

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit besteht aus drei unterschiedlichen Themenbereichen. Im ersten Teil wurde das Koordinationsverhalten einfacher 1:1-Komplexe von $cis\text{-}a_2\text{Pt}^{\text{II}}$ ($a = \text{NH}_3$ oder $a_2 = \text{bpy}$) mit der Nukleobase 1-Methylcytosin (1-MeC) im Hinblick auf die Ausbildung mehrkerniger Systeme untersucht. Hierbei steht die Studie der Bildung von *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimeren ausgehend von den 1:1-Komplexen durch eine Pd^{II}/Pt^{II}-katalysierte Methode im Mittelpunkt. Der zweite Teil beschäftigte sich mit der Wirt-Gast-Chemie der Pt-Dimere. Dabei wurde die duale Affinität des *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimers **2** ($cis\text{-}ht\text{-}[\{(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC}^- \text{-} N3, N4)\}_2]^{2+}$) gegenüber Kationen und Anionen untersucht. Im dritten Teil wurde das Reaktionsverhalten des 1:2-Komplexes $cis\text{-}[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC}\text{-}N3)_2]^{2+}$ (**13**) gegenüber verschiedenen $cis\text{-}a_2\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplexen studiert.

Im ersten Teil wurden $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC}\text{-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) und $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC}\text{-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) als 1:1-Pt-Komplexe mit 1-Methylcytosin eingesetzt. $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC}\text{-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ("Pt₁") reagiert zur dinuklearen Spezies $cis\text{-}ht\text{-}[\{(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC}^- \text{-} N3, N4)\}_2]^{2+}$ ("Pt₂"), in der die beiden Nukleobasen in einer *Kopf-Schwanz*-Anordnung vorliegen.

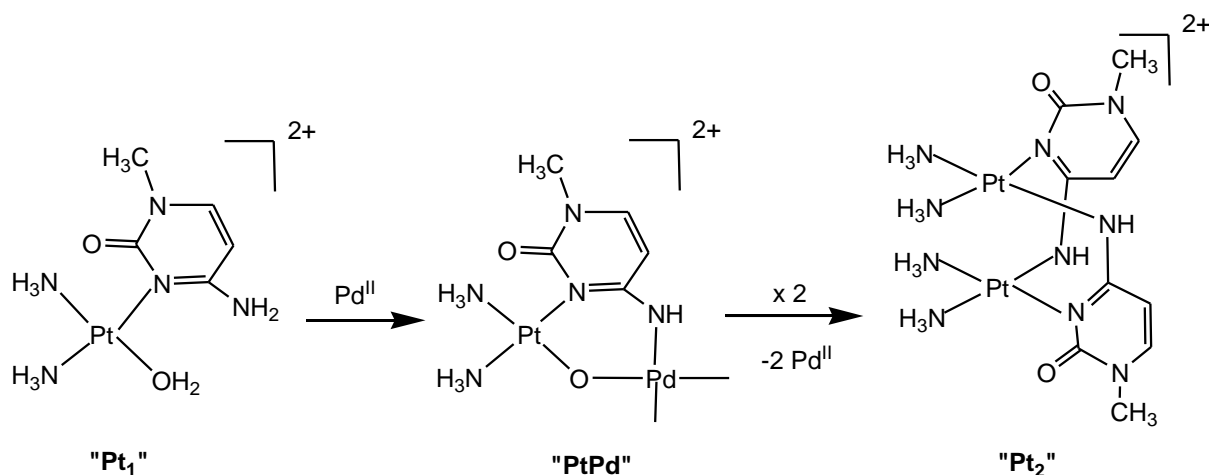


Abb. 93: Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von **2** aus einer "PtPd"-Vorstufe.

