

## 5. Synthesen der Eisen-Komplexe

### 5.1 Trisbipyridin-Amphiphile mit Eisen als Zentralatom

Es sollte untersucht werden in wie weit die ungewöhnliche Eigenschaft des Ru-C18 Komplexes, stabile mehrschalige Micellen mit interdigitierten Alkylketten zu bilden, von der Natur des Zentralions abhängig ist.

In unserer Arbeitsgruppe waren bereits Bipyridinkomplexe mit Osmium und Palladium synthetisiert worden, die nach Beschallung allerdings keine multischaligen Micellen bildeten. Um das Konzept zu generalisieren, sollten Eisenkomplexe in Analogie zu dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Tris-bipyridin-Ruthenium Komplex Ru-C18 synthetisiert werden. Damit wäre ein Vergleich der Bipyridinkomplexe der 8. Nebengruppe und ihres Aggregationsverhaltens möglich.

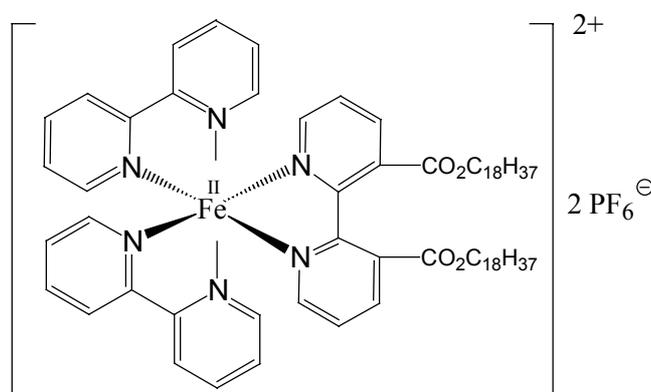
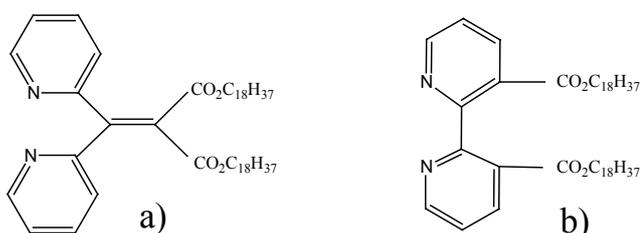


Abbildung 59: Eisenbipyridinkomplex in Analogie zu Ru-C18 (Abb.: 19, Kapitel 4)

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass hier im Folgenden anstelle des Dipyridinmalonatliganden a) des Komplexes Ru C-18 (siehe Kapitel 4.1) der Bipyridincarboxylatligand b) eingesetzt wurde.

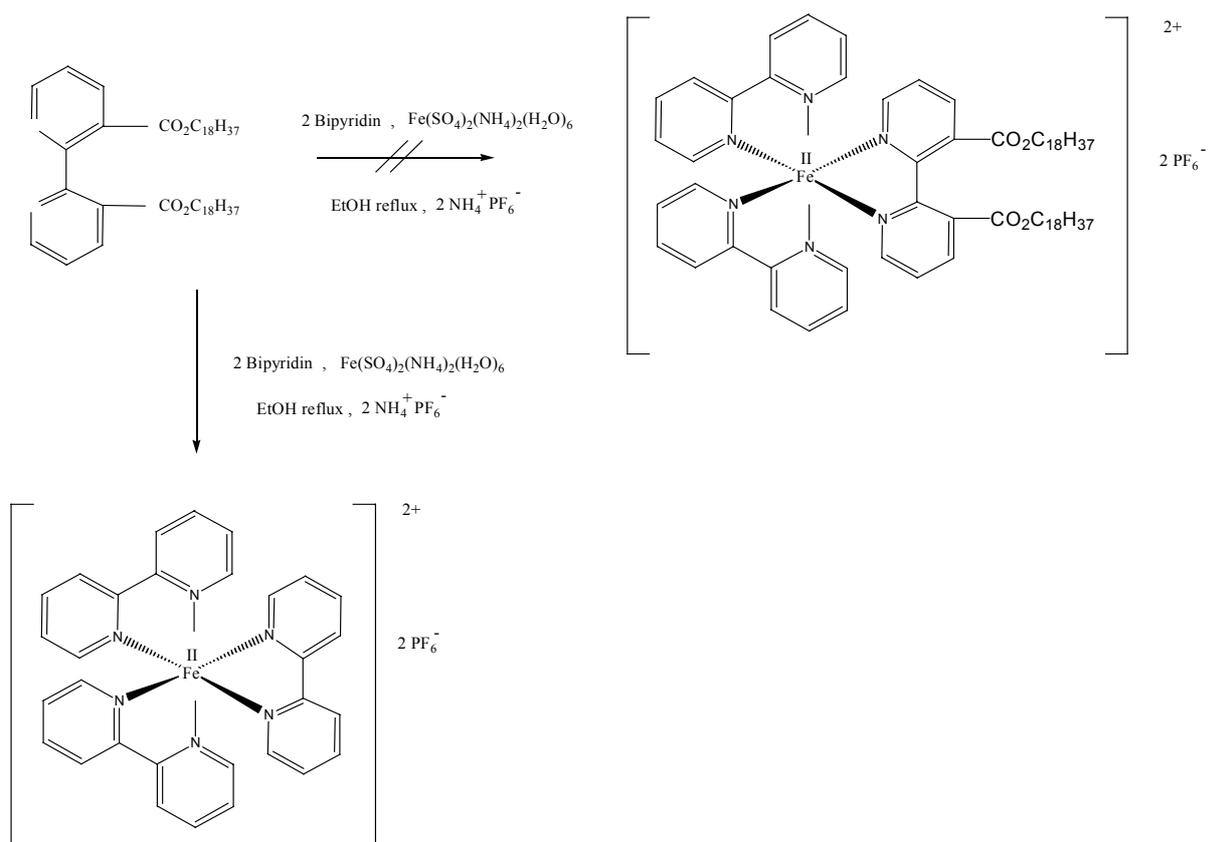
Rutheniumbipyridinkomplexe mit dem Liganden b) ergaben nach Beschallung völlig analoge multischalige Micellen wie die von Ru-C18.



