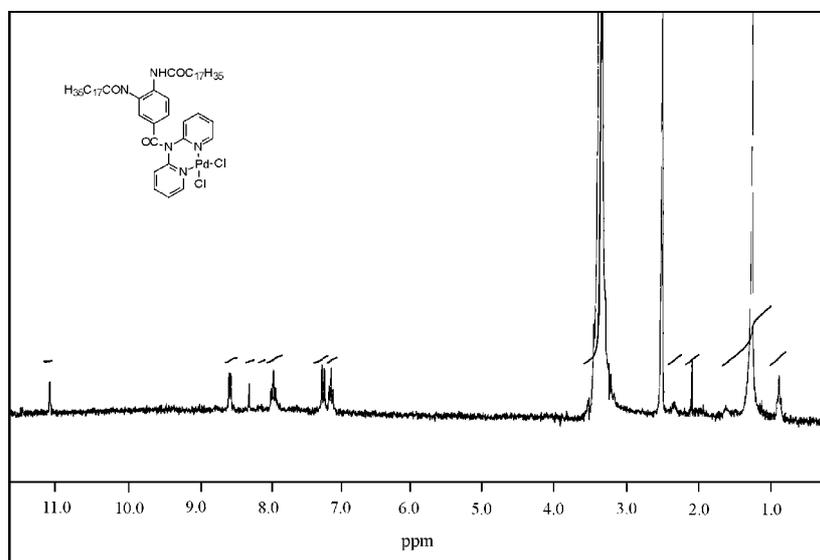


Abb. 91: Protonenspektrum des amphiphilen Palladium(II)-Komplexes **65 in DMSO-D₆**

Das tieffeldrigste Signal im Protonenspektrum des 3,4-Bis(octadecanoylamino)-N,N-di(pyridin-2-yl)-benzamidichloropalladium(II) **65**, welches in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgenommen worden ist, tritt bei 11,1 ppm auf und ist auf die beiden Amidprotonen zurückzuführen. Bei 8,6 ppm folgen die α -Protonen der Pyridine, die durch die Komplexbildung um ca. 0,5 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Das Singulett bei 8,4 ppm ist dem Proton in Position-2 des Benzamidringes zuzuordnen. Die Protonensignale H-5 und H-6 ergeben verbreiterte Dubletts bei 8,1 ppm und 7,9 ppm. Das Triplett bei 7,9 ppm ist den beiden γ -Protonen der Pyridine zugehörig. Die δ -Protonen ergeben ein Dublett bei 7,3 ppm mit einer Intensität von zwei Protonen. Die β -Protonen verursachen ein Triplett der gleichen Intensität bei 7,2 ppm. Bei 2,2 ppm treten die Methylenprotonen neben den Carbonylgruppen auf. Die folgende Methylengruppe tritt bei 1,4 ppm auf. Alle übrigen Methylengruppen

ergeben das gemeinsame Signal bei 2,3 ppm. Die endständigen Methylgruppen rufen ein Triplett bei 0,9 ppm hervor, das eine umgerechnete Intensität von sechs Protonen besitzt. Im FAB(+)-Spektrum des Produkts wird das Molekülion bei 983 $[M]^+$ detektiert. Es folgt das Ion $[M-Cl]^+$ bei $m/z = 952$ und $[M-2Cl]^+$ bei $m/z = 915$.

2.9 Porphyrine

Derivate des 10,10',11'',11'''-Tetra(p-hydroxyphenyl)porphyrins **67** werden auf vielfältige Weise als Modellsubstanzen der natürlich auftretenden Porphyrine benutzt, weil sie einfach herzustellen sind und durch Alkylierung mit geeigneten Bromverbindungen funktionalisiert werden können. Aus diesem Grund ist Tetra(p-hydroxyphenyl)porphyrin nach der Methode von R. G. Little synthetisiert worden. [42]