Die Ausbildung der dinuklearen Spezies ("Pt₂") wird durch $a_2\text{Pd}^{2+}$ ($a_2 = \text{en}, \text{tmeda}$) katalysiert, wobei eine heteronukleare "PtPd"-Spezies als Intermediat leicht gebildet wird (Abb. 93). Diese "PtPd"-Spezies ist in Lösung instabil und reagiert weiter zur dinuklearen Spezies ("Pt₂"). DFT-Berechnungen an der "PtPd"-Verbindung zeigen, dass die Pt^{II}- und die Pd^{II}-Einheit über eine NH-Brücke und eine OH-Brücke in der "PtPd"-Verbindung gebunden sind. Überraschenderweise ist die deprotonierte Aminogruppe N4 in dieser Verbindung sp³-

hybridisiert. Diese Besonderheit kann als möglicher Mechanismus der Bildung der dinuklearen Spezies ("Pt₂") aus der "PtPd"-Vorstufe gefolgert werden: Pd²⁺ kommt die Aufgabe zu, die sp²-hybridisierte NH₂-Gruppe des 1-MeC in eine sp³-hybridisierte NH⁻ Gruppe umzuwandeln, die dann die eigentliche Dimerisierung unter Abspaltung von Pd²⁺ einget. Durch die Zugabe von Ag⁺-Ionen wird das "PtPd"-Intermediat in Lösung stabilisiert. Auf diese Weise konnte die "PtPdAg₂"-Spezies (**3**) als ein Disilber-Addukt der "PtPd"-Verbindung isoliert werden (Abb. 94). Die Röntgenstrukturanalyse von "PtPdAg₂" steht im Einklang mit den DFT-Berechnungen der "PtPd"-Verbindung und bestätigt die sp³-Hybridisierung an N4. Der katalytische Effekt des Pd^{II}-Komplexes konnte in wässriger Lösung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

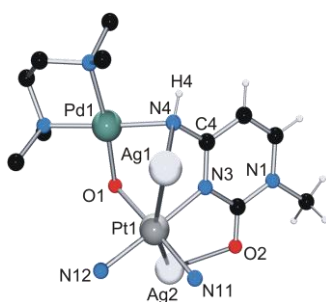


Abb.94: Das Kation aus der Festkörper-Struktur von "PtPdAg₂" (**3**).

Neben Pd^{II}-Komplexen kann auch *cis*-(NH₃)₂Pt^{II} als Katalysator bei der Darstellung der dinuklearen Spezies ("Pt₂") wirken, wobei eine "PtPt"-Verbindung als Intermediat gebildet wird. Diese "PtPt"-Verbindung hat eine Struktur analog zur entsprechenden "PtPd"-Verbindung. Die Bildung dieser "PtPt"-Verbindung erfolgt langsamer als die der "PtPd"-Verbindung, was mit der Reaktionsträgheit von Pt^{II} gegenüber Pd^{II} erklärt werden kann. Durch die Zugabe von Ag⁺-Ionen zur "PtPt"-Verbindung entsteht ein Koordinationspolymer **5** ("Pt₄Ag₂"). Statt der μ-OH-Brücke in der "PtPt"-Verbindung ist eine μ-NH₂-Brücke in der Röntgenstrukturanalyse von **5** zu erkennen. In diesem Fall führt die Zugabe von Ag⁺ zu einer Umlagerung der μ-OH-Brücke zur μ-NH₂-Brücke.

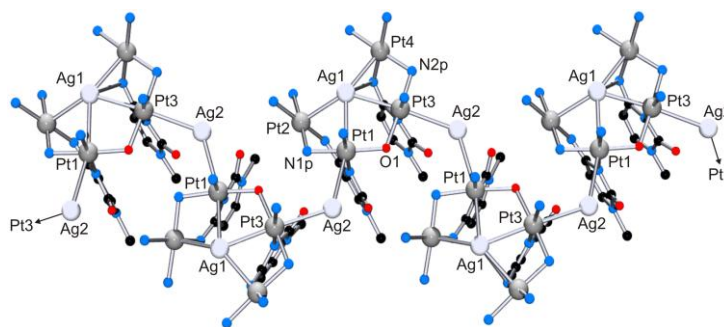


Abb. 95: Struktur des Kations von "Pt₄Ag₂" (**5**).