Grundsätzlich muss die synthetische Vorgehensweise anders sein als bei der Darstellung der Rutheniumkomplexe. Rutheniumkomplexe mit gemischten Bipyridinliganden werden durch Umsetzung von Bis-(2,2'-bipyridin)dichloro-ruthenium-(II)-chlorid mit einem alkylsubstituierten Bipyridin dargestellt. Die Möglichkeit, Liganden successiv in den Komplex einzuführen, ist bedingt durch die niedrigen Geschwindigkeitskonstanten des Ligandenaustausches beim Ruthenium. Bei Eisenkomplexen ist diese Methode nicht anwendbar. Beim Austausch von Aqua-Liganden ist die Geschwindigkeitskonstante beispielsweise bei Ru-II-Komplexen um das  $10^8$ -fache kleiner als bei Fe-II-Komplexen.<sup>lv</sup>

Daher wurde versucht, einen Eisen-Komplex mit gemischten Liganden durch Reaktion stöchiometrischer Mengen von substituiertem und unsubstituiertem Bipyridin und Mohr'schem Salz zu erhalten.

Es bildete sich aber ausschliesslich der rote Eisen-Trisbipyridinkomplex.



**Abbildung 60:** Bei Umsetzung von Mohr'schem Salz mit einem substituierten Bipyridinliganden ( ein Äquivalent ), sowie mit unsubstituiertem Bipyridin ( zwei Äquivalente) resultiert ausschliesslich der Trisbipyridineisen Komplex.

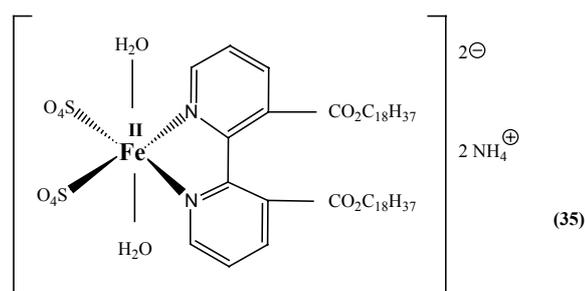
<sup>lv</sup> Coord.Chem.,Bd2,Martell,A.E.,Monogr.174,Washington D.C.,1978,20

In diesem Fall ist die Affinität des unsubstituierten Bipyridins zum  $\text{Fe}^{\text{II}}$  wesentlich größer als die des Alkylsubstituierten Analogons, weshalb nur der Trisbipyridinkomplex entsteht. Das substituierte Bipyridin bleibt unkomplexiert.

Das Mohr'sche Salz  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird in der Literatur häufig als Ausgangsverbindung für die Synthese von  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen eingesetzt. Die Röntgenstrukturanalyse des Mohr'schen Salzes belegt, dass es sich um einen Hexaquaeeisenkomplex handelt, bei dem die Sulfate über H-Brücken an die Wasserliganden koordiniert sind.