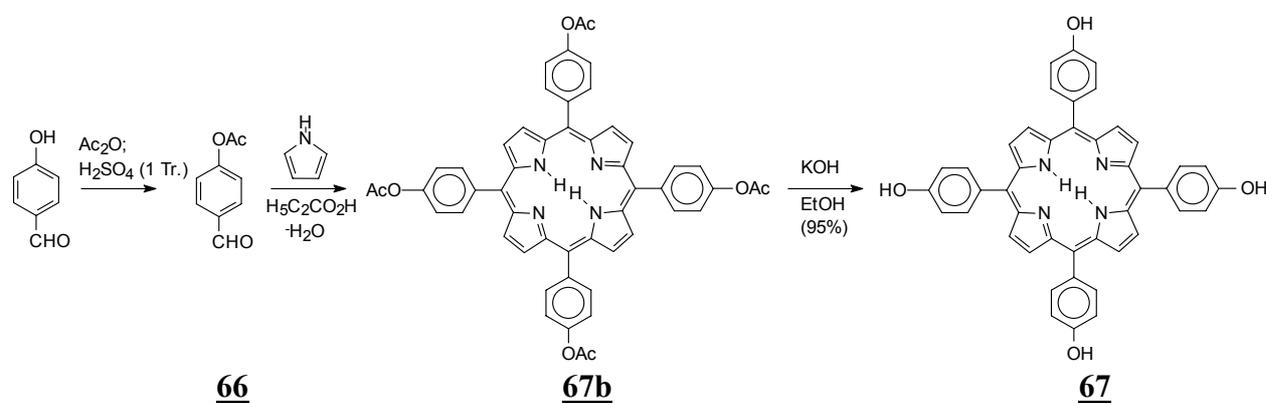
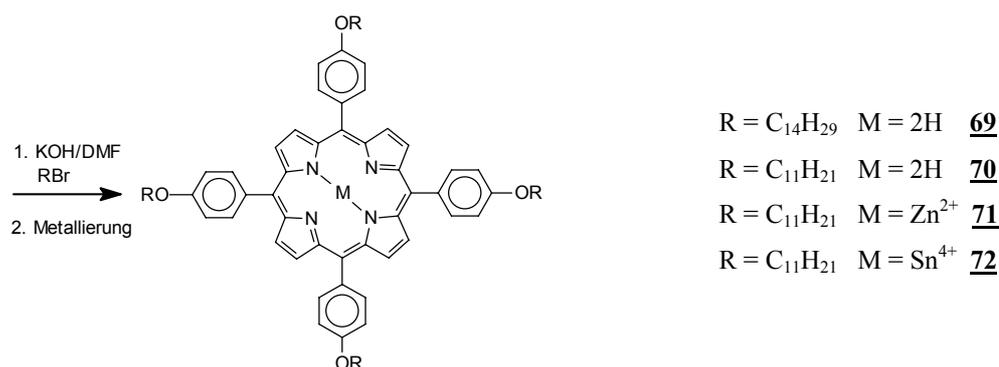


Abb. 92: I) Synthese von Tetra(p-hydroxyphenyl)porphyrin **67**



II) Die Veretherung des Tetra(4-hydroxyphenyl)porphyrins **68**

Zunächst wird 4-Hydroxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und einer katalytischen Menge Schwefelsäure in einer Ausbeute von 70% in ein geschütztes 4-Acetyloxybenzaldehyd **66** überführt, dann in siedender Propionsäure mit Pyrrol und in Gegenwart von Luft unter einer Ausbeute von ca. 15% zum Porphyrin umgesetzt. Dann wird das geschützte Porphyrin **67b** in

einer Ausbeute von ca. 90% mit Kaliumhydroxid in 95%-igem Alkohol hydrolysiert. Durch Verbesserungen an der Aufarbeitung des letzten Syntheseschrittes läßt sich die Effektivität der Synthese so steigern, daß Grammengen erhalten werden. Dazu nutzt man die unterschiedlichen Polaritäten von Edukt und Produkt aus. Im Gegensatz zu seinen Vorstufen ist das Tetra(4-hydroxyphenyl)porphyrin **67** in Methanol recht gut, in Chloroform dagegen schlecht löslich. Das Produkt läßt sich aus der gesättigten methanolischen Lösung durch wiederholte Filtration über Kieselgur in reiner Form auskristallisieren und nach dem Trocknen durch Extraktion mit Chloroform reinigen. In deuteriertem Methanol ergibt **67** das folgende Protonenspektrum. Bei 8,9 ppm tritt ein verbreitertes Signal auf, das den Pyrrolprotonen zuzuordnen ist. Außerdem findet man zwei Dubletts bei 8,1 ppm und 7,1 ppm, die untereinander mit einer Kopplungskonstante von 8 Hz koppeln. Sie sind den phenylischen Wasserstoffen zuzuordnen. Ein Signal für die beiden Ringprotonen tritt in protischer Lösung nicht auf. Im Elektronenstoßspektrum wird das Molekülion des Produkts bei $m/z = 678$ nachgewiesen.

Durch viermalige Alkylierung mit langkettigen Alkylbromiden läßt sich das Porphyrin **67** in ein membranlösliches Derivat überführen. (Abbildung 92 II) In der Literatur wird eine Alkylierung des Produkts mit fünf Äquivalenten 1,3-Dibrompropan in Dimethylformamid und Kaliumcarbonat als Base beschrieben. Nach meinen Erfahrungen ist diese Methode zur Veretherung von **67** nicht besonders geeignet, weil Gemische mit unvollständig alkylierten Porphyrinen auftreten, die schlecht zu trennen sind. Bessere Resultate werden nach der quantitativen Deprotonierung von allen vier Phenolprotonen mit Kaliumhydroxid in Dimethylformamid erzielt. Dazu werden acht Äquivalente zerstoßenes Kaliumhydroxid 30min lang mit einem Äquivalent **67** in erwärmtem Dimethylformamid behandelt, anschließend unter Kühlen mit zwölf Äquivalenten Bromtetradecan bzw. 11-Bromundec-1-en versetzt und über Nacht gerührt. Die alkylierten Porphyrine werden mit wäßrigem Ethanol gefällt und gewaschen, dann aus etherischer Lösung mittels Methanol umgefällt und hinterher zweimal an Kieselgel chromatographiert. Die Ausbeute beträgt 90% d. Th..