Interessanterweise binden Ag^+ -Ionen das Dimerisierungsprodukt (" Pt_2 ") unter Ausbildung eines helixförmigen supramolekularen Koordinationspolymers **4** (" Pt_2Ag ") mit kurzen intermetallischen Abständen.

Als zweite Ausgangssubstanz wurde *cis*- $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) verwendet. Dieser Komplex entspricht dem ersten Ausgangsstoff **1**, jedoch sind hier die beiden NH_3 -Liganden in " Pt_1 " durch 2,2'-Bipyridin ausgetauscht worden. Die Verbindung $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC})\text{Cl}]\text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**6**) konnte erfolgreich synthetisiert und durch eine Röntgenstrukturanalyse sowie ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Aquaspezies von **6** wurde mit $[\text{a}_2\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ($\text{a}_2 = \text{en}, \text{tmeda}, \text{bpy}$) umgesetzt. In allen drei Fällen erfolgt keine Bildung der dinuklearen Spezies " Pt_2 ". Stattdessen wurden unterschiedliche heteronukleare Derivate in Abhängigkeit der a_2 -Liganden dargestellt. Außerdem werden die Bindungsmuster der gebildeten heteronuklearen Derivate durch die stabilisierende Stapelung der bpy-Liganden beeinflusst.

Die Reaktion mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ führt zu einer " PtPd "-Verbindung (**8**) (Abb. 96). Der bpy-Ligand verhindert, möglicherweise aufgrund seiner großen sterischen Anforderung, die Umwandlung der " PtPd "-Verbindung zur dinuklearen Spezies (" Pt_2 "). Mit Hilfe des Ligandenaustausches an Pt konnte das " PtPd "-Intermediat aus der Lösung erstmals isoliert werden. Die Struktur der " PtPd "-Verbindung wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Daneben bildet sich zusätzlich das Nebenprodukt **9** (" Pt_2Pd ") (Abb. 96). Mittels der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse wurde beobachtet, dass sich durch Erhitzen der Lösung das Verhältnis zu Gunsten des Nebenprodukts **9** verschiebt. Das Erhitzen verursacht also eine Abspaltung des en-Liganden, und dadurch erfolgt eine Dimerisierung des Hauptprodukts **8** zum Nebenprodukt **9**. In **9** sind die beiden bpy-Liganden so angeordnet, dass π - π -Stapelwechselwirkungen möglich sind.

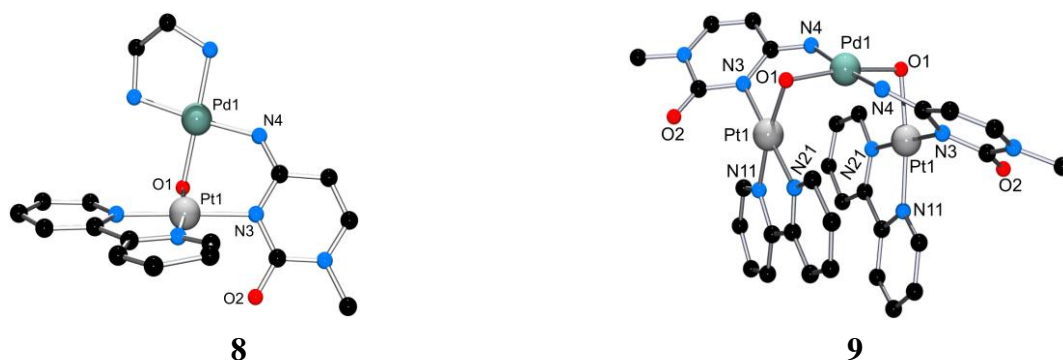


Abb. 96: Strukturen des Kations von " PtPd " (**8**) und des Kations von " Pt_2Pd " (**9**).

Offensichtlich findet aufgrund der sterischen Hinderung durch den tmeda-Liganden keine Reaktion mit $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ statt.