Versuche das Mohr'sche Salz mit drei Äquivalenten eines alkylsubstituierten Bipyridins umzusetzen [hier: Dioctadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylat)] führten zu der farblosen monosubstituierten Verbindung (**35**), welche in Lösung den Liganden leicht abspaltete. Eine Rotfärbung der Reaktionslösung, welche auf die Bildung des Trisbipyridinkomplexes deuten würde, trat zu keinem Zeitpunkt auf. Die geringeren Bindungskonstanten und die sterische Abstoßung der Alkylketten bedingen, dass sich der erwartete Trisbipyridinkomplex nicht bildete.

Die in Abb.:61 vorgeschlagene Struktur ergibt sich aus der Auswertung des Massenspektrums. Im FAB pos. erscheint bei  $m/z$  :1002 ein Peak, der der Masse von  $[\text{Fe-BipyR}(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{H}^+]$  entspricht.



**Abbildung 61: Eisenkomplex nach Umsetzung von Mohr'schem Salz mit einem Dioctadecyl-substituierten Bipyridinliganden.**

Es erschien daraufhin am aussichtsreichsten, nicht einen bereits substituierten Bipyridinliganden, in Konkurrenz zu einem unsubstituierten Bipyridinen an das Eisen zu binden, sondern ihn aus einem modifizierbaren Trisbipyridinkomplex zu generieren.

Als Ausgangsverbindung wurde der Eisen- Tris- [2,2']Bipyridinyl-5-carbonsäure -Komplex **(36)**, der bei der Reaktion von Mohr'schem Salz mit drei Äquivalenten [2,2']Bipyridinyl-5-carbonsäure in Wasser entsteht verwendet. Nach Aktivierung der Carboxylfunktionen und darauffolgender Umsetzung mit einem Äquivalent eines langkettigen Ethylendiaminderivats wurde der im Folgenden Schema gezeigte Komplex **(37)** synthetisiert.<sup>lvi,lvii</sup>