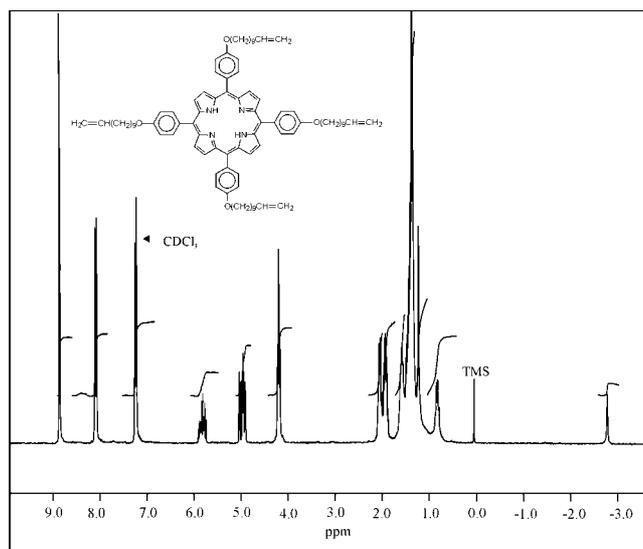


Abb. 93: Protonenspektrum des Tetra(11-undecenyloxyphenyl)porphyrin 70

Im Protonenspektrum des Tetrakis(4-undecenyloxyphenyl)porphyrins 70 ergeben die Pyrrolprotonen das Signal bei tiefstem Feld. Es tritt bei 8,9 ppm als ein scharfes Singulett mit einer Intensität von acht Protonen in Erscheinung. Eine anschauliche Erklärung für die Verschiebung durch den zugrundeliegenden Ringstromeffekt gibt H. Friebolin. [43] Die beiden Dubletts der Alkoxyphenylringe sind im Vergleich zum Tetrakis(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin 67 um etwa 0,5 ppm zu höherem Feld verschoben. Sie treten bei 8,1 ppm und 7,2 ppm auf. Ihre Kopplungskonstante beträgt 9 Hz. Bei 5,9 ppm, 5,0 ppm und 4,8 ppm werden die vinylischen Signale der Undecenylketten detektiert. Das Methinmultipllett bei 5,9 ppm besitzt die Intensität von vier Protonen. Es ist den Wasserstoffatomen in den Positionen 10, 10', 10'' und 10''' zuzuordnen. Es handelt sich dabei um ein Signal aus ca. neun Linien, welches sich aus einer *cis*-Kopplung von 10 Hz, einer *trans*-Kopplung von ca. 15 Hz (mit den benachbarten Vinylprotonen) und einer vicinalen Kopplung von 3,5 Hz (mit der benachbarten CH₂-Gruppe) zusammensetzt. Die beiden endständigen Vinylprotonen ergeben zwei Doppeldubletts bei 5,0 ppm und 4,8 ppm, wobei das Signal bei 5 ppm die *trans*-Kopplung und das Signal bei 4,8 ppm die *cis*-Kopplung eingeht. Die geminale Kopplung der endständigen Vinylprotonen ist ebenfalls noch andeutungsweise zu erkennen (ca. 1-2Hz). Bei 4,3 ppm tritt ein Triplett mit einer Intensität von acht Protonen auf, das von den Oxymethylenprotonen der Ethergruppen hervorgerufen wird. Die übrigen Alkylsignale treten zwischen 2,2 ppm und 0,5 ppm auf. Die beiden inneren Ringprotonen werden im Ringstrom der Porphyrine stark geschirmt (s.o.). Sie erscheinen bei -2,8 ppm.

