

## Summary

### English Version

The synthesis of discrete as well as polymeric metal complexes has received great attention in recent years because of their wide potential applications in chemistry. In chapter 1, various complexes of Pt<sup>II</sup> and Pd<sup>II</sup> with the unsubstituted pyrimidine nucleobase cytosine are discussed, including their characterization by X-ray crystallography. pD dependant <sup>1</sup>H NMR spectra in D<sub>2</sub>O were also recorded to determine relevant pK<sub>a</sub> values. The *head-tail* dimer *cis*-{[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HC-N3,N4)]<sub>2</sub>}(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**8**) contains a truly rare tautomer form (Figure S1) of the cytosine monoanion, stabilized by twofold metal coordination through N3 and N4. While cytosine deprotonates at N1 with a pK<sub>a</sub> ~ 12.15, the cytosine anion present in **8** has lost a proton from the exocyclic amino group, while still maintaining the proton at N1. The cations of complex **8** behave as anion receptors via directional hydrogen bonding of their attached NH<sub>3</sub> ligands. Also, the synthesis of multinuclear metal complexes of various ring sizes with the parent (unsubstituted) pyrimidine nucleobase

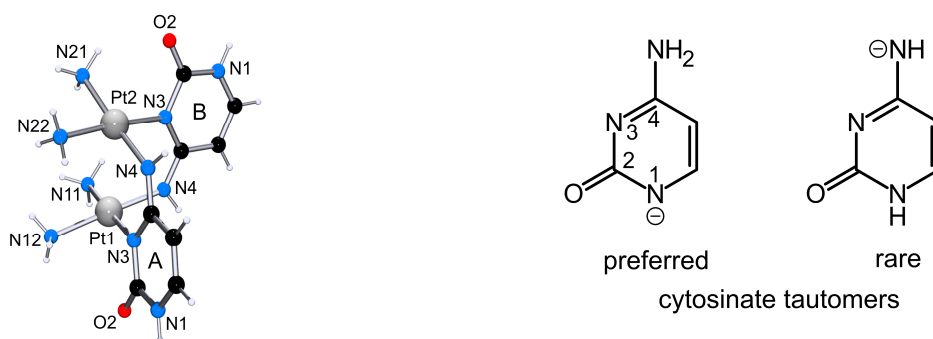


Figure S1: Structure of cation **8** (left) and tautomeric forms for cytosinate monoanion (right).

cytosine is discussed in chapter 1. These cyclic metal complexes are termed metallacalix[n]arenes because of their structural similarity with classic calix[n]arenes. Cytosine, being a low symmetrical ligand (C<sub>s</sub>), can give rise to the formation of random mixtures of cyclic isomers and numerous rotamers when combined with *cis*-a<sub>2</sub>M<sup>II</sup> (a = am(m)ine, a<sub>2</sub> = diamine; M = Pt, Pd) entities. However, when a directed approach is followed, hence kinetically inert preformed building blocks such as *cis*-[Pta<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>C-N3)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (a = NH<sub>3</sub>, **1**; a<sub>2</sub> = en, **2**) and *cis*-[Pta<sub>2</sub>(HC-N1)<sub>2</sub>] (a = NH<sub>3</sub>; **4**) are applied, single linkage isomers can be obtained upon addition of kinetically labile metal entities such as *cis*-a<sub>2</sub>Pd<sup>II</sup> (a<sub>2</sub> = en; 2,2'-bpy). The intramolecular hydrogen bonding between exocyclic O2 and

N(4)H<sub>2</sub> groups of cytosines lock these molecules in 1,3-alternate conformations. For example, reaction of *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HC-N1)<sub>2</sub>] (**4**) with [Pd(2,2'-bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> yielded the cyclic tetramer *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N1-HC-N3)<sub>2</sub>Pd(2,2'-bpy)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·13H<sub>2</sub>O (**9**) (Figure S2), where *cis*-(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>II</sup> is coordinated to N1 sites of two cytosinates and (bpy)Pd<sup>II</sup> bonded to two N3 sites. Complex **9** has a N1,N3•N3,N1•N1,N3•N3,N1• (with • representing