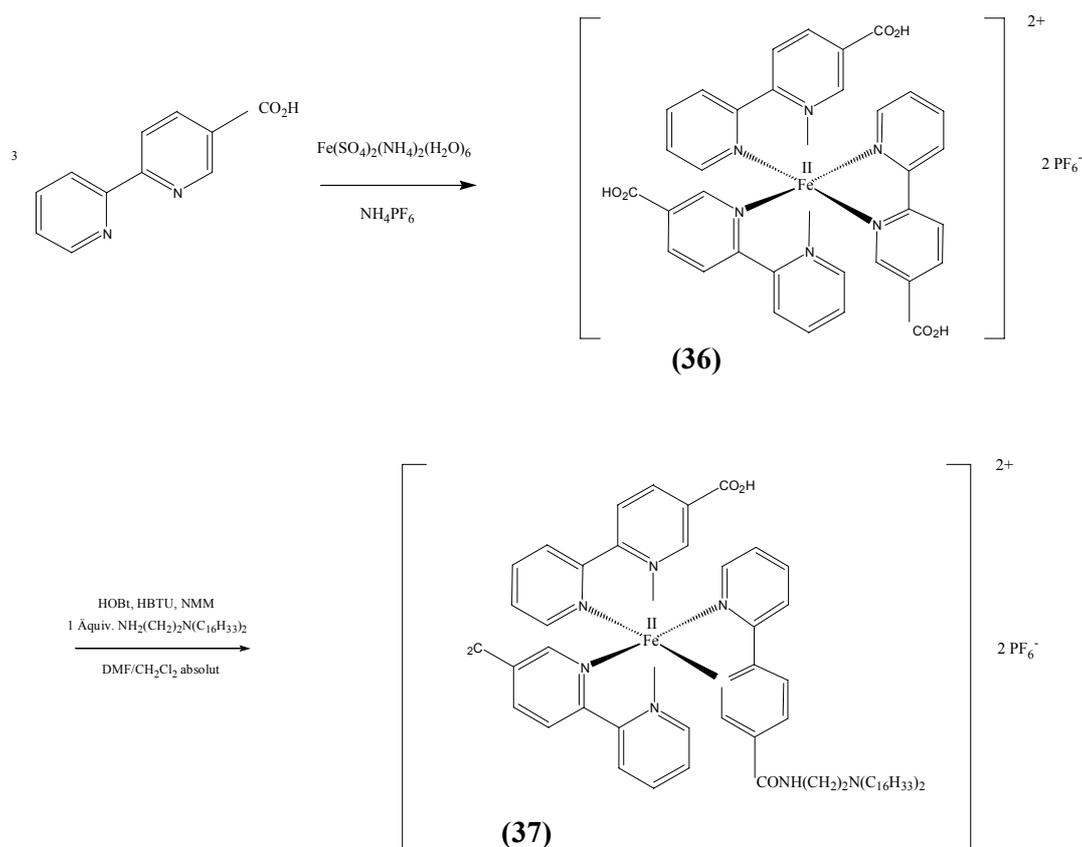


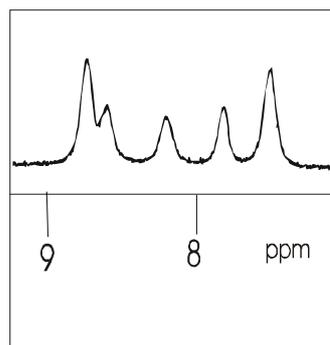
Abbildung 62: Reaktionsschema zur Darstellung des Trisbipyridineisenkomplexes **(37)**

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Vorstufe **(36)** zeigt fünf verbreiterte Singulettaromatensignale von denen die am weitesten Hochfeld-bzw tieffeldverschobenen jeweils durch Überlagerung von zwei Protonen gebildet werden.

<sup>lvi</sup>McCafferty,D.G.,Bishop,B.M.,Wall,C.G.,Hughes,S.G.,Mecklenberg,S.L.,Meyer,T.J.,Erickson,B.W.,Tetrahed,1995,51,1093

<sup>lvii</sup>Stuillet,V.,Dixon,W.,j.Chem.Soc.,Perkin Trans.2,1999,1547

Im Vergleich zum Spektrum des freien Liganden sind die Signale nicht nur verbreitert sondern auch verschoben. (Nur das Signal des Protons in 5'Position behält seine Lage.) Im Spektrum des freien Liganden sind zwar auch fünf Aromatensignale zu differenzieren, jedoch bilden hier die Protonen in 6',6,7'- Position ein Multiplett. Da das Spektrum in D<sub>2</sub>O/ CH<sub>3</sub>OH gemessen wurde ist kein Signal für die Carboxylgruppe sichtbar.



**Abbildung 63: NMR-Spektrum der Aromatensignale von (36)**

Der Komplex **(37)** bildete sich nach wasserfreier Umsetzung von **(36)** mit einem Äquivalent des Amins NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus absolutem Dimethylformamid und Methylenechlorid verwendet. Zur Aktivierung der Säurefunktion der vorgelegten Verbindung **(36)** wurden jeweils ein Äquivalent o-Benzotriazol-1-yltetramethyluronium-hexafluorophosphat (HBTU), 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt), N-Methylmorpholin (NMM) und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) zugegeben, und der Ansatz mit einem Äquivalent des Amins bei Raumtemperatur umgesetzt.

Die Reaktionszeit betrug zwei Stunden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das resultierende dunkelviolette Pulver wurde mit Diethylether, Toluol und Wasser gewaschen, um Edukt sowie die Reagenzien abzutrennen.

Das **Massenspektrum** zeigt die Signale von [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 1291), sowie auch [M-2PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 1146) und [M-2PF<sub>6</sub>-bpyCO<sub>2</sub>H+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup> (m/z = 947).

Das <sup>1</sup>H-NMR- Spektrum von **(37)** zeigt statt der sechs separaten Aromatensignale des Eduktliganden Bipyridin-5-carbonsäure (wobei ein Signal durch Überlagerung zweier Protonen gebildet wird) jetzt acht separate Signale. Dies resultiert aus einer veränderten chemischen

Verschiebung für die Protonen, welche in Nachbarschaft zur umgesetzten Carboxylgruppe stehen. Da nur eine der drei bpyCO<sub>2</sub>H Liganden zum Amid umgesetzt wurde, setzt sich das Spektrum aus den Signalen der beiden Liganden zusammen, die teils eine sehr ähnliche chemische Verschiebung haben und sich überlagern. Zudem resultieren bei DMSO-d<sup>6</sup> als Lösungsmittel sehr stark verbreiterte Banden während der Komplex in CD<sub>3</sub>OD nicht vollständig löslich ist.

Die gelöste Probe wird für die NMR-Messung über Mikrofilter filtriert um paramagnetische Verunreinigungen abzutrennen. Eine eindeutige Zuordnung der Aromatensignale war nicht möglich.