2.9.1 Metalloporphyrine

Alle Porphyrine haben die besondere Eigenschaft, daß sie sichtbares Licht durch schmale Soret- und Q-Banden sehr intensiv absorbieren können, wodurch angeregte Porphyrinmoleküle entstehen, die zum Transfer von Elektronen oder Energie geeignet sind. Diese Fähigkeit kann man zur photochemischen Gewinnung von Sonnenenergie benutzen. Allerdings ist die Lebensdauer fluoreszierender Porphyrinzuständen häufig geringer als bei den vergleichbaren Bipyridinkomplexen des Rutheniums und Osmiums. Auf der anderen Seite ist die Fluoreszenzquantenausbeute von Porphyrinen um Größenordnungen höher. Aus diesem Grund versucht man Sensibilisatoren herzustellen, die aus mehreren Komponenten bestehen. Dafür werden die oben genannten membrangängigen Porphyrine benötigt, um sie in die micellaren Lösungen der Metallkomplexe einzulagern oder durch Polymerisation darin zu verankern. Außerdem haben Porphyrine den Vorteil, daß sich ihre spektroskopischen Eigenschaften durch Chelatbildung gezielt beeinflussen lassen. Zink(II)-, Zinn(IV)- und Magnesium(II)-Chelate werden zu den regulären Porphyrinen gezählt, weil die d-Orbitale entweder vollständig besetzt (closed shell) oder unbesetzt sind, weshalb zwischen 200-800 nm keine Übergänge in die d-Zustände auftreten.

Zur Darstellung des Zink(II)-Komplexes wird die freie Base **70** in Methylenchlorid gelöst, mit der zehnfachen Menge methanolischer Zinkdiacetat-Lösung versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und hinterher an Kieselgel chromatographiert. Die Metallierung läßt sich durch Absorptionsspektroskopie verfolgen. Da der Metallkomplex eine höhere Symmetrie (d_3) als die freie Base besitzt, verringert sich die Zahl der Q-Banden auf zwei. Die Lage der Soret-Bande wird durch die Komplexbildung nur wenig verschoben. (Abbildung 92 II)

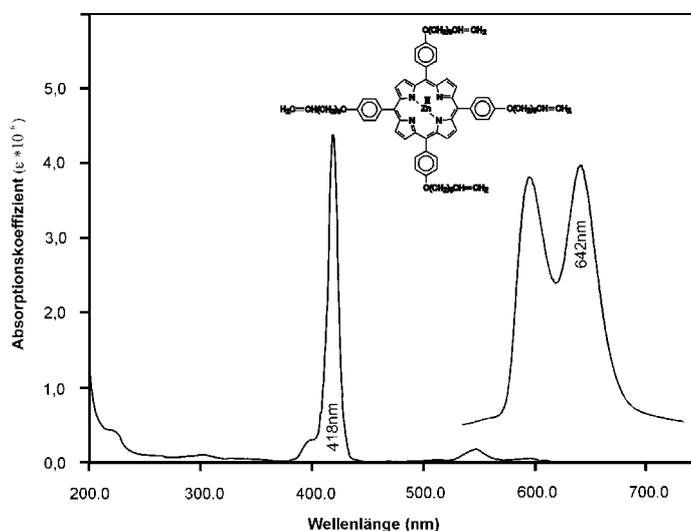


Abb. 94: Absorptionsspektrum des Zink-Chelats in Methylenchlorid **71**

Die Bildung des Zn^{2+} -Chelats von Tetra(undec-1-en-11-yloxy-4-phenyl)porphyrin **70** wird in Methylenchlorid durchgeführt. Die Lösung von **70** wird mit der zehnfachen Menge methanolischer Zinkdiacetat-Lösung versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur umgesetzt und an Kieselgel chromatographiert.

Zur Synthese des Zinn(IV)-Chelates **72** wird das Porphyrin mit der zehnfachen Menge Zinndichlorid in Gegenwart von Luftsauerstoff mit Kaliumacetat als Base in Eisessig/Methylenchlorid 3:1 4 h lang erhitzt und nach einer wässrigen Aufarbeitung an neutralem Alox mit Toluol als Laufmittel chromatographiert.

2.9.2 Funktionalisierte Porphyrine

Funktionalisierte Porphyrine mit anionischen- oder kationischen Substituenten, bzw. mit Pyridinresten sind photoaktive Komponenten, die auf unterschiedliche Weise mit geladenen Oberflächen oder mit Ladungen im Inneren von mehrlagigen, supramolekularen Aggregaten wechselwirken können. In Anlehnung an die Versuche von Milgrom und Schneider [44] ist eine viermalige Veretherung des Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrins **67** mit 2-Brommalonester, bzw. Bis(2-pyridyl)bromid **74** mit Kaliumcarbonat in Dimethylformamid versucht worden. Die gewünschten Produkte sind massenspektroskopisch nachgewiesen worden, ließen sich jedoch nicht in befriedigender Menge isolieren, weil die Alkylierung mit sterisch anspruchsvollen sekundären Bromiden schlecht trennbare Gemische von einfach bis vierfach alkylierten Derivaten ergeben hat. Deshalb bin ich dazu übergegangen, daß Tetra(4-(2,2'-dipyridylmethoxyphenyl)porphyrin **77** durch die folgende Totalsynthese herzustellen:

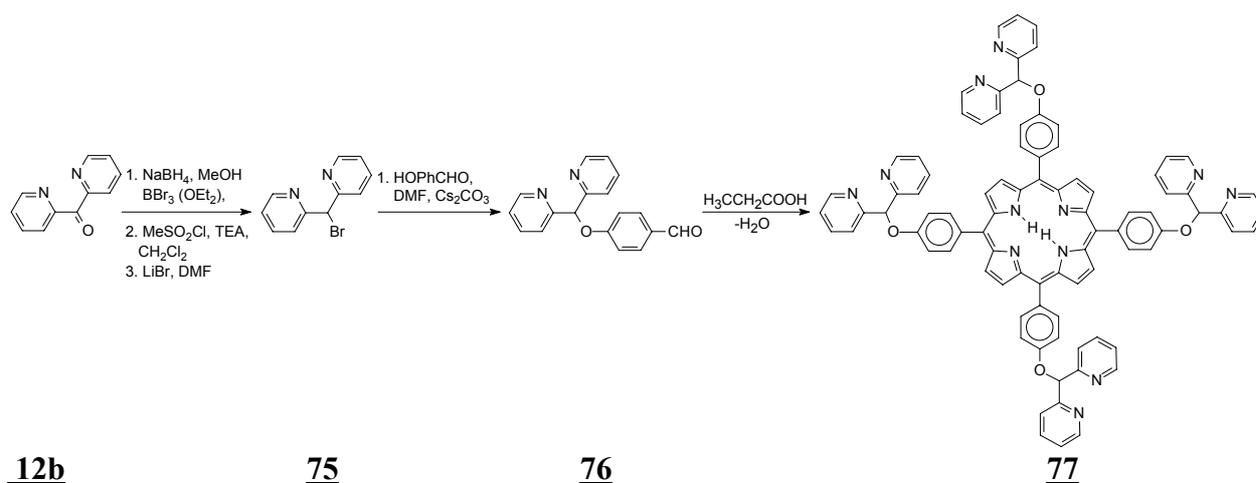


Abb. 95: Totalsynthese von Tetrakis(4-(2,2'-dipyridylmethoxyphenyl)porphyrin **77**

Die Aldehydkomponente der Porphyrinsynthese, das 4-(Bis(2-pyridyl)methoxy)benzaldehyd **76**, ist ausgehend vom 2,2'-Dipyridylketon **12b** und 4-Hydroxybenzaldehyd durch

Williamson-Veretherung des Phenols und dem Bromderivat **75** des Ketons **12b** hergestellt worden. Die vierstufige Sequenz beginnt mit einer Natriumborhydrid-Reduktion von **12b** in Methanol. Wie bereits beschrieben, läßt sich ein vollständiger Umsatz des Ketons **12b** dadurch erzwingen, daß man das Reaktionsgemisch während der Reaktion mit Bortrifluorid-Etherat neutralisiert. Nach der wäßrigen Aufarbeitung wird 2,2'-Dipyridylmethanol **73** in einer Ausbeute von 75% d. Th. erhalten.

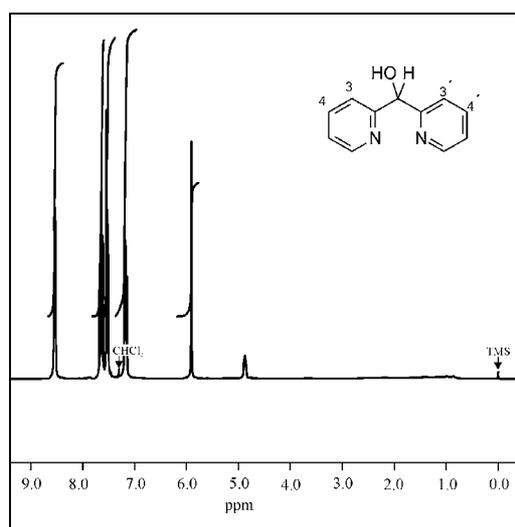


Abb. 96: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2'-Dipyridylmethanol **73** in CDCl_3

Die aromatischen Signale im Protonenspektrums des 2,2'-Dipyridylmethanols **73** lassen sich den Pyridinprotonen zuordnen. Sie besitzen eine Gesamtintensität von acht Protonen und sind im Vergleich zum Keton **12b** geringfügig zu tieferem Feld verschoben. Außerdem tritt ein verbreitertes Hydroxylsignal bei ca. 5 ppm und ein Singulett des Methinprotons von C-1 auf, welches bei 5,9 ppm mit der umgerechneten Intensität von einem Proton in Erscheinung tritt und für das Produkt charakteristisch ist. In den Derivaten **74-76**, ist das Signal zu tieferem Feld verschoben. Zur Bromierung des Alkohols **73** hat sich der Umweg über das Methansulfonat **74** als zweckmäßig erwiesen, weil Mesylierung und nachfolgende nukleophile Substitution mit Lithiumbromid bei Raumtemperatur durchgeführt werden können, wogegen die Bromierung in siedendem Thionylbromid zur Zersetzung führt. Außerdem bietet die zweistufige Darstellungsmethode den Vorteil, daß Überreste des Alkohols beim Chromatographieren des hellroten Mesylats **74** abgetrennt werden, bevor es mit Lithiumbromid in Dimethylformamid zum Bis(2-pyridyl)methylbromids **75** umgesetzt wird. Nach der wäßrigen Aufarbeitung wird das Bromid **75** direkt mit 4-Hydroxybenzaldehyd in Dimethylformamid mit Cäsiumcarbonat als Base bei Raumtemperatur zum Bis(2-pyridyl)methoxybenzaldehyd **76** umgesetzt. Nach anschließender chromatographischer Trennung wird **76** in einer Ausbeute von knapp 40% d. Th. isoliert.