Eine Umsetzung mit $(\text{bpy})\text{Pd}^{\text{II}}$ führt zu einem trinuklearen "PtPdPt"-Komplex und einem "PdPtPd"-Komplex. Ag^+ -Ionen konnten an beiden Produkten koordiniert und die resultierenden Verbindungen **10** und **11** isoliert werden (Abb. 97). Ausgeprägte π - π -Stapelwechselwirkungen über die bpy-Liganden wurden mittels röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen im Festkörper von **10** und **11** beobachtet.

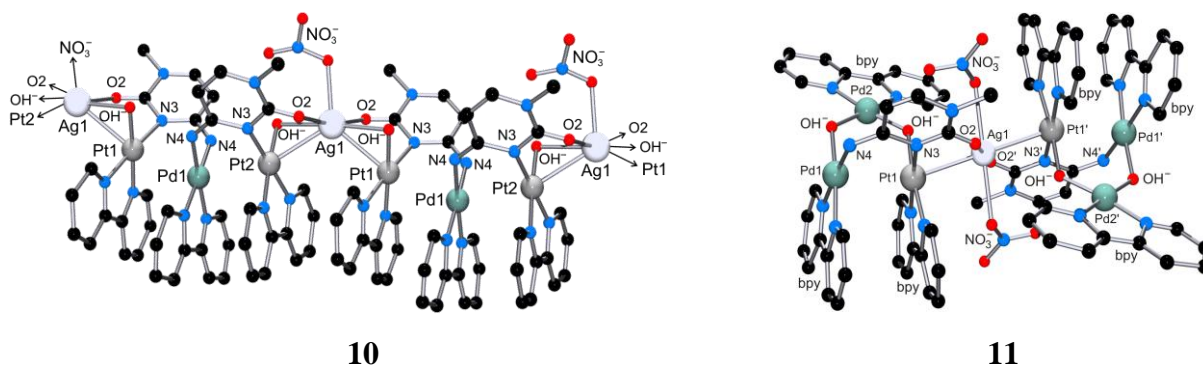


Abb. 97: Strukturen des Kations von **10** und des Kations von **11**.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die dinukleare Spezies *cis-ht*- $\{[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{1-MeC}^-\text{-N3,N4})]\}_2^{2+}$ ("Pt₂") als ein Beispiel für das Studium einer Gast-Wirt-Chemie beschrieben. Neben seiner Affinität zu Ag^+ zeigt "Pt₂" auch eine ausgeprägte Eigenschaft, Anionen zu binden (Abb. 98).

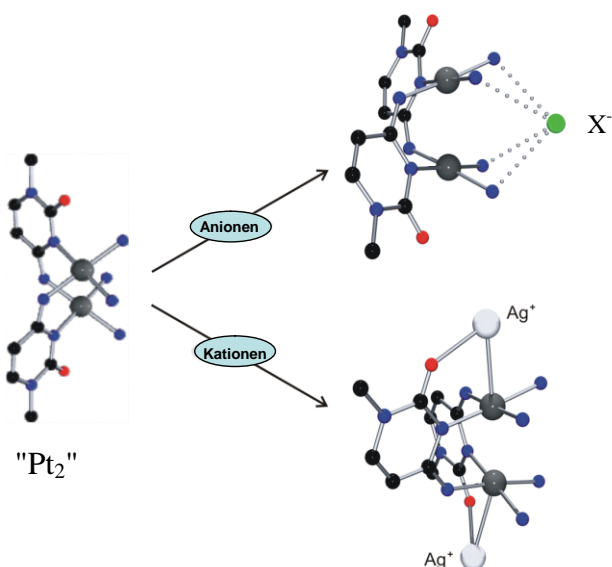


Abb. 98: Die duale Affinität des kationischen Komplexes **2** gegenüber Anionen und Kationen.

Durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Titrations im aprotischen Lösungsmittel DMSO-d_6 mit Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} konnte festgestellt werden, dass die Resonanzen der Ammin-Liganden in " Pt_2 " eine Tieffeldverschiebung erfahren. Die Beobachtung spiegelt wider, dass die Ammin-Liganden an der Bindung der Anionen beteiligt sind. Die Stöchiometrie zwischen " Pt_2 " und Cl^- bzw. Br^- , die mit Hilfe von Job-Plot-Kurven ermittelt werden konnte, ist 1:1. Daneben wurde durch die ermittelten Assoziationskonstanten festgestellt, dass die Affinität für Cl^- größer als für Br^- ist. Dieses Ergebnis könnte mit der Größe der Anionenradien zusammenhängen. Nicht nur in der Lösung, sondern auch im Festkörper konnte die Affinität zwischen " Pt_2 " und den Anionen Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} erkannt werden. Die Röntgenstrukturanalyse für die " Pt_2 "-Kristalle im Fall von Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} (**2b**, **2c**, **2d**) zeigt, dass die Anionenbindung durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Ammin-Liganden und den Anionen erfolgt.

Im dritten Teil der Arbeit stand der 1:2 Pt-Komplex mit 1-MeC ($[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})_2](\text{NO}_3)_2$ (**13**)) im Mittelpunkt. Das Verhalten von **13** in Lösung weist einige interessante Aspekte auf. In Lösung sind zwei Konformere (*Kopf-Kopf* und *Kopf-Schwanz*) mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen zu erkennen. Zwar wird die *Kopf-Schwanz*-Anordnung in Lösung bevorzugt, aber die *Kopf-Schwanz*-Anordnung geht zum kleinen Teil durch Rotation eines 1-Methylcytosinliganden in eine *Kopf-Kopf*-Anordnung über.

Verbindung **13** bietet weitere Koordinationsstellen für Metallionen an. In dieser Arbeit wurde diese Verbindung **13** mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[(\text{bpy})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ umgesetzt. Durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen wurde festgestellt, dass in allen drei Fällen im Verlauf der Reaktionen unterschiedliche Bindungsmuster auftreten. Dabei stechen drei Bindungsmuster besonders heraus (Abb. 99). Die Reaktionsgeschwindigkeit und die thermodynamische Stabilität der drei Bindungsmuster werden durch a_2 -Liganden unterschiedlich beeinflusst:

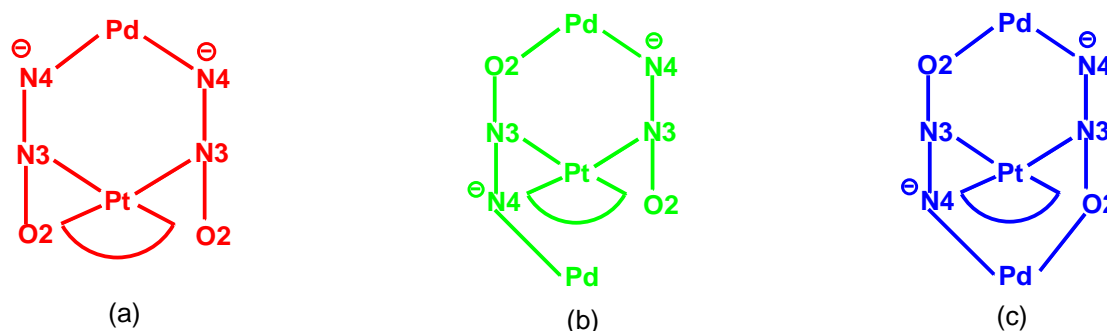


Abb. 99: Bindungsmuster bei der Reaktion von $[\text{Pt}(\text{bpy})(1\text{-MeC})_2](\text{NO}_3)_2$ (**13**) mit $a_2\text{Pd}^{2+}$.