Bei der Darstellung des Komplexes (**37**) ist analog der Versuch gemacht worden, alle drei Bipyridincarbonsäuren zu amidieren. Das gelang, aber gleichzeitig wurden die drei Liganden vom Metallion entfernt.

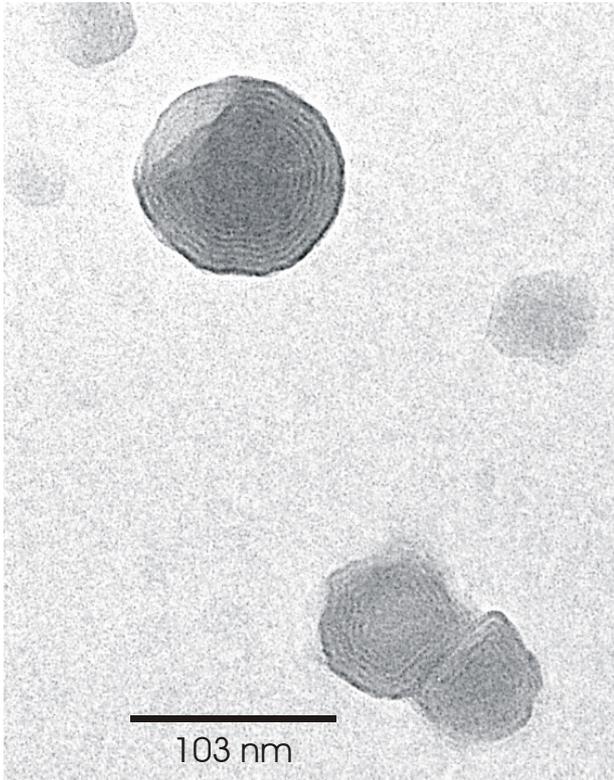
Die trisubstituierten Komplexe schienen nur dann stabil zu sein, wenn die Liganden sehr kurze Ketten trugen. Vermutlich ist dies auf die geringere sterische Hinderung zurückzuführen. Zum Beispiel verläuft die Bildung des violetten [Fe(bpyCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] · 2PF<sub>6</sub> spontan aus Mohr'schem Salz und dem bereits substituierten Liganden.

Die **TEM-Aufnahmen** des Eisenkomplexes (**37**) zeigen, dass sich multischalige Micellen bilden, die völlig analog zu denen des Ru-C18 Komplexes sind.

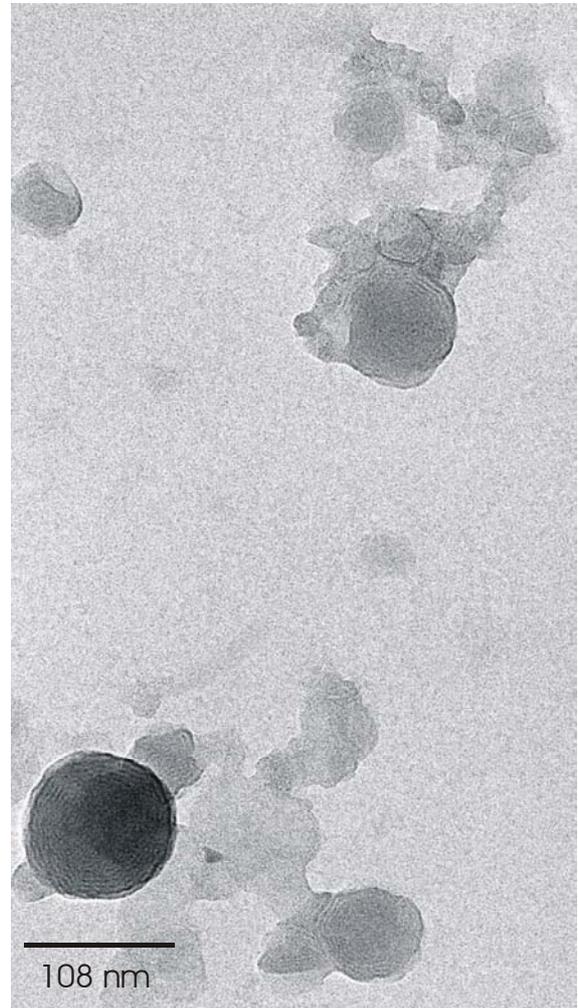
Die Durchmesser der Schalen sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit den Schalendurchmessern (23 nm) der Ru-C18 Micelle. Demzufolge entsprechen die schwarzen Schalen Kopfgruppenschichten und die weißen interdigitierten Alkylschichten analog zu dem Modell Abb.:20, Kapitel 4.1.