Die beschriebene Methode hat sich bewährt, weil damit auch oxidationsempfindliche Phenolate umgesetzt werden können. Für größere Ansätze kann man aus Kostengründen auf das preiswertere Kaliumcarbonat umsteigen; obgleich Cäsiumcarbonat den Vorteil besitzt, daß die sich bildenden Cäsiumphenolate stärker nukleophil sind, weil Cs^+ vom harten Phenolatsauerstoff viel schlechter koordiniert wird als K^+ .

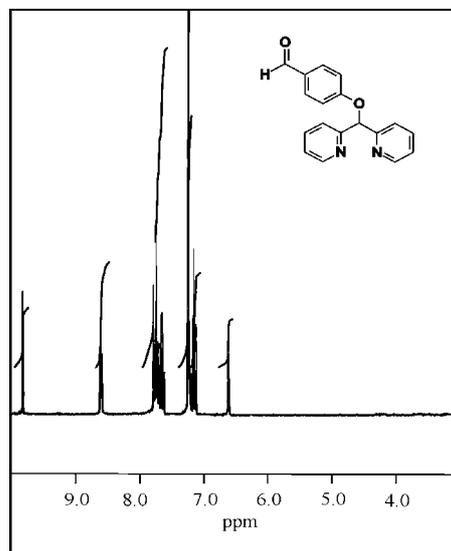


Abb. 97: Protonenspektrum von 4-(Bis(2-pyridyl)methoxy)benzaldehyd **76** in CDCl_3

Im Protonenspektrum von 4-(Bis(2-pyridyl)methoxy)benzaldehyd **76** wird das Signal bei tiefstem Feld vom Aldehydproton bei $\delta = 9,9$ ppm hervorgerufen. Bei 8,6 ppm folgt das gemeinsame Signal der α - bzw. α' -Protonen an den Pyridinen. Dieses Dublett besitzt eine typische Kopplungskonstante von 5 Hz. Die *ortho*-ständigen Protonen des Benzaldehyds (H-2 und H-6) ergeben ein gemeinsames Dublett bei 7,8 ppm. Seine Kopplungskonstante beträgt ca. 10 Hz. Bei 7,7 ppm erscheint das Dublett der Pyridinprotonen H- δ und H- δ' , die durch eine *meta*-Kopplung geringfügig aufgespalten sind. Das Triplet bei 7,6 ppm ist den Pyridinprotonen in γ - bzw. γ' -Position zuzuordnen und besitzt eine Kopplungskonstante von ca. 8 Hz. Das folgende Signal ist ein Doppeldublett. Es ist für die β, β' -Pyridinprotonen charakteristisch. Die Aufspaltung resultiert aus der unterschiedlichen Kopplung mit den benachbarten Wasserstoffen. Das Dublett bei 7,1 ppm wird den chemisch equivalenten phenylischen Protonen H-3 und H-5 zugeschrieben. Seine Kopplungskonstante beträgt 10 Hz. Das Singulett bei 6,7 ppm wird dem Methinproton zugeordnet.

Das Porphyrin ist mit Adlers Methode dargestellt worden, die für die Synthese von Tetraphenylporphyrin entwickelt worden sind. [45] 4-(Bis(2-pyridyl)methoxy)benzaldehyd **76** wird in siedender Propionsäure gelöst und mit Pyrrol versetzt, wobei eine schrittweise Kondensation zum Dipyrrrolmethan eintritt, die auf der elektrophilen Substitution des