Bei der Reaktion mit (en)Pd^{II} werden die Bindungsmuster (a) in Lösung bevorzugt. Das Produkt **14** mit dem Bindungsmuster (a) wurde als Endprodukt isoliert. Die Produkte mit Bindungsmuster (b) und (c) treten in Lösung nur kurz auf, dann gehen sie in das Produkt **14** über. Obwohl eine *Kopf-Schwanz*-Anordnung bei dem Ausgangsstoff [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**) bevorzugt ist, wird eine *Kopf-Kopf*-Anordnung der 1-MeC-Liganden durch die Röntgenstrukturanalyse des Produkts **14** gefunden (Abb.100). Ag⁺-Ionen binden an das Produkt **14** unter Ausbildung der fünfkernigen "PdPtAgPtPd"-Spezies **15**.

Bei der Reaktion mit (tmeda)Pd^{II} wird das Bindungsmuster (b) und (c) in Lösung bevorzugt. Das Produkt **16** mit dem Bindungsmuster (b) (Abb.100) und das Produkt **17** mit dem Bindungsmuster (c) wurden als Endprodukte isoliert. Nach ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde festgehalten, dass das Bindungsmuster (b) nach Lösen der Kristalle **16** in Lösung langsam zum Bindungsmuster (c) umgewandelt wird. Dies lässt vermuten, dass das Bindungsmuster (b) die Vorstufe des Bindungsmusters (c) ist.

Bei der Reaktion mit (bpy)Pd^{II} wird das Bindungsmuster (c) in Lösung bevorzugt. Das Produkt **18** mit dem Bindungsmuster (c) wurde als Endprodukte isoliert (Abb. 100).

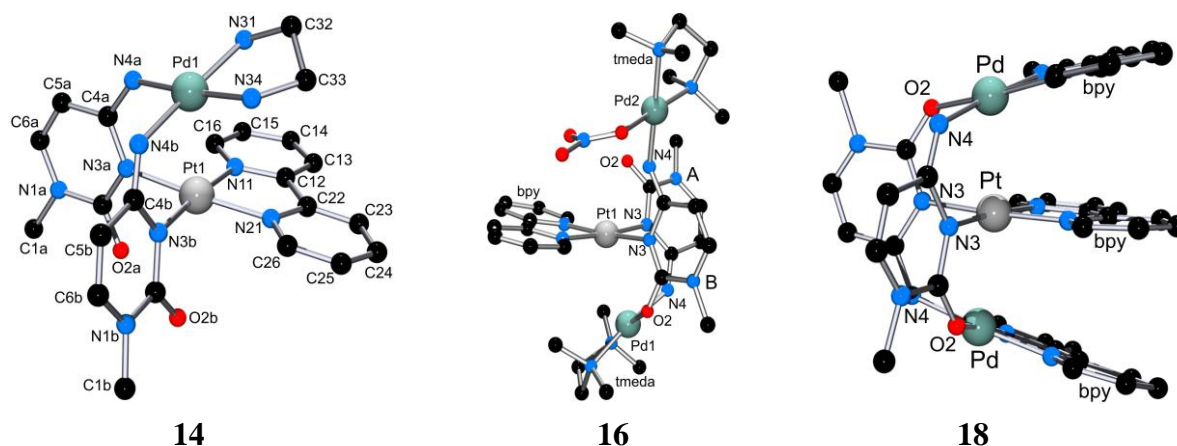


Abb. 100: Strukturen der Kationen von **14**, **16** und **18**.

Interessanterweise wurden unterschiedliche π - π -Stapelwechselwirkungen über bpy-Liganden in den unterschiedlichen Produkten gefunden. Bei Produkt **14** bilden sich die π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen zwei übereinander liegenden Kationen aus. Es gibt bei Produkt **16** keine π - π -Stapelwechselwirkungen. Bei Produkt **18** zeigen die bpy-Liganden untereinander π - π Stapel-Wechselwirkungen; sowohl innerhalb eines Kations, als auch zwischen den einzelnen Kationen, sodass sich in der Kristallpackung ein Polymer durch π - π -Stapel-Wechselwirkungen bildet.