Die Formstabilität der Membranschichten ist allerdings geringer als beim Ruthenium, woraus die Abweichungen von der perfekten runden Form resultieren.

In Abb. 65 sind Zwischenstadien der Micellenbildung erkennbar.



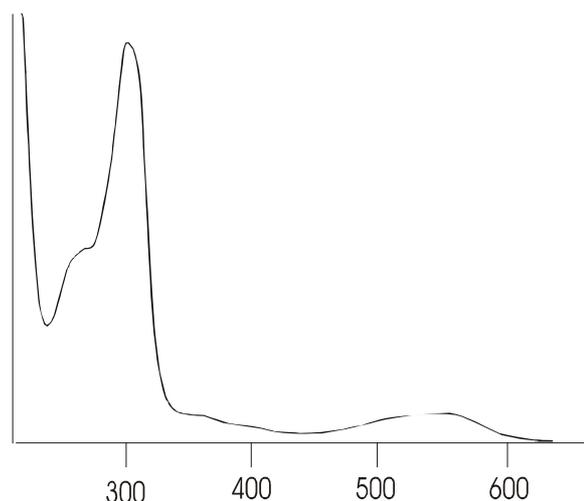
**Abbildung 64:** TEM-Aufnahmen vom Eisenbipyridinkomplex (36), nach Beschallung in Milli-Q-Wasser.



**Abbildung 65:** TEM-Aufnahmen vom Eisenbipyridinkomplex (36), nach Beschallung in Milli-Q-Wasser. Erkennbar sind Zwischenstufen zur Bildung einer vollständig strukturierten Micelle.

Es ist also möglich, durch Austausch des Ruthenium(II) durch Eisen(II) analoge interdigitierte Micellen zu erhalten.

**UV/VIS-Spektren** : Die für die TEM-Aufnahmen verwendete klare tiefrosa farbene beschallte Lösung zeigt im UV/VIS-Spektrum eine hohe schmale Bande bei 300 nm (*LC  $\pi/\pi$ -der Bipyridinliganden*) mit Schulter bei 270 nm und eine breite niedrige Bande (MLCT) zwischen 450 und 590 nm.



**Abbildung 66: UV-Spektrum von dem Eisenkomplex (37)**

Verglichen mit dem Spektrum des unsubstituierten Trisbipyridin-Eisenkomplexes ist das Spektrum des substituierten Komplexes weniger scharf strukturiert. Die breite Bande bei 450-590 nm ist wesentlich schwächer als im  $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ -Komplex (ca. 1/3 der Intensität). Die separate Bande mit Maximum bei 250 nm des  $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ -Komplexes, ist nur noch als Schulter bei 270 nm im substituierten Komplex wiederzuerkennen. Zudem enthielt das Eduktspektrum eine schwache Bande bei 330 nm, die im Produkt fast ganz verschwindet.

Eisenkomplexe zeigen im Gegensatz zu den analogen Ruthenium- oder Osmiumverbindungen keine Fluoreszenz, da das MLCT ( $\pi^*$ )-Niveau über dem  $e_g$ -Orbital des Metalls liegt. Dadurch wird letzteres besetzt und die Relaxation findet strahlungslos zwischen  $e_g$  und  $t_{2g}$  Niveau des Metalls statt.

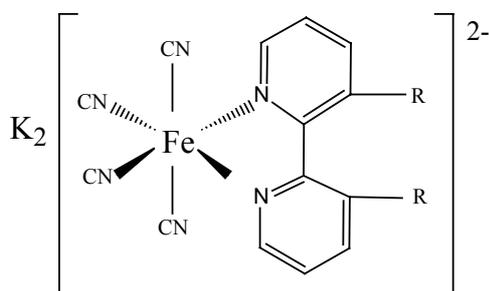
## 5.2 Eisen-Cyanobipyridin-Komplexe

Einer der bekanntesten und aufgrund seiner Farbechtheit vielfältig verwendeter Eisenkomplex ist das Berliner Blau.

Es entsteht durch Mischung eines Eisen<sup>III</sup>-Salzes mit einer Hexacyanoferrat-II- Lösung.