protonierten Benzaldehyds **76** an den ortho-Positionen des Pyrrols beruht. Anschließend reagieren zwei Moleküle des gebildeten Dipyrrolmethans mit zwei Molekülen des Aldehyds im Rahmen einer MacDonald-Cyclisierung zum Porphyrinogen, um hinterher durch die Oxidation mit Luft ins Porphyrin überführt zu werden. [46] Aus dem Rohprodukt ist das gewünschte Porphyrin durch viermaliges Chromatographieren an Kieselgel mit Laufmittelgemischen aus Chloroform und Methanol in einer Ausbeute von ca. 15% isoliert worden. Nach der vierten säulenchromatographischen Trennung ist das Dünnschichtchromatogramm des Porphyrins **77** annähernd einheitlich. Im FAB(+)-Spektrum läßt sich das Porphyrin als einfach protoniertes Molekülion $[M+H]^+$ bei $m/z = 1352$ detektieren. Ferner treten α -Spaltungsfragmente auf, die auf die schrittweise Abspaltung der Dipyrridylmethylgruppen zurückzuführen sind. Das Protonenspektren des Tetra[(4-(2,2'-dipyridylmethoxy)phenyl)porphyrins **77** ist in deuteriertem Chloroform stark verbreitert, weil das Porphyrin beim Abkühlen der Lösung zu aggregieren beginnt. Besser aufgelöste Spektren werden erhalten, wenn das Porphyrin in der Wärme mit Deuteriochloroform angelöst und mit deuteriertem Methanol verdünnt wird.

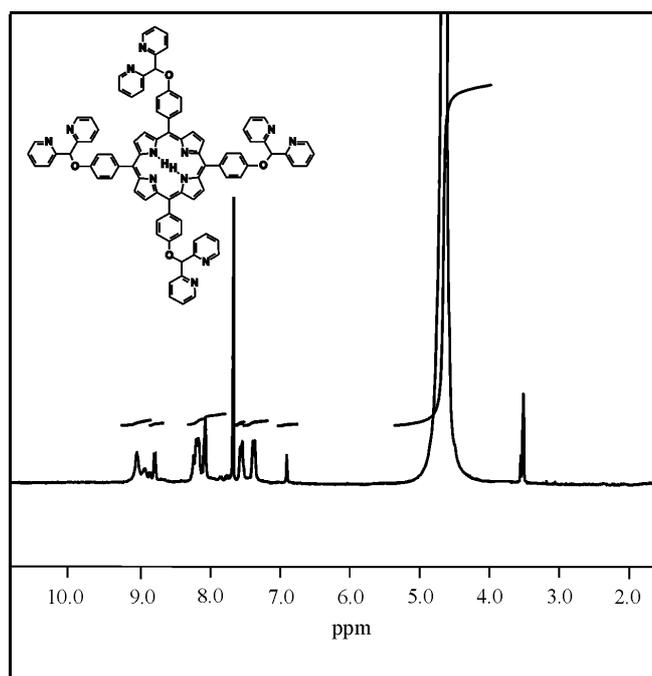


Abb. 98: Protonenspektrum von Tetrakis(4-(2,2'-dipyridylmethoxyphenyl)porphyrin **77** in $CDCl_3$

Das charakteristische Hochfeldsignal des Porphyrinrings läßt sich in methanolischer Lösung nicht nachweisen. Gleichwohl macht sich der Ringstrom des Tetra(4-(2,2'-dipyridylmethoxyphenyl)porphyrin **77** durch Entschirmung der Pyrrolprotonen bemerkbar. Sie ergeben zwei überlagerte, leicht verbreiterte Singulettts bei 9,05 und 8,95 ppm, die ein Intensitätsverhältnis von ca. 4:1 besitzen. Bei 8,8 ppm und 8,7 ppm folgen zwei Dubletts,

welche im gleichen Intensitätsverhältnis zu stehen scheinen. Sie sind den α , α' -Pyridinprotonen der Bis(2-pyridyl)methylgruppen zuzuordnen. Da bei der beschriebenen Synthese*) keine unvollständig substituierten Porphyrinderivate auftreten können, wird das doppelte Auftreten dieser Signale auf sterisch begründete Hinderung der freien Rotation um die Einfachbindungen zurückgeführt, was zu Rotationsbarrieren und dem Auftreten von diastereomeren Atropisomeren führt. Dies beruht vermutlich auf der eingeschränkten Drehbarkeit um die Etherbindungen, welche durch repulsive Wechselwirkungen zwischen den Van-der-Waals-Radien von ortho-Phenylwasserstoffatomen und Pyridin- und Methinwasserstoffatomen hervorgerufen wird. Rotationen um die Phenyl-Porphin-Bindung werden ebenfalls beeinträchtigt, wenn sich die Pyridinringe benachbarter Dipyridylmethylreste gegenüberstehen, weil sich unter diesen Umständen die paraständige Wasserstoffatome angrenzender Pyridine im Wege stehen.