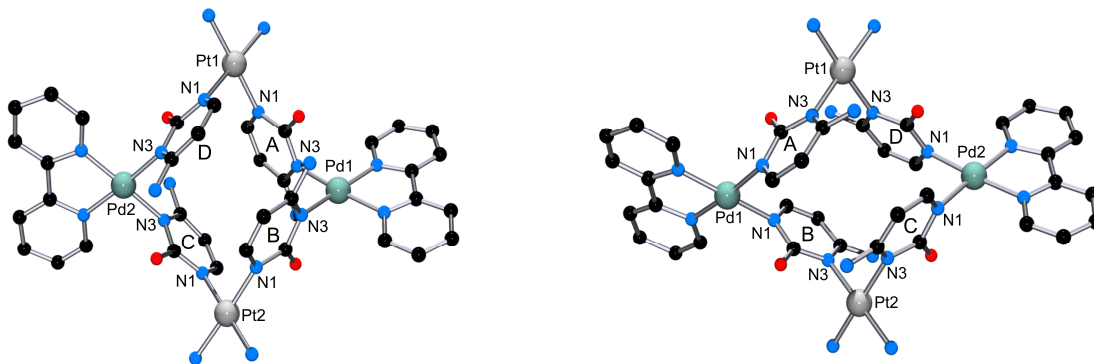


Figure S2: Structure of cation **9** (left) and **12** (right).

the metal entity) connectivity pattern and a 1,3-alternate conformation. It is also possible to obtain metallacalix[4]arenes with two different metal ions as the corner units and also with different am(m)ine ligands attached to the metal ions. The isomer of **9**, with the two kinds of metal entities inverted, *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N3-HC-N1)<sub>2</sub>Pd(2,2'-bpy)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·9H<sub>2</sub>O (**12**) (Figure S2) and an analogue of the latter, [Pt(en)(N3-HC-N1)<sub>2</sub>Pd(2,2'-bpy)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·8.5H<sub>2</sub>O (**13**), have likewise been prepared and characterized. Inversion of *cis*-(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>II</sup> and (bpy)Pd<sup>II</sup> (compounds **9** and **12**) leads to differences in shape and dimensions of the constructs. Differences in electron distributions in the isomers **9** and **12** are also reflected in their <sup>1</sup>H NMR spectra. Reaction of [Pt(en)(H<sub>2</sub>C-N3)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**2**) with

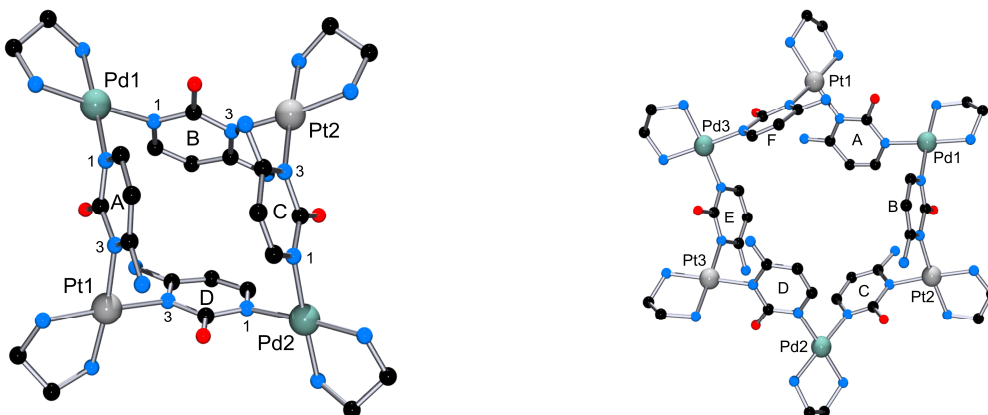


Figure S3: Structure of cations of tetramer **14** (left) and hexamer **15** (right).

[Pd(en)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> produced a mixture containing both a cyclic tetramer  $[\{\text{Pt}(\text{en})(\text{N}3\text{-HC-N}1)_2\text{Pd}(\text{en})\}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$  (**14**) and a cyclic hexamer  $[\{\text{Pt}(\text{en})(\text{N}3\text{-HC-N}1)_2\text{Pd}(\text{en})\}_3](\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (**15**) (Figure S3). Simultaneous formation of cycles of different ring size (**14**, **15**) reflects the well-known phenomenon of supramolecular systems to find a balance between entropically and thermodynamically favorable conditions. The exocyclic O<sub>2</sub> and N(4)H<sub>2</sub> groups of such complexes can be used for further metal coordination to generate octanuclear derivatives with short metal-metal distances. Two octanuclear complexes, **11** and **16** (Figure S4), have been prepared, starting from [Pd(2,2'-bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and cytosine. The differences in topology of the two cations is a result of the differences in mutual spatial dispositions of the exocyclic groups O<sub>2</sub> and N<sub>4</sub> of the cytosine rings, to which the four other (bpy)Pd<sup>II</sup> entities are bonded.