In einem einfach kubischen Gitter sind die Gitterplätze alternierend von Fe<sup>II</sup>- und Fe<sup>III</sup>-Ionen besetzt. Diese sind über Cyanidbrücken verbunden, so dass jedes Eisenion oktaedrisch von sechs Cyanidionen umgeben ist. In jeder zweiten Elementarzelle findet sich zudem ein Kaliumion. Ein Viertel der [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> Einheiten fehlen, die dadurch nicht besetzten Koordinationsstellen werden mit Wassermolekülen ausgefüllt.

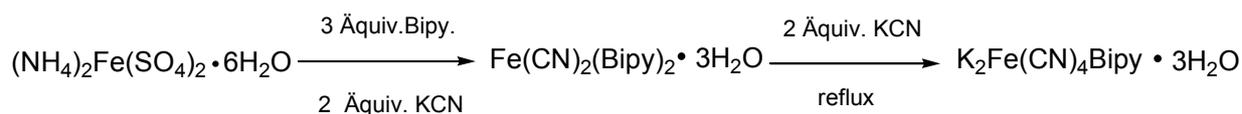
Parallel zur Synthese der Trisbipyridineisen Komplexe entstand die Idee, Bipyridin-Cyano-Komplexe mit langen Alkylketten darzustellen, die nach Beschallung zu Micellen oder Vesikeln aggregieren könnten.



**Abbildung 67: Modellkomplexamphiphil zur Darstellung von "organischem Berliner Blau".**

Als Ligand mit langer Alkylkette sollte das bereits bei den Rutheniumkomplexen bewehrte Dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethyl]malonat verwendet werden. Es ist anzunehmen, dass sich nach Beschallung Vesikel bilden. Durch anschließende Oxidation eines Teils des zweiwertigen Eisens an der Oberfläche sollte es möglich sein, die durch alternierende Fe<sup>II</sup>/CN<sup>-</sup>/Fe<sup>III</sup>-Anordnung entstehende blaue Farbe hervorzurufen. Damit hätte man ein "organisches" Berliner Blau realisiert.

In der Literatur wird die Darstellung von Eisen<sup>II</sup>cyano-Bipyridinkomplexen mit unsubstituierten Bipyridinliganden beschrieben. Ausgehend vom Mohr'schen Salz, Kaliumcyanid und Bipyridin, entsteht im ersten Reaktionsschritt der Dicyano- Dibipyridin-Eisen-Komplex, der dann durch weitere Umsetzung mit Kaliumcyanid in den Kalium-tetracyanomonomobipyridin- Eisen-Komplex übergeht.<sup>lviii</sup>

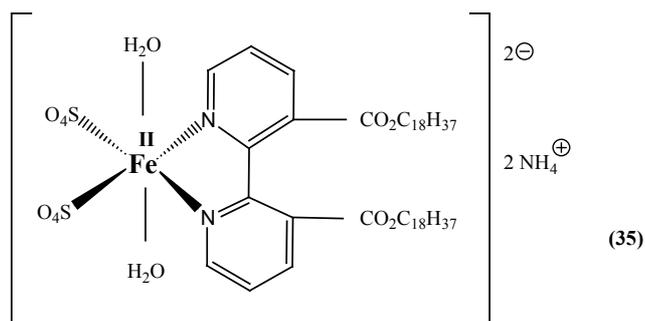


Auch bei dieser Synthese wird analog den Umsetzungen in Kapitel 5.1 erst der rote Trisbipyridinkomplex gebildet. Nach Zugabe von Cyanidionen wird ein Bipyridinligand abspalten, und durch zwei Cyanidionen ersetzt.

Da die Fe<sup>II</sup>-Komplexe kinetisch nicht sehr stabil sind, und ihre Liganden schnell austauschen können die Bipyridine nicht successiv eingeführt werden.

Da für unsere Zwecke ein amphiphiler Komplex dargestellt werden sollte, wurde das unsubstituierte Bipyridin durch das bereits bewährte (siehe: Kapitel 3) Dioctadecyl(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarboxylat) ersetzt. Führt man die Umsetzung analog der Literaturvorschrift durch, zeigt sich, dass durch Umsetzung von Mohr'schem Salz  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit drei Äquivalenten des alkylsubstituierten Bipyridins ein weisser Komplex entsteht, der nach den Ergebnissen der Massenspektrometrie einen Monobipyridinsubstituenten und zwei koordinierte Sulfate enthält. Daran änderten auch Variationen von Temperatur, Reaktionsdauer, Lösungsmittel und Proportionen nichts.