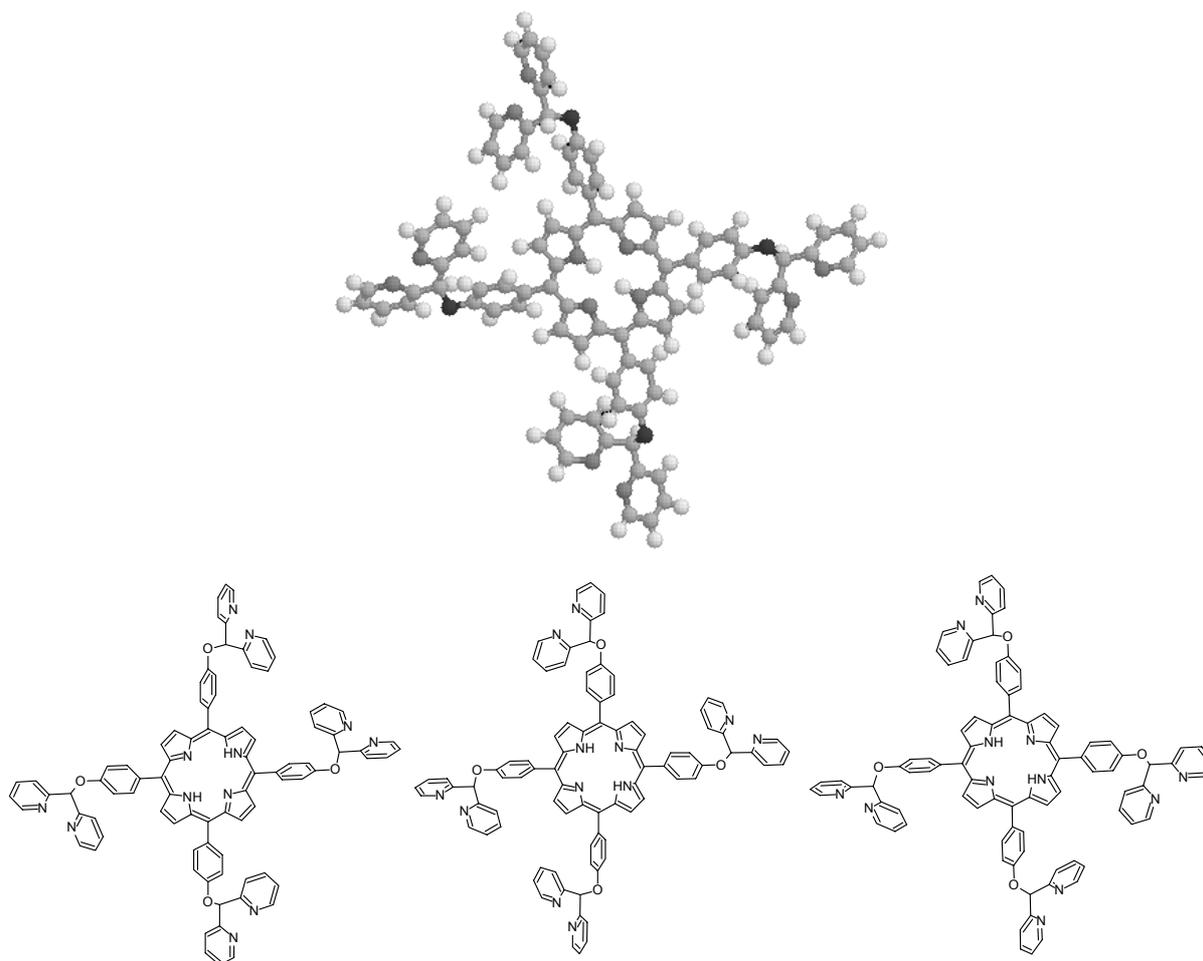


Abb. 99: Konformation des Tetrakis(4-(2,2'-dipyridylmethoxyphenyl)porphyrins 77 (oben), weitere denkbare atropisomere Formen (unten)

*) Unter den Bedingungen der Adler-Synthese ist die Spaltung des Ethers nicht zu erwarten.

Die Konformere in Abbildung 99 sind die energieärmsten Strukturen, die durch molekulardynamische Berechnung mit dem PC- Programm HyperChem™ IV aus planaren Formeln mit unterschiedlicher Orientierung der Etherbindungen berechnet worden sind. Es sind vier unterschiedliche Konformation gefunden worden, die als mögliche Atropisomere in Frage kommen. Die Zuordnung der weiteren Protonensignale basiert auf dem ¹H-NMR-Spektrum des Aldehyds **76** (Abbildung 97). Bei 8,3 ppm tritt ein Multipllett auf, das durch überlagerte Protonensignale in den δ,δ' - und γ,γ' -Positionen der Pyridine hervorgerufen wird. Es folgt das Signal der ortho-ständigen Phenylprotonen (ca. 8,1 ppm). Bei 7,6 ppm tritt ein Triplett auf. Es wird den β,β' -Protonen der Pyridinreste zugeschrieben und besitzt wie erwartet eine Intensität von acht Protonen. Dann folgt das Dublett der phenylischen Protonen bei 7,3 ppm (8H) und das Singulett für die Oxymethinprotonen bei 6,9 ppm (4H).