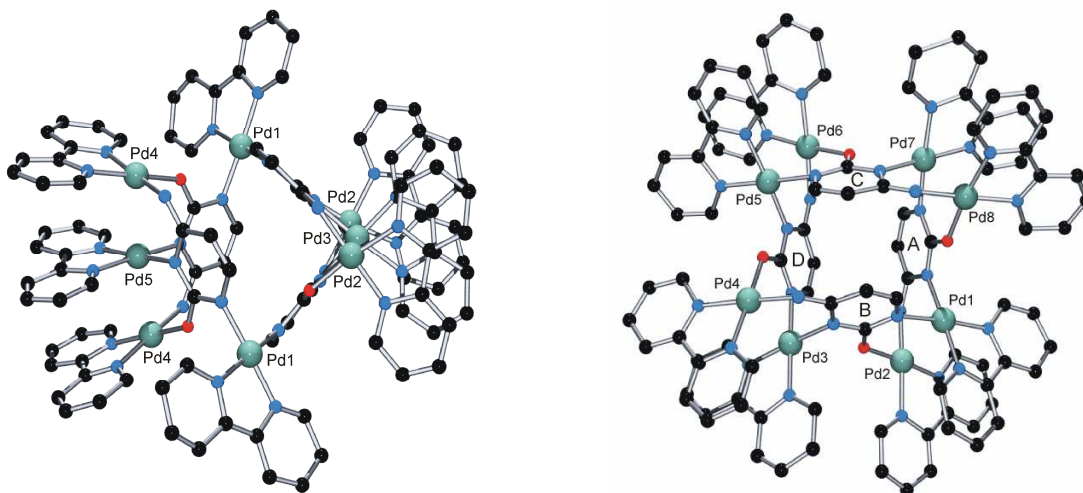


Figure S4: Structure of cations **11** (left) and **16** (right).

In chapter 2, attempts to synthesize metallacalix[n]arenes containing the unsubstituted nucleobase uracil are described. Particularly *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HU-N1)(HU-N3)] (**18**) and *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HU-N1)<sub>2</sub>] (**19**) have been reacted with the *cis*-(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>II</sup> entity. Though the reactions carried out on the <sup>1</sup>H NMR scale showed formation of various new species, attempts to isolate any of these species were unsuccessful. The nature of “platinum pyrimidine blues” derived from unsubstituted pyrimidine bases such as uracil, cytosine is not fully understood because of their very complex behavior. However, the results of this thesis (chapters 1 and 2) provide a deeper understanding of this class of “blues”.

In chapter 3, a series of multinuclear complexes is described, which were prepared through reactions of 1-methyluracil (1-MeUH) based ligands (L1 and L2) with *cis*-a<sub>2</sub>M<sup>II</sup>

entities. This class of metallacycles can be considered hybrids between classical calix[4]arenes and metallacalix[4]arenes because of the presence of both methylene as well as  $cis\text{-}a_2M^{\text{II}}$  entities as bridging units (Figure S5). The exocyclic O2 and O4 sites of uracil can also be used to generate high nuclearity derivatives. Reaction of L1 with  $cis\text{-}[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$  is very interesting because, depending on reaction conditions (concentration, pH of the solution), cyclic metallacycles of different composition have been obtained.

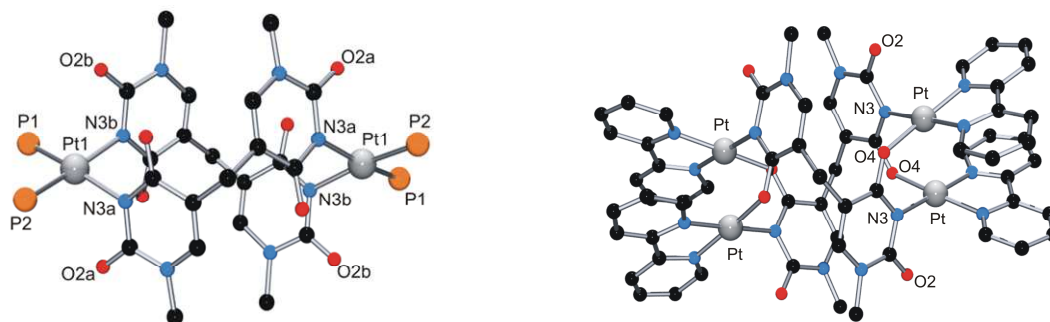
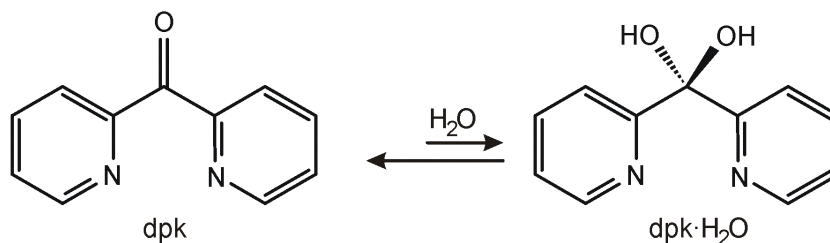


Figure S5: Structures of neutral  $cis\text{-}[Pt(PPh_3)_2(L1'\text{-}N3)]_2\cdot 4H_2O$  (**20**) (left) and cation of  $\{[Pt(2,2'\text{-}bpy)]_2(L1'\text{-}N3,O4)\}_2(NO_3)_4\cdot 8H_2O$  (**21**) (right).