<sup>lviii</sup> Schilt, A.-A., J. Am. chem. Soc. **1960**, 82, 3000



Die variierenden Ergebnisse von Elementaranalysen zeigten aber, dass es sich nicht um eine einheitliche Verbindung handelt, bzw. dass der Ligand in Lösung leicht abgespalten wird.

Auch der erwartete rötliche Trisbipyridin-Eisenkomplex bildete sich nicht. Dies liegt in der durch den Alkylsubstituenten bedingten geringeren Bindungskonstante zum Eisen und der sterischen Hinderung.

Zugabe von vier Äquivalenten Kaliumcyanid oder dem, wegen seiner besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verwendeten Tetrabutylammoniumcyanid, führte nicht zu dem erwünschten Cyanokomplex. Die kinetische Labilität des Komplexes bewirkt, dass die Cyanidliganden aufgrund der höheren Affinität zum Zentralatom  $\text{Fe}^{\text{II}}$  die anderen Liganden umgehend und vollständig substituierten. Es bildete sich spontan nach Zugabe von Kaliumcyanid das Hexacyanoferrat bzw. Berliner Blau.

Die unterschiedliche Polarität der Edukte bedingt auch, dass sich kein Lösungsmittel finden ließ, in dem der aliphatische Ligand und die anorganischen Salze gut löslich waren.

Unter Berücksichtigung weiterer Angaben in der Literatur<sup>lix</sup> wurde folgender Syntheseweg eingeschlagen:



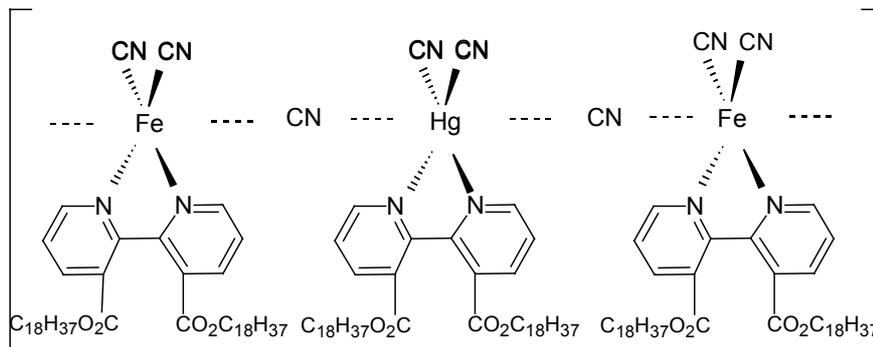
Hier wird umgekehrt zur bereits beschriebenen Vorgehensweise der Cyanokomplex vorgelegt. Das Quecksilberkation dient mit seiner hohen Affinität zum Cyanid als Akzeptor zweier Cyanidanionen und schafft freie Bindungsstellen für das Bipyridin am Eisen.

<sup>lix</sup> Raman, S., Ind. J. Chem., 1980, 907

Mit dem substituierten Bipyridin erhält man ein tiefblaues kristallines Produkt, welches sowohl Eisen wie auch Quecksilber enthält.

Das Massenspektrum suggeriert folgende Verbindung :

MS: m/z        749 Bipy.-R  
                   883 (Bipy.-R + Fe(CN)<sub>3</sub> + H<sup>+</sup>)<sup>+</sup>  
                   1001 (Bipy.-R + Hg(CN)<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>)<sup>+</sup>



**Abbildung 68: Idealisierte Darstellung des Eisen-Quecksilber-Cyano-Bipyridin-Komplexes**

Auch hier war der Bipyridinligand nur sehr schwach gebunden, und kristallisierte teilweise schon beim Umkristallisieren des Komplexes aus.

Die Elementaranalyse der Verbindung zeigte, dass es sich nicht um eine regelmäßig alternierende Anordnung von Hg/Fe der angenommenen Struktur handelt, der Eisenwert war deutlich höher als der Quecksilbergehalt.

|    |              |              |
|----|--------------|--------------|
| Hg | ber. : 7,2 % | gef. : 9,8 % |
| Fe | ber. : 4,0 % | gef. : 9,6 % |
| N  | ber. : 7,0 % | gef. : 4,8 % |
| C  | ber. : 68 %  | gef. : 66 %  |
| H  | ber. : 8,7 % | gef. : 9,7 % |

Eine TEM-Untersuchung von micellaren Strukturen konnte auf Grund der zu erwartenden Kontamination des Elektronenmikroskops durch Quecksilberdämpfe nicht durchgeführt werden.

Die strukturelle Charakterisierung des micellaren Berliner Blaus musste deshalb abgebrochen werden.