In chapter 4, the well known equilibrium between ketone and geminal diol form has been studied for di-2-pyridyl ketone (dpk) (Scheme S1) and its metal complexes ( $Pt^{\text{II}}$ ,  $Pd^{\text{II}}$ ) by  $^1H$  NMR spectroscopy in  $D_2O$  and  $DMSO\text{-}d_6$ . For the free ligand, the equilibrium constant between the ketone (dpk) and the *gem*-diol (dpk· $H_2O$ ) forms is 0.04. In presence of kinetically labile  $Pd^{\text{II}}$ , the *gem*-diol form is highly favored and in fact the reverse reaction  $Pd(dpk\cdot H_2O) \rightarrow Pd(dpk) + H_2O$  is likewise realized. With  $Pt^{\text{II}}$ , because of its slower kinetics, it is possible to obtain a trinuclear complex  $[Pt_3(\mu\text{-OH})_3(dpk\cdot H_2O)_2(dpk)](NO_3)_3\cdot 4.5H_2O$  (**29**) which contains both dpk as well as dpk· $H_2O$  ligands.



Scheme S1: Conversion of dpk to dpk· $H_2O$ .

In chapters 5 and 6, heterocyclic nitrogen based ligands (3,3'-bpy, 1,4,5,8-tetraazaphenanthrene) have been prepared and their reaction products with transition metal ions and metal entities are reported. Reaction of 3,3'-bpy with  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  yielded the dinuclear complex  $[\text{Hg}(3,3'\text{-bpy})(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**31**) (Figure S6) which represents the smallest possible entity of any cyclic complex. With tetra-azaphenanthrene based ligands (L3, L4), the synthesis of various polymeric metal complexes is described, with a number of compounds characterized by X-ray crystallography. An unusual transmetallation reaction is observed in the reaction of  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{L3})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**34a**) with  $\text{AgNO}_3$ , resulting in the formation of the polymeric complex  $\{[\text{Ag}(\text{L3})]_2\text{Ag}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**36**).

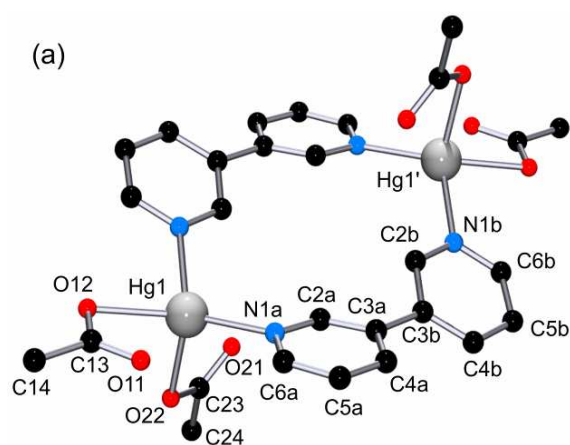


Figure S6: Structure of dinuclear **31**.

## German Version

Der Synthese diskreter und polymerer Metallkomplexe wurde aufgrund ihrer verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit zuteil. Das erste Kapitel der vorliegenden Arbeit zeigt die Synthese und Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse verschiedener Pd<sup>II</sup>- und Pt<sup>II</sup>- Komplexe mit der unsubstituierten Pyrimidin-Nucleobase Cytosin als Ligand. Die Bestimmung von pK<sub>s</sub>-Werten der entsprechenden Verbindungen erfolgte mit pH-abhängiger <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Das Kopf-Schwanz-Dimer *cis*-{[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HC-*N3,N4*)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**8**) zeigt ein seltenes Tautomer des Cytosinato-Monoanions (Abbildung S1), stabilisiert durch zweifache Metallkoordination über die N3- und N4-Position des Cytosinaniums. Während die Deprotonierung der N1-Position am freien Liganden einen pK<sub>s</sub>-Wert von ~ 12.15 aufweist, wird das Anion im vorliegenden Komplex **8** an der exocyclischen Aminogruppe deprotoniert, während die N1-Position weiterhin protoniert vorliegt. Die Kationen der Verbindung **8** agieren als Anionen-Rezeptor über gerichtete Wasserstoffbrückenbindungen der NH<sub>3</sub>-Liganden. Zudem wurde in Kapitel 1 die Synthese

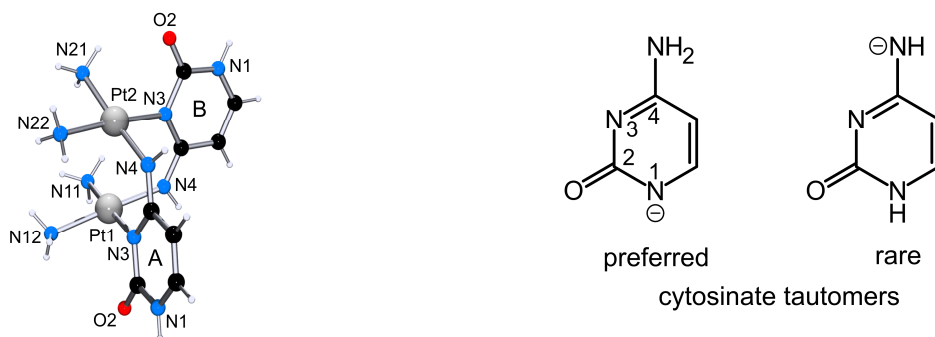


Abbildung S1: Struktur des Kations **8** (links) und der Tautomere des Cytosinato-Monoanions (rechts)

mehrkerniger Metallkomplexe mit Cytosinliganden und variabler Ringgröße vorgestellt. Diese cyclischen Metallkomplexe werden aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu klassischen Calix[n]arenen als Metallcalix[n]arene bezeichnet. Cytosin führt als Ligand niedriger Symmetrie (C<sub>s</sub>) in Kombination mit *cis*-a<sub>2</sub>M<sup>II</sup>-Einheiten (a = Am(m)in, a<sub>2</sub> = Diamin; M = Pt, Pd) zur Bildung von zufälligen Mischungen cyclischer Isomerer und verschiedener Rotamerer. In einem gezielten Ansatz wurden zwei kinetisch inerte Bausteine *cis*-[Pt<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>C-*N3*)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (a = NH<sub>3</sub>, **1**; a<sub>2</sub> = en, **2**) und *cis*-[Pt<sub>2</sub>(HC-*N1*)<sub>2</sub>] (a = NH<sub>3</sub>, **4**) hergestellt. Die Reaktion dieser Grundbausteine mit kinetisch labilen Metalleinheiten des Typs *cis*-a<sub>2</sub>Pd<sup>II</sup> (a<sub>2</sub> = en; 2,2'-bpy) führt zur Bildung cyclischer Metallcalix[n]arene mit einem einzigen Bindungsisomer. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen

den exocyclischen O<sup>2-</sup>- und N(4)H<sub>2</sub>- Gruppen der Cytosinfoliganden fixieren diese in einer 1,3-alternierenden Anordnung. Als Beispiel dient hier die Reaktion von *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HC-N1)<sub>2</sub>] (**4**) mit [Pd(2,2'-bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die zur Bildung des cyclischen Tetramers *cis*-[{Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N1-HC-N3)<sub>2</sub>Pd(2,2'-bpy)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·13H<sub>2</sub>O (**9**) (Abbildung S2) führt, bei dem die (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>II</sup>-Grundeinheit an die N1-Stickstoffatome von Cytosin gebunden ist, während die (bpy)Pd<sup>II</sup>-Einheit mit zwei N3-Positionen verbunden ist. Komplex **9** zeigt die Abfolge N1,N3•N3,N1•N1,N3•N3,N1• (wobei • die Metalleinheit repräsentiert) und die 1,3-

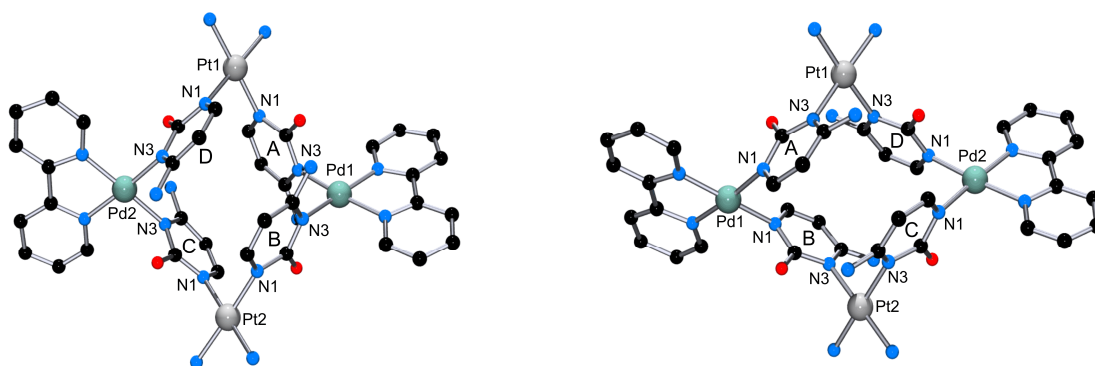


Abbildung S2: Strukturen der Kationen von **9** (links) und **12** (rechts).

alternierende Konformation. Es ist darüber hinaus möglich, Metallcalix[n]arene zu erhalten, mit zwei verschiedenen Metallionen als Ecken und zwei weiteren Am(m)inliganden, die an die Metallionen gebunden sind. Im Isomer von Verbindung **9**, *cis*-[{Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N3-HC-N1)<sub>2</sub>Pd(2,2'-bpy)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·9H<sub>2</sub>O (**12**) (Abbildung S2), sind die beiden Metalleinheiten vertauscht. Weiterhin wurde ein Analogon der Verbindung **12**, [{Pt(en)(N3-HC-N1)<sub>2</sub>Pd(2,2'-bpy)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·8.5H<sub>2</sub>O (**13**) synthetisiert und charakterisiert. Die Inversion

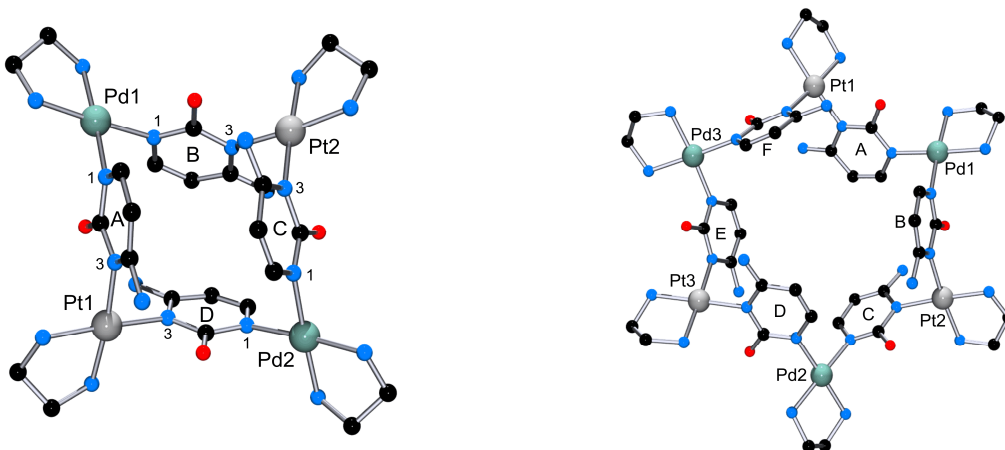


Abbildung S3: Struktur der Kationen des Tetramers **14** (links) und des Hexamers **15** (rechts).

von  $cis\text{-}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}^{\text{II}}$  und  $(\text{bpy})\text{Pd}^{\text{II}}$  (Verbindungen **9** und **12**) führt zu Unterschieden in Form und Größe der Strukturen. Unterschiede in der Elektronenverteilung in den Isomeren **9** und **12** spiegeln sich zudem in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen wider. Bei der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{C-N3})_2]^{2+}$  (**2**) mit  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  bildet sich ein Gemisch des Tetramers  $\{[\text{Pt}(\text{en})(\text{N3-HC-N1})_2\text{Pd}(\text{en})]_2\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$  (**14**) und des Hexamers  $\{[\text{Pt}(\text{en})(\text{N3-HC-N1})_2\text{Pd}(\text{en})]_3\}(\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (**15**) (Abbildung S3). Die gleichzeitige Bildung von Zyklen unterschiedlicher Ringgröße (**14** und **15**) spiegelt das bekannte Verhalten supramolekularer Systeme wider, ein Gleichgewicht zwischen entropisch und thermodynamisch günstigen Zuständen einzustellen. Die exocyclischen O2- und N(4)H<sub>2</sub>-Gruppen solcher Komplexe können des weiteren dazu genutzt werden, oktanucleare Verbindungen zu erhalten, die sich durch kurze Metall-Metall-Abstände auszeichnen. Zwei octanucleare Verbindungen (**11** und **16** in Abbildung S4) wurden erhalten, ausgehend von  $[\text{Pd}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  und Cytosin. Der unterschiedliche Aufbau wird durch die unterschiedliche räumliche Anordnung der exocyclischen O2- und N4-Positionen der Cytosinate verursacht, an die die vier zusätzlichen  $(\text{bpy})\text{Pd}^{\text{II}}$ -Einheiten gebunden sind.

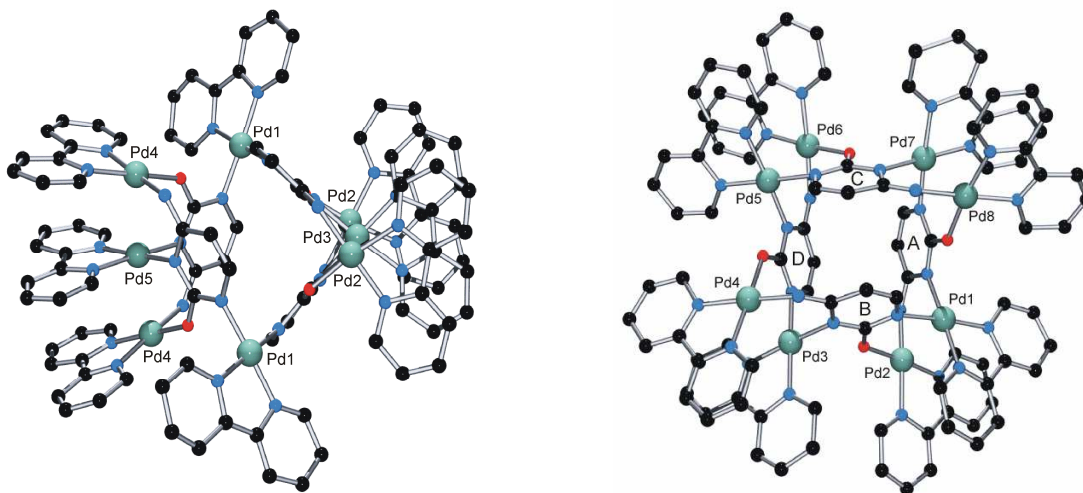


Abbildung S4: Röntgenstruktur der Verbindungen **11** (links) und **16** (rechts)

In Kapitel 2 werden Versuche zur Synthese von Metallacalix[n]arenen mit der unsubstituierten Nucleobase Uracil beschrieben. Insbesondere  $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{HU-N1})(\text{HU-N3})]$  (**18**) und  $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{HU-N1})_2]$  (**19**) wurden mit  $cis\text{-}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}^{\text{II}}$ -Einheiten zur Reaktion gebracht. Obwohl sich im NMR-Maßstab die Bildung neuer Spezies nachweisen ließ, war es bisher nicht möglich, einzelne Verbindungen zu isolieren. Das Wesen von sog. Platin-Blau-Verbindungen ("platinum pyrimidine blues"), die mit unsubstituierten Pyrimidinbasen wie Uracil oder Cytosin erhalten werden, ist aufgrund ihres komplexen

Verhaltens noch immer nicht vollständig geklärt. Letztendlich lässt sich jedoch sagen, dass die Ergebnisse der beiden ersten Kapitel der vorliegenden Arbeit zu einem besseren Verständnis dieser Verbindungsklasse beigetragen haben.

In Kapitel 3 wird eine Reihe von Komplexen, die ausgehend von der Reaktion von 1-Methyluracilbasierten Liganden (L1 and L2) mit  $cis\text{-}a_2M^{\text{II}}$ -Einheiten erhalten wurden, vorgestellt. Diese Klasse von Metallacyclen wird durch ihren Aufbau mit sowohl verbrückenden Methylen- als auch Metalleinheiten als Hybrid zwischen klassischen Calix[4]arenen und Metallacalix[4]arenen angesehen (Abbildung S5). Die exocyclischen O2- und O4-Positionen des Uracils können zudem dazu genutzt werden, mehrkernige Derivate zu erhalten. Die Reaktion eines Liganden L1 mit  $cis\text{-}[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$  ist darüber hinaus von großem Interesse, da durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Konzentration, pH-Wert der Reaktionslösung) cyclische Metallacyclen unterschiedlichen Aufbaus erhalten werden können.

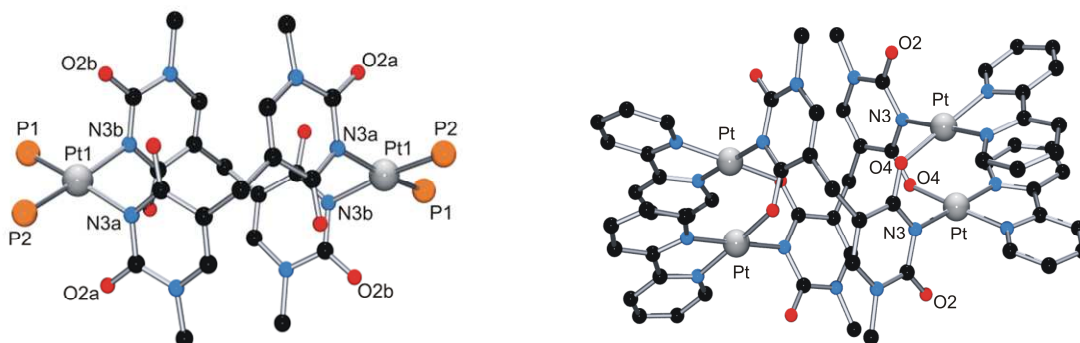
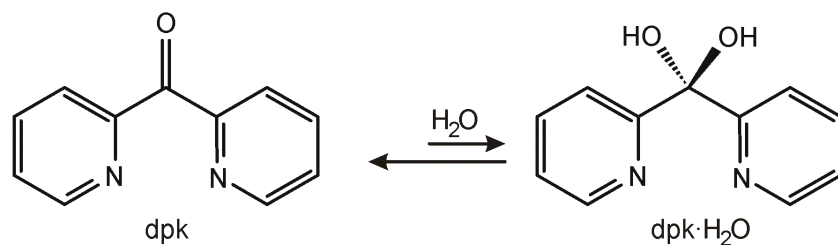


Abbildung S5: Struktur des neutralen  $cis\text{-}[Pt(PPh_3)_2(L1'\text{-}N3)]_2\cdot 4H_2O$  (**20**) (links) und  $\{[Pt(2,2'\text{-}bpy)]_2(L1'\text{-}N3,O4)\}_2(NO_3)_4\cdot 8H_2O$  (**21**) (rechts)

In Kapitel 4 wird das bereits bekannte Gleichgewicht zwischen Keton und geminalem Diol anhand des Di-2-pyridylketons (dpk) (Schema S1) und seiner Metallkomplexe ( $Pt^{\text{II}}$ ,  $Pd^{\text{II}}$ ) *via*  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in  $D_2O$  und  $DMSO-d_6$  untersucht. Für den freien Liganden liegt die Gleichgewichtskonstante für die Umwandlung vom Keton (dpk) zum *gem*-Diol ( $dpk\cdot H_2O$ ) bei einem Wert von 0.04. In Gegenwart von kinetisch labilem  $Pd^{\text{II}}$  ist die Bildung des *gem*-Diols eindeutig bevorzugt, die Rückreaktion nach  $Pd(dpk\cdot H_2O) \rightarrow Pd(dpk) + H_2O$  ist jedoch ebenfalls möglich. Mit  $Pt^{\text{II}}$  ist es aufgrund der langsameren Kinetik möglich, einen cyclischen dreikernigen Komplex  $[Pt_3(\mu\text{-OH})_3(dpk\cdot H_2O)_2(dpk)](NO_3)_3\cdot 4.5H_2O$  (**29**) zu erhalten, der sowohl dpk- als auch  $dpk\cdot H_2O$ -Liganden enthält.



Schema S1: Umwandlung von dpk zu dpk·H<sub>2</sub>O

In Kapitel 5 und 6 werden heterocyclische, stickstoffbasierte Liganden (3,3'-bpy, 1,4,5,8-tetra-Azaphenanthren) und ihre Reaktion mit Übergangsmetallionen und Metalleinheiten diskutiert. Die Reaktion von 3,3'-bpy mit Hg(OAc)<sub>2</sub> führte zu einem zweikernigen Komplex [Hg(3,3'-bpy)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (**31**) (Abbildung S6), der die kleinstmögliche Einheit eines cyclischen Komplexes darstellt. Mit tetra-Azaphenanthren Liganden (L3, L4) ist die Synthese von verschiedenen polymeren Metallkomplexen beschrieben, von denen eine Reihe durch Röntgen-Kristallographie charakterisiert wurde. Eine ungewöhnliche Transmetallierungsreaktion wird bei der Reaktion von [Pd(en)(L3)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**34a**) mit AgNO<sub>3</sub> beobachtet, bei der der polymere Komplex {[Ag(L3)]<sub>2</sub>Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**36**) erhalten wird.

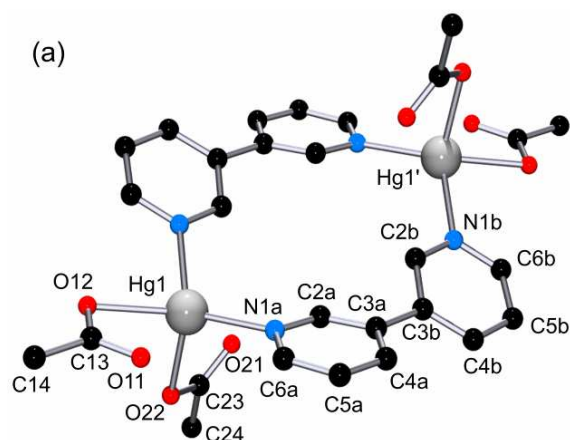


Abbildung S6: Struktur des zweikernigen **